

Ueber Antimon-Wasserstoffgas und die davon abhängige Unsicherheit des von James Marsh entdeckten Verfahrens zur Entdeckung des Arseniks;

von  
**C. H. Pfaff,**  
 in Kiel.

---

Herr Professor Pfaff in Kiel hat hierüber in *Poggendorff's Annalen*, B. XLII. S. 359, eine Abhandlung bekannt gemacht, wovon wir Nachstehendes ausheben, indem wir, in Bezug auf diesen Gegenstand, auf die vorstehende Abhandlung von Dulk, und auf die in den vorhergehenden Heften angeführten Abhandlungen über denselben Gegenstand und namentlich auf die bereits von Lewis Thompson bekannt gemachte Entdeckung des Antimon-Wasserstoffgases verweisen, welche letztere Pfaff noch nicht bekannt seyn musste.

Pfaff wollte einen nach der Schleswig-Holsteinischen Pharmacopöe bereiteten Brechweinstein auf einen etwaigen Hinterhalt von Arsenik prüfen, und zwar nach dem Verfahren von Marsh für die Arsenikausmittlung, und fand nun durchaus dasselbe Verhalten der Brechweinsteinlösung, die nach der Darstellung eigentlich keinen Arsenik enthalten konnte, wie bei einer Arsenikauflösung. Aus Chlorspiessglanz bereitetes Algarothpulver verhielt sich eben so wie der Brechweinstein. Dieses Verhalten führte Pfaff auf die Vermuthung, dass es ein dem Arsenikwasserstoffgase ganz ähnliches Antimon-Wasserstoffgas geben müsse, was auch direkte Versuche bestätigten.

*Antimon-Wasserstoffgas.*

Man erhält es am leichtesten und reinsten, wenn man in einem Gas-Entbindungsapparate zu verdünnter Schwefel-

säure eine Auflösung von *Brechweinstein* oder auch reines Antimonoxyd bringt, und dann einen Streifen von gewalztem Zink, an den Kork der Entbindungsröhre befestigt, hineinbringt oder auch nur hineinwirft. Ist die Gasentbindung nicht stürmisch, so bleibt die Gasentbindungsröhre in ihrer ganzen Ausdehnung ganz ungetrübt, nichts setzt sich in derselben ab, und an mechanisch fortgerissenen Tröpfchen der Auflösung ist nicht zu denken. Das übergehende Antimon-Wasserstoffgas ist so klar und farblos wie reines Wasserstoffgas. Dasselbe nähert sich in vielen Eigenschaften dem Arsenik-Wasserstoffgase.

1) Eine erste merkwürdige Eigenschaft desselben, worin es ganz mit dem Arsenik-Wasserstoffgase (und auch dem ölerzeugenden Gase) übereinkommt, ist, dass es durch Glühhitze in seine Bestandtheile zersetzt wird, und sich dann das Antimon an kalte Stellen als metallischer Anflug mit seinem eigenthümlichen Glanze absetzt. Wird die Flamme des durch eine horizontale Glasröhre gehenden Wasserstoffgases, noch ehe diese durch eine Weingeistlampe glühend gemacht wird, an eine Porcellanscheibe hingeleitet, so ist der schwarze runde Fleck, der an jeder davon getroffenen Stelle entsteht, ohne metallischen Glanz mit einem mehr hellgrünen Ringe umgeben, dagegen zeigen die Flecken den schönsten metallischen Glanz, wenn die Glasröhre, während die vorn brennende Flamme gegen die Porcellanscheibe stösst, zugleich einige Zolle davon durch eine Weingeistflamme glühend gemacht wird, wobei sich zugleich in der Röhre der metallische Anflug absetzt. Beim Arsenik-Wasserstoffgase zeigen sich die Flecken auch dann metallischglänzend, wenn die Glasröhre nicht glühend gemacht wird. Doch ist diese Verschiedenheit nicht charakteristisch genug, da bei verändertem Verhältnisse des Arsens die Flecken auch wohl nur schwarz, ohne allen metallischen Glanz erscheinen.

2) Das Antimon-Wasserstoffgas hat keinen von demjenigen des gewöhnlichen Wasserstoffgases, das durch Zink mit Schwefelsäure bereitet wird, merklich abweichenden Geruch. Etwas *Knoblauchartiges* konnte ich durchaus darin nicht entdecken. Auch die Flamme desselben zeigte keinen auffallenden Geruch.

3) Die Flamme des Antimon-Wasserstoffgases ist von intensiv weissem etwas gelblichem Lichte.

4) Wird das Antimon-Wasserstoffgas über wohl ausgekochtem destillirten Wasser aufgefangen, und in Flaschen, die einen Theil des letzteren enthalten, aufbewahrt, so zersetzt es sich allmählig, gerade so wie das Arsenik-Wasserstoffgas, es scheidet sich immer mehr Antimon aus, wodurch das Wasser schwarz gefärbt wird. Die Entfärbung des dunkeln Wassers durch Königswasser, und der Kermes-Niederschlag aus dieser Auflösung durch Hydrothion-Ammoniak zeigt das Daseyn des Antimons auf das Bestimmteste an. Je mehr das Antimon-Wasserstoffgas mit gewöhnlichem Wasserstoffgase gemengt ist, um so länger dauert es, ehe die Färbung des Wassers auffallend wird, die dann auch wohl nur bräunlich-gelb erscheint.

5) Auf eine Auflösung von Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) wirkt das Antimon-Wasserstoffgas sehr ähnlich wie das Arsenik-Wasserstoffgas. An der unteren Oeffnung der Gasenbindungsrohre bemerkt man bald ein schwarzes Häutchen, das aber in dem reichlichen weissen Niederschlage verschwindet. Dieser Niederschlag zeigte sich bei der Analyse als ein Gemenge von Antimonoxyd und Calomel.

6) Eine Auflösung von salpetersaurem Silber wird durch Antimon-Wasserstoffgas reichlich schwarz getrübt und gefällt.

7) *Schwefelsaure Kupferauflösung*, durch welche das Antimon-Wasserstoffgas geleitet wurde, wurde nicht zersetzt. Diess war nicht anders zu erwarten, da bekanntlich

das Antimon nicht das Kupfer, sondern umgekehrt, das Kupfer das Antimon aus seinen Auflösungen niederschlägt.

8) Chlor zu dem Antimon-Wasserstoffgase durch eine Schicht Wasser, über welche sich dasselbe in einer Flasche befand, geleitet, brachte zu meiner Verwunderung keine merkliche Reaction damit hervor. Das Wasser färbte sich bloss nach einiger Zeit (als das Gemenge unter einem schwarzen Mantel ruhig hingestellt war) etwas gelb.

Die Empfindlichkeit der Methode von James Marsh für das Antimon geht so weit wie für das Arsenik.

Es wurde nun *ein halber Gran Brechweinstein* in fünf Quentchen Wasser aufgelöst, und ein Quentchen verdünnter Schwefelsäure hinzugesetzt, wodurch die Flüssigkeit etwas opalisirend wurde. Es wurden nun einige Stückchen gewalzten Zinks hineingeworfen, und, wie oben, eine horizontale Gasentbindungsröhre aufgesetzt. Wurde das Gas entzündet und die Flamme gegen eine Porcellanfläche geleitet, so zeigten sich sogleich die bestimmten schwarzen, mit einem silbergrauen Ringe eingefassten Flecken. Wurde nun die Röhre einige Zolle von der Spitze durch eine Weingeistflamme glühend gemacht, so legte sich an die obere Fläche der Glasröhre, auf beiden Seiten der geglühten Stelle, der schöne metallischglänzende Anflug ab, die schwarzen Flecken der Flamme an der Porcellanscheibe blieben aber dann aus; wurde die Weingeistflamme entfernt, so erschienen sogleich wieder die schwarzen Flecken. Selbst  $\frac{1}{8}$  Gran Brechweinstein konnte auf diese Weise noch entdeckt werden. Dass hiebei an mechanisch fortgerissene kleinste Theilchen der Auflösung nicht zu denken sey, bedarf wohl nach allem Bisherigen keine *weitere Auseinandersetzung*, wird aber auch schon dadurch hinlänglich widerlegt, dass wenn man in das Gasentbindungsgefäß eine Auflösung von Eisenchlorür, schwefelsaurem Eisen, essigsäurem Blei, schwefelsaurem Kupfer u. s. w. bringt, sich

von allen obigen Erscheinungen *Nichts* zeigt. Wie zweideutig in manchen Fällen das von James Marsh angegebene Verfahren, eine kleine Quantität Arsenik zu entdecken, durch das so ganz ähnliche Verhalten des Antimon - Wasserstoffgases wird, leuchtet von selbst ein. Namentlich wird es auf diese Art ganz unmöglich, die Verunreinigung des Spiessglanzes, des Schwefelspiessglanzes, des Brechweinsteins und anderer Spiessglanzpräparate auszumitteln \*). Hr. Liebig sagt zwar, man habe in Rücksicht auf die beiden ersteren nichts nöthig, als dieselben durch Salpetersäure zu oxydiren, aus der salpetersauren Flüssigkeit durch Erhitzen mit Salzsäure alle salpetrige Säure zu verjagen, und dann die Flüssigkeit in einen Apparat von J. Marsh zu bringen, wo das Resultat nicht zweifelhaft bleiben werde. Ich behandelte auf diese Weise ein nach J. Liebig's Methode, durch dreimaliges Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefelantimon, vollkommen gereinigtes Spiessglanzmetall, erhielt aber die schwarzen Flecken gerade so, wie wenn die Salpetersäure Arsenik aufgelöst hätte. *Sie hingen aber lediglich* von dem in der Salpetersäure aufgelösten reinen Spiessglanz ab. Wir sind also abermals gezwungen, in allen Fällen, wo Spiessglanz auf Arsenik zu prüfen ist, die alten Methoden zu Hülfe zu nehmen, und etwa auch unseren Geruchssinn, der aber nie sicher leiten kann.

- Resultate.* 1) Es giebt eine wahre chemische gasförmige Verbindung zwischen Antimon und Wasserstoff, ein wahres *Antimon-Wasserstoffgas*.
- 2) Dasselbe kommt in den meisten seiner Eigenschaften mit dem Arsenik - Wasserstoffgase überein.
- 3) Wo Antimon zugleich mit Arsenik vorkommt, ist es unmöglich nach dem von James Marsh angegebenen

---

\*) Also ist auch Serullas's frühere Angabe, dass alles Antimon arsenikhaltig sey, unrichtig. P.

Verfahren das Arsenik mit Sicherheit auszumitteln, da das Antimonwasserstoffgas ganz ähnliche Erscheinungen wie das Arsenik-Wasserstoffgas zeigt.

---

## Bemerkung über die Methoden von Marsh und Simon zur Ausmittlung des Arseniks;

von  
*Berzelius.*

---

Marsh lässt in seinen Versuchen das Arsenikwasserstoffgas durch eine feine Oeffnung ausströmen, zündet es an, und hält entweder eine Glastafel über die Flamme, welche sich dann mit metallischem Arsenik beschlägt, oder leitet die Flamme in eine an beiden Enden offene Glasröhre, worin sich dann sowohl metallisches Arsenik als arsenige Säure absetzt.

Hiebei hat Marsh eine Eigenschaft des Gases übersehen, welche mit weit grösserer Sicherheit benutzt werden kann, nämlich die in der Hitze das Arsenik abzusetzen. Man braucht es nur durch eine Röhre zu leiten, die an einer Seite glühend gemacht ist; das Arsenikwasserstoffgas zerfällt dann in Arsenik, welches sich etwas weiterhin auf einer kalten Stelle des Glases niederschlägt, und in Wasserstoffgas, das rein davon geht. Wenn man zur grösseren Sicherheit eine kleine gewogene Menge von mit Wasserstoff reducirtem Kupfer in die Röhre auf die glühende Stelle legt, so erhält man weisses Arsenikkupfer, und kann so das Arsenik, welches dem Wasserstoffgase folgte, mit der äussersten Genauigkeit wägen:

Ich löste ein Milligramm weissen Arsenik in ein wenig verdünnter Schwefelsäure auf, verdünnte die Lösung noch bis zum Volum von sechs Unzen Wasser (setzte Zink hinzu) und leitete das erhaltene Wasserstoffgas über ein bisschen gewogenes, zuvor mit Wasserstoffgas reducirtes, und