

# ANNALEN

## DER

# CHEMIE UND PHARMACIE.

---

CVI. Bandes erstes Heft.

---

### Unterscheidung und Trennung des Arseniks vom Antimon und Zinn; von *R. Bunsen*.

---

#### 1. *Qualitative Bestimmungen.*

Die drei Oxydationsstufen des Antimons können am leichtesten und sichersten durch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure und salpetersaures Silberoxydammoniak unterschieden werden. Antimonsäure und antimonsaures Antimonoxyd lösen sich, selbst wenn sie vorher stark erhitzt waren, nach Zusatz von etwas Jodkalium bei gelindem Erwärmen in Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe unter Ausscheidung von Jod, das im überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt; Antimonoxyd dagegen wird von der Säure ohne Ausscheidung von Jod zu einer hellgelben Flüssigkeit aufgenommen. Da nur das dem Antimonoxyd ( $\text{SbO}_3$ ), nicht aber das der Antimonsäure ( $\text{SbO}_5$ ) entsprechende Superjodid existirt, so entsteht im ersteren Falle  $\text{SbJ}_3$  und  $\text{J}_2$ , im letzteren nur  $\text{SbJ}_3$ . Ist die Menge der gelösten Antimonsäure nicht zu gering, so zeigen sich bei dem Kochen der Flüssigkeit violette Dämpfe. Aber selbst wenn die nachzuweisende Menge derselben nicht mehr als einige Hundertel eines Millegramms beträgt, so

reicht es hin, die etwas verdünnte Lösung mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu schütteln, um in diesem die veilchenblaue oder amethystrothe Jodfärbung hervorzubringen. Es versteht sich von selbst, daß bei diesen Versuchen nur chlorfreie Salzsäure und kein Jodkalium benutzt werden darf, welches Spuren von jodsaurem Kali enthält.

Antimonsäure ( $\text{SbO}_5$ ) und antimonsaures Antimonoxyd ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) lassen sich daher leicht durch diese Reaction von Antimonoxyd ( $\text{SbO}_3$ ) unterscheiden. Zur Unterscheidung der beiden ersteren unter sich kann das salpetersaure Silberoxydammoniak benutzt werden. Das Silberoxyd wird in diesem Salze durch freies oder mit Antimonsäure verbundenes Antimonoxyd zu schwarzem Silberoxydul reducirt. Reibt man daher die zu prüfende Oxydationsstufe mit Wasser zu einem milchigen Tropfen an, den man auf einer Porcellantasse eintrocknet, so erhält man einen dunkelschwarzen Fleck, sobald man die von dem matten Anfluge des Antimonoxys bedeckte Stelle mit dem erwähnten Silbersalze übergießt und gelinde erwärmt. Durch dieselbe Reaction lassen sich auch die nach der Marsh'schen Methode erhaltenen Arsenik- und Antimonflecke mit großer Sicherheit unterscheiden. Betropft man einen solchen in einer porcellanen Untertasse erzeugten Antimonfleck mit so viel Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewichte, daß er eben von der Säure völlig benetzt ist, so verschwindet derselbe bei gelinder Erwärmung nach kurzer Zeit. Bläst man, während die Tasse von unten über einer Lampe erhitzt wird, so stark auf die den Fleck befeuchtende Säure, daß dieselbe ohne zu kochen verdampft, so besteht der an der Stelle der abgedunsteten Flüssigkeit zurückbleibende weiße Anflug zum größten Theile aus Antimonoxyd, das bei dem Betropfen mit salpetersaurem Silberoxydammoniak einen dunkelschwarzen Fleck von Silberoxydul erzeugt. Bestand der Fleck dagegen aus Arsenik, so erhält man durch

dieselbe Behandlung den bekannten gelben Niederschlag der arsenigen Säure oder den braunrothen der Arsensäure, je nachdem man zuvor die Säure kürzere oder längere Zeit auf den Fleck einwirken liefs. Hat man Arsenik oder Antimon oder beide neben Zinn nachzuweisen, so trennt man dieselben nach der weiter unten beschriebenen Methode und prüft sie mittelst der angegebenen Reaction mit salpetersaurem Silberoxydammoniak.

## 2. *Quantitative Scheidungen.*

Was zunächst die Bestimmung des Antimons anbelangt, so wägt man dasselbe am zweckmässigsten als antimonsaures Antimonoxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , indem diese Oxydationsstufe bei dem Glühen an der Luft weder flüchtig noch zersetzbar ist. Da das Antimon bei Analysen fast immer als Schwefelmetall abgeschieden wird, so handelt es sich ganz insbesondere um eine einfache und sichere Methode zur Umwandlung dieser Schwefelverbindung in antimonsaures Antimonoxyd. Versucht man, dazu Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht anzuwenden, so erhält man sehr fehlerhafte Resultate. Es gelingt nämlich mit Hülfe dieser Säure kaum jemals, das gebildete Antimonoxyd vollständig zu Antimonsäure zu oxydiren, so dafs bei dem Glühen ein bedeutender Verlust durch Verflüchtigung von schwefelsaurem Antimonoxyd zu befürchten ist. Ausserdem bewirkt der fast  $10^\circ$  über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegende Kochpunkt der Säure, dafs der bei der Oxydation ausgeschiedene Schwefel zu Tropfen zusammenschmilzt, die der Oxydation mit der grössten Hartnäckigkeit widerstehen und bei dem Glühen der oxydirten Masse auf das bereits gebildete Oxyd zersetzend zurückwirken. Alle diese Uebelstände lassen sich indessen leicht vermeiden, wenn man rauchende Säure anwendet, deren Kochpunkt bekanntlich bei  $86^\circ$ , also unter dem Schmelzpunkt

des Schwefels liegt. Wird Schwefelantimon mit der acht- bis zehnfachen Menge einer solchen Säure in einem gewogenen, mit concavem Deckel versehenen Porcellantiegel übergossen, so scheidet sich der Schwefel als ein feinzertheiltes Pulver aus, das sich leicht und vollständig oxydirt, wenn man die Säure allmählig im Wasserbade verdunsten läßt. Die im Tiegel zurückbleibende weisse Masse, welche aus Antimonsäure und Schwefelsäure besteht, läßt sich ohne Verlust durch Glühen in reines antimonsaures Antimonoxyd verwandeln. Ist dem zu oxydirenden Niederschlage ein großer Ueberschuß von freiem Schwefel beigemengt, so entfernt man denselben zuvor durch Auswaschen des getrockneten Filters mit Schwefelkohlenstoff nach dem weiter unten ausführlicher angegebenen Verfahren. Da sich Niederschläge von Schwefelantimon mit oder ohne freien Schwefel leicht bei dem Betropfen mit rauchender Salpetersäure entzünden, so ist es rathsam, die Masse vor dem Zusatz der rauchenden Säure mit nur 4 bis 5 Tropfen Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht zu benetzen. Fast bequemer noch als nach dieser Methode gelingt die Oxydation des Schwefelantimons durch einfaches Glühen desselben mit Quecksilberoxyd. Erhitzt man fein pulverisirtes Schwefelantimon mit der zu seiner Oxydation gerade hinreichenden Menge Quecksilberoxyd, so tritt zwar eine lebhaftere Verpuffung ein, bei der die Masse umhergeschleudert wird. Wendet man aber im Verhältniß zum Schwefelmetall die dreißig- bis fünfzigfache Menge von dem Oxydationsmittel an, so erfolgt die Verbrennung ruhig und ohne Verlust. Man erhitzt das Gemenge zu diesem Zweck allmählig in einem offenen Porcellantiegel und mäfsigt die Temperatur, sobald die Oxydation beginnt, was man an einer plötzlich eintretenden Entwicklung grauer Quecksilber-Dampfwolken erkennt. Sobald diese nachlassen, kann man die Temperatur beliebig steigern und den Tiegel ohne Aufsicht

sich selbst überlassen, vorausgesetzt, daß die Lampe zuvor so eingestellt ist, daß keine reducirenden Flammengase in denselben gelangen können. Um die letzten Spuren Quecksilberoxyd zu entfernen, welche mit der Antimonsäure verbunden sind, und daher hartnäckiger zurückgehalten werden, erhitzt man den Tiegel noch eine Zeit lang über der Glasbläserlampe, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt. Das antimonsaure Antimonoxyd bleibt dann als ein zartes, weißes, nicht im mindesten an den Tiegelnwänden haftendes Pulver zurück. Uebrigens hinterläßt selbst mit der größten Sorgfalt dargestelltes Quecksilberoxyd \*) stets bei der Verflüchtigung einen kleinen Rückstand, den man ein- für allemal bestimmen und von dem gefundenen antimonsauren Antimonoxyd in Abrechnung bringen muß. Da dieser Rückstand selten mehr als einige Tausendel beträgt, so braucht das zur Oxydation verwandte Quecksilberoxyd nur annähernd genau gewogen zu werden. In einem Porcellantiegel erfolgt die Verflüchtigung des Quecksilberoxyds so langsam, daß es weit zweckmäßiger ist, sich eines Platintiegels zu bedienen, den man, um ihn vor der Einwirkung des Schwefelantimons zu schützen, mit Quecksilberoxyd ausfüttert. Eine solche Ausfütterung, die es möglich macht, selbst metallisches Antimon in einem Platingefäße zu glühen, wird auf folgende Weise bewerkstelligt: man erweicht das verschlossene Ende eines gewöhnlichen Probirrohrs vor der Glasbläserlampe, bringt dasselbe noch weich in den Mittelpunkt des zu den Oxydationen bestimmten Platintiegels und bläst es zu einem kleinen Kolben aus, der unter diesen Umständen genau die Form der innern Höhlung des Tiegels annimmt. Indem man den Boden dieses Kölbchens absprengt und den dabei entstehen-

---

\*) Man bereitet dasselbe am leichtesten durch Fällen einer erhitzten Sublimatlösung mit einem *Ueberschuß* von caustischem Kali. Das so erhaltene gelbe Oxyd läßt sich mit kochendem Wasser leicht durch Decantation auswaschen.

den scharfen Rand vorsichtig glatt schmilzt, erhält man eine hohle, oben und unten offene Patrize, für welche der Hohlraum des Tiegels eine genau passende Matrize bildet. Um mit Hülfe dieses kleinen Instruments die Ausfütterung herzustellen, bohrt man dasselbe in den zuvor bis an den Rand mit trockenem Quecksilberoxyd locker angefülltem Tiegel ein, indem man das in den Hohlraum der Patrize eindringende Quecksilberoxyd von Zeit zu Zeit ausschüttet. Die innere Wand des Tiegels wird dadurch mit einer  $\frac{1}{2}$  bis 1 Linie dicken Schicht Quecksilberoxyd ausgekleidet, die nach Entfernung der Patrize hinlänglich fest bleibt, um selbst beim Glühen sich längere Zeit zu erhalten. Bringt man die zu oxydirende, innig mit Quecksilberoxyd gemengte Masse in den auf diese Art vorgerichteten Tiegel, so läßt sich die Oxydation in einer drei- bis viermal kürzeren Zeit, als in einem Porcellantiegel, ausführen, ohne daß das Platin erheblich angegriffen wird.

Enthält das Schwefelantimon freien Schwefel beigemengt, so muß dieser vor der Oxydation durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil durch denselben selbst in einem großen Ueberschuß von Quecksilberoxyd eine schwache Verpuffung bewirkt wird, die einen Verlust verursachen würde. Dieses Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff geschieht am einfachsten auf folgende Weise: Man stellt den Trichter, der das Filter mit dem scharf getrockneten schwefelhaften Schwefelantimon enthält, auf ein gewöhnliches Probirglas und übergießt den Niederschlag vom Rande des Filters aus mit 10 bis 12 Grm. Schwefelkohlenstoff. Die Flüssigkeit, welche in ein Paar Secunden durchgelaufen ist, wird 8 bis 10 mal auf das Filter zurückgegossen, indem man den Trichter abwechselnd von einem auf ein anderes Probirglas setzt. Um denselben schwefelhaften Schwefelkohlenstoff zur 4- bis 5maligen Wiederholung derselben Operation benutzen zu

können, destillirt man ihn durch ein auf das Probirglas gestecktes Entwicklungsrohr in ein anderes, mit kaltem Wasser umgebenes Probirglas über, indem man das den Schwefelkohlenstoff enthaltende Röhrchen in ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas taucht. Es bleibt nach beendigter Destillation ein kleiner schwefelkohlenstoffhaltiger Schwefeltropfen zurück, der bei dem Ausgießen erstarrt. Beträgt der aus diesem Tropfen erstarrende Schwefel nur noch wenig, so ist es unnöthig, das Extrahiren noch weiter fortzusetzen. Mit 10 bis 15 Grm. Schwefelkohlenstoff läßt sich der Niederschlag auf diese Weise in wenigen Minuten hinlänglich von Schwefel befreien, um mit Quecksilberoxyd geglüht werden zu können.

Bei den nachstehenden, zur Prüfung der Methode ausgeführten Versuchen wurde metallisches Antimon, welches aus antimonsaurem Natron reducirt und mit reinem Antimonoxyd umgeschmolzen war, verwendet.

Versuch 1 ist von mir, Versuch 2 von Herrn Clessin und Versuch 3 von Herrn Jäger ausgeführt.

Versuch 1)	43,59	Centigr.	Sb	gaben	54,87	Centigr.	$Sb_2O_3$ .
„ 2)	50,28	„	„	„	63,76	„	„
„ 3)	30,72	„	„	„	38,88	„	„

Legt man der Berechnung das durch Dr. Dexter's treffliche Untersuchung festgestellte Aequivalent des Antimons (1529,2) zu Grunde, so erhält man

nach Vers. 1)	für	43,59	Centigr.	angewandtes	Sb	43,49	Sb.
„	„	2)	„	50,28	„	„	50,54
„	„	3)	„	30,72	„	„	30,82

Nach einem von mir (1) und einem andern (2) von Herrn Heydenreich ausgeführten Versuche, bei welchen ein nur Schwefel und Antimon enthaltendes natürlich vorkommendes Schwefelantimon benutzt wurde, gaben

- 1) 0,2354 Grm. \*)  $\text{SbS}_3$  0,2132 Grm.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   
 2) a) 0,3670 „ \*\*) „ 0,3313 „ „  
 b) 0,1993 „ „ 0,4143  $\text{BaS}$ .

Berechnet man in Versuch 1) den Schwefel aus dem Verlust, so geben diese Versuche

	Berechnet	Gefunden	
		Vers. 1.	Vers. 2.
Antimon	71,82	71,79	71,56
Schwefel	28,18	28,21	28,52
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,08.

Zur Trennung des Arseniks vom Antimon kann man ein eigenthümliches Verhalten benutzen, welches die Schwefelverbindungen dieser Metalle gegen saures schwefligsaures Kali zeigen. Digerirt man nämlich frisch gefälltes Schwefelarsenik mit schwefliger Säure und diesem Salz, so wird der Niederschlag gelöst. Steigert man die Erhitzung bis zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel, der bei längerem Kochen zum größeren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält nach Verjagung der schwefligen Säure arsenigsaures und dithionigsaures Kali. Diese Zersetzung geht, abgesehen von den secundären, gleichzeitig auftretenden Reactionen, nach folgendem Schema vor sich:



Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen diese Reaction nicht. Beide können daher auf die einfachste Weise dadurch vom Schwefelarsenik getrennt werden, daß man ihre Lösung in Schwefelkalium mit einem großen Ueberschuß einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser fällt, die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt und dann

\*) Mit Quecksilberoxyd oxydirt.

\*\*) Mit Salpetersäure oxydirt.



so lange kocht, bis ungefähr zwei Drittel des Wassers und alle schweflige Säure verjagt ist. Das zurückbleibende Schwefelantimon ist arsenikfrei, während die abfiltrirte Flüssigkeit alles Arsenik als arsenige Säure enthält und unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. Einige Beispiele werden die auf dieses Verhalten gegründete Scheidungsmethode am besten erläutern. Ich wähle dazu zunächst eine von Herrn Heydenreich ausgeführte Analyse eines im Handel vorkommenden unreinen Antimons.

1) 0,2315 Grm. des möglichst fein pulverisirten Metalls wurden in einem nur etwa 20 Grm. Wasser fassenden Platintiegel abgewogen, mit einer concentrirten Lösung von Einfach-Schwefelkalium übergossen und im Wasserbade unter Zusatz von etwas Schwefel so lange digerirt, bis alles Antimon gelöst war. Die ausgeschiedenen basischen Schwefelmetalle (A) wurden auf einem nur 1,5 Centimeter hohen Filterchen gesammelt, nachdem zuvor die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt war. Die in einem Kolben von 1 Liter Inhalt filtrirte Flüssigkeit gab mit einer Lösung von schwefliger Säure gefällt, digerirt und auf  $\frac{1}{3}$  ihres ursprünglichen Volumens bis zur völligen Verjagung der schwefligen Säure eingedampft, einen Niederschlag von Schwefelantimon, der nach 24 Stunden auf einem gewogenen Filter gesammelt wurde und der nach dem Auswaschen, Trocknen und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff 0,3502 Grm. wog. 0,1659 Grm. desselben mit 15,27 Grm. Quecksilberoxyd geglüht gaben 0,1440  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Da 1 Grm. dieses Quecksilberoxyds bei der Verflüchtigung 0,00045 Grm. Rückstand hinterließ, so entsprechen jene 0,1440 Grm. nach Abzug dieses Rückstandes 0,1372 Grm. reinem antimonsaurem Antimonoxyd.

2) Aus der vom Antimon befreiten Flüssigkeit wurde schon durch einmaliges Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff alles Arsenik als Schwefelarsenik gefällt. Der abfiltrirte

Niederschlag gab oxydirt und mit ammoniakhaltiger Chlormagnesium-Salmiaklösung behandelt 0,0055 Grm.  $\begin{matrix} \text{Mg}_2 \\ \text{NH}_4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{As} \\ \text{H} \end{matrix} \right.$ .

Wenn es sich wie im vorliegenden Falle darum handelt, geringe Mengen von Schwefelarsenik, die mit viel Schwefel gemengt sind, zu bestimmen, so ist es ganz unzulässig, chlórsaures Kali und Salzsäure oder Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewichte zur Oxydation des Schwefelarseniks anzuwenden. Im ersteren Falle ist ein Verlust an Chlorarsenik unvermeidlich, im letzteren steigt die Temperatur der oxydirenden Flüssigkeit über 112° C. und bewirkt eine Schmelzung des Schwefels zu Tropfen, welche leicht Spuren von Schwefelarsenik umhüllen und vor dem Angriff der Säure schützen können. Man wendet daher auch zur Oxydation des Schwefelarseniks viel zweckmäßiger rauchende Salpetersäure an, da deren Kochpunkt unter dem Schmelzpunkt des Schwefels liegt. Um die Bildung einer wasserhaltigen Säure von höherem Kochpunkt zu vermeiden, oxydirt man am besten den Arsenikniederschlag und dessen Filter, beide im scharf getrockneten Zustande für sich, indem man einen ziemlich grossen Ueberschufs von rauchender Säure auf die in einem bedeckten Porcellanschälchen befindlichen Substanzen tropfenweise einwirken läßt, und die Flüssigkeit, nachdem die heftigste Reaction nachgelassen hat, im Wasserbade so lange erhitzt, bis aller Schwefel verschwunden und die Salpetersäure zu einem kleinen Volumen verdampft ist. Dießs Verfahren, durch welches sich der Schwefel in der kürzesten Zeit oxydiren läßt, gewährt zugleich den Vortheil, dafs, wenn bei der Filtration des Schwefelantimons *kleine* Mengen des Niederschlags durch das Filter gegangen sind, diese bei der Oxydation des Schwefelarseniks als Antimonsäure zurückbleiben und noch nachträglich bestimmt werden können. Hat man die etwa noch vorhandenen Spuren von Antimon-

säure abfiltrirt, so versetzt man die salpetersaure Lösung unter *gelinder* Erwärmung mit etwas chlorsaurem Kali, um die aus dem Papier des Filters gebildeten Substanzen, die sonst leicht durch Ammoniak gefällt werden können, noch vollständiger zu oxydiren.

3) Aus dem verbrannten, die basischen Schwefelmetalle (A) enthaltenden Filter wurden noch nach bekannten Methoden erhalten :

Kupferoxyd . . . . .	0,0011 Grm.
Eisenoxyd . . . . .	0,0009 „
Schwefelsaures Bleioxyd	0,0005 „

Das untersuchte unreine Antimon enthält daher :

Antimon	99,172
Arsenik	0,938
Kupfer	0,004
Eisen	0,003
Blei	0,002
	<hr/>
	100,119.

Bei einer auf dieselbe Weise von Herrn Kienschers mit einem anderen käuflichen Antimon angestellten Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

0,7640 Grm. des Metalls lieferten 0,004 bei 100° C. getrocknete arseniksaure Ammoniakmagnesia und 1,1216 Grm. mit Schwefelkohlenstoff behandeltes Schwefelantimon, von welchem 0,2225 Grm. bei dem Glühen mit Quecksilberoxyd 0,1884 Grm.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  gaben. Aus den basischen Schwefelmetallen, welche bei dem Auflösen des Antimons im Schwefelkalium zurückblieben, wurden ferner erhalten 0,0081 schwefelsaures Bleioxyd und 0,0023 Kupferoxyd. Diese Versuche führen auf folgende Zusammensetzung :

Antimon	98,53
Arsenik	0,21
Kupfer	0,24
Blei	0,72
	<hr/>
	99,70.

Bei einer anderen, von Herrn Diffen  ausgeführten Analyse eines Gemenges von 0,4322 Grm. arseniger Säure mit 0,3150 Grm. des zu den oben mitgetheilten Analysen benutzten, natürlichen, chemisch reinen Schwefelantimons wurden erhalten 0,4196 Grm. Schwefelantimon, wovon 0,2062 Grm. 0,1392 Grm.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  gaben; ferner 1,2650 Grm. schwefelhaltiges Schwefelarsenik, welche 0,821 Grm.

$\text{Mg}_2$   
 $\text{NH}_4$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{As} \\ \text{H} \end{array} \right.$  lieferten. Daraus folgt :

	Angewandt	Gefunden
Schwefelantimon	42,16	41,84
Arsenige Säure	57,84	57,74
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,58.

Ich theile noch eine von Herrn Fr. Goppelsröder ausgeführte Analyse mit, bei welcher ein antimonfreier Kobaltglanz, dem eine gewogene Menge des erwähnten reinen, natürlichen Schwefelantimons beigemischt war, benutzt wurde. Dieses Gemenge bestand aus 0,254 Grm. Schwefelantimon und 0,5476 Grm. krystallisirtem Kobaltglanz. Dasselbe wurde in einem kleinen Platintiegel bei 100° so lange mit Schwefelkaliuml sung digerirt, bis der gröfste Theil des Schwefelarseniks und Schwefelantimons extrahirt war. Die zurückbleibenden basischen Schwefelmetalle wurden, um die letzten Spuren der darin zurückgehaltenen sauren Schwefelverbindungen zu trennen, auf einem kleinen, nur 2 bis 3 Cent. tiefen Filterchen gesammelt, ausgewaschen, durch Salpetersäure oxydirt, die gebildeten Oxyde noch einmal mit etwas Schwefel und Schwefelkaliuml sung in der Platinschale behandelt und diese zweite Schwefelkaliuml sung der ersten hinzugefügt. Die wie oben ausgeführte Analyse gab : 0,2800 Grm. Schwefelantimon, wovon 0,234 Grm. bei dem Glühen mit Quecksilberoxyd 0,1921 Grm.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  lieferten, 0,6080 Grm. bei 100° C. getrocknete arseniksaure Ammoniak-

magnesia, 0,1902 Grm. Kobaltoxyduloxyd, 0,0623 Grm. Eisenoxyd, 0,0324 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Zur Schwefelbestimmung wurden 0,8885 Grm. des zu dem Gemenge verwandten Kobaltglanzes mit rauchender Salpetersäure bis zur völligen Auflösung des Schwefels oxydirt. Die Lösung gab 1,1653 Grm. schwefelsauren Baryt. Aus diesen Versuchen ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	Angewandt	Gefunden	Nach der Formel (Co As Co S <sub>2</sub> )	
			Gefunden	berechnet
Schwefelantimon	31,69	31,88	As 29,99	29,80
Kobaltglanz	68,31	67,91	S 12,29	12,72
			Co 17,43	17,06
			Fe 5,44	5,32
	100,00	99,73	Pb 2,76	2,70.

Da auch das Zweifach-Schwefelzinn durch längeres Kochen mit schwefliger Säure und saurem schwefligsaurem Kali nicht aufgelöst wird, so kann es auf dieselbe Art wie Antimon vom Arsenik getrennt werden. Man verfährt dabei ganz auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung jenes Metalls angegeben ist. Nur müssen bei dem Auswaschen des Schwefelzinns besondere Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden. Wascht man nämlich Zweifach-Schwefelzinn mit reinem Wasser aus, so läuft die Flüssigkeit stets trübe durch das Filter und verstopft die Poren desselben. Man vermeidet diesen Uebelstand durch ein Verfahren, das auch in anderen ähnlichen Fällen die trefflichsten Dienste leistet. Dieses Verfahren besteht einfach darin, dafs man den Niederschlag mit concentrirter Kochsalzlösung vollständig auswascht und darauf das Kochsalz durch Aussüfsen mit einer Lösung von essigsaurem Ammoniak, das einen kleinen Ueberschufs von Essigsäure enthalten mufs, entfernt. Man würde zwar durch die letztere Flüssigkeit allein ohne Anwendung einer Kochsalzlösung denselben Zweck erreichen, allein aus der neutralen und selbst sauer gemachten Lösung des essigsauren

#### 14 Bunsen, Unterscheidung u. Trennung des Arsens etc.

Ammoniak kann die arsenige Säure nicht mehr vollständig durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden, da das Salz durch Schwefelwasserstoff theilweise in freie Essigsäure und Schwefelammonium zerlegt wird, welches das gefällte Schwefelarsenik wieder auflöst. Man darf daher auch das bei dem Auswaschen der Kochsalzlösung ablaufende Waschwasser niemals den Flüssigkeiten der Analyse hinzufügen. Das mit dem Waschwasser im Niederschlage zurückbleibende essigsäure Ammoniak verdunstet bei dem Trocknen des Filters und läßt das Schwefelzinn rein zurück, welches durch Glühen an der Luft in Zinnsäure verwandelt und als solche gewogen werden kann.

Um die Methode zu prüfen, wurde ein Gemenge von 0,1981 Grm. arseniger Säure mit 0,8710 Grm. Staniol mit Kalilösung in einem Platintiegel unter Zusatz von Schwefel im Wasserbade so lange digerirt, bis das Zinn mit Zurücklassung von etwas Schwefelblei gelöst war. Das letztere gab bei Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure 0,0030 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Durch weitere Behandlung der Lösung mit schwefliger Säure wurden 0,2356 Grm. Zinnsäure und 0,3779 Grm.  $\begin{matrix} \text{Mg}_2 \\ \text{NH}_4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{As} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$  erhalten. Aus

diesen Daten ergibt sich folgende Zusammensetzung :

Arsenige Säure	51,43	51,26
Zinn	„ 48,05	48,22
Blei	„ 0,52	0,52
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

