

VI. *Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxyds, so wie über das Verhalten desselben und das anderer elektro-negativer Metalloxyde in ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure; von Heinr. Rose.*

Z i n n o x y d.

Die beiden isomeren Modificationen des Zinnoxyds, auf welche zuerst Berzelius aufmerksam gemacht hat, zeigen das verschiedene Verhalten gegen Reagentien besonders in ihren Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure. Die Auflösung des wasserfreien Zinnchlorids in Wasser verhält sich vollkommen gleich einer Lösung des krystallisirten Zinnchloridhydrats, welches man erhält, wenn man durch eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür Chlorgas leitet; beide unterscheiden sich wesentlich von der chlorwasserstoffsäuren Lösung des Zinnoxyds, welches durch Oxydation des metallischen Zinnes mittelst Salpetersäure erhalten und durch Waschen mit Wasser von aller Salpetersäure befreit worden ist. Berzelius nannte bekanntlich das Oxyd aus dem Chloride Zinnoxyd *a*, und das durch Salpetersäure erhaltene Oxyd Zinnoxyd *b*. Letzteres ist die Metazinnsäure von Fremy.

Ich habe früher ausführlich auf die Unterschiede dieser verschiedenen Lösungen aufmerksam gemacht¹⁾; in möglichster Kürze will ich dieselben hier wiederholen.

In der wässerigen Lösung des Zinnchlorids und des krystallisirten Zinnchloridhydrats bringt verdünnte Schwefelsäure keinen Niederschlag hervor, wenn die Lösung nicht mit einer außerordentlich großen Menge von Wasser verdünnt worden ist (in welchem Falle alles Zinnoxyd fallen kann). Ebenso wenig erzeugen die Lösungen der schwefelsäuren Alkalien darin Fällungen. In der concentrirten oder mit wenig Wasser verdünnten Lösung des durch Sal-

1) Pogg. Ann. Bd. 75, S. 1.

petersäure erzeugten Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure (wenn diese nicht zu viel freie Chlorwasserstoffsäure enthält) erzeugen verdünnte Schwefelsäure und Lösungen von schwefelsauren Alkalien starke Niederschläge, und die ganze Menge des Zinnoxys wird in Verbindung mit Schwefelsäure gefällt. In Chlorwasserstoffsäure sind diese Niederschläge löslich.

Chlorwasserstoffsäure trübt die Lösungen des Zinnchlorids nicht; die Lösung des Zinnoxys *b* in Chlorwasserstoffsäure ist aber in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure nicht löslich und wird durch dieselbe gefällt; es wird aber nicht die ganze Menge des Zinnoxys niedergeschlagen. In Wasser ist übrigens der Niederschlag löslich.

Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs zu der Lösung des Zinnchlorids gesetzt, giebt einen Niederschlag von Chlorsilber und von zinnsaurem Silberoxyd, welche beide in Ammoniak vollständig löslich sind. Versetzt man aber die chlorwasserstoffsäure Lösung des Oxyds *b* mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd, so wird von dem entstandenen weissen Niederschlag nur das Chlorsilber durch einen Ueberschufs von Ammoniak aufgelöst und es bleibt *b* Zinnoxid ungelöst.

Galläpfelaufgufs erzeugt in der Lösung des Chlorids keinen Niederschlag, auch wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist. In der chlorwasserstoffsäuren Lösung des Oxyds *b* wird dadurch, wenn auch nicht sogleich, wohl aber nach einiger Zeit, ein gelblich weifser Niederschlag hervorgebracht.

Wird die Lösung des Zinnchlorids mit Weinsteinsäure versetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar, wenn sie mit Ammoniak übersättigt wird. Aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung des Oxyds *b* wird nach dem Zusetzen von Weinsteinsäure durch einen Ueberschufs von Ammoniak das Zinnoxid gefällt.

Werden die Lösungen der Oxyde *a* und *b* in Chlorwasserstoffsäure mit vielem Wasser verdünnt und einige Zeit hindurch gekocht, so entstehen dicke voluminöse Nie-

derschläge der Oxyde *a* und *b*, die sich im Aeufsern sehr ähnlich sind, welche aber, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, sich eben so verschieden verhalten, wie die ursprünglichen chlorwasserstoffsäuren Lösungen. Fügt man aber zu der Auflösung des Zinnchlorids in nicht zu wenigem Wasser Chlorwasserstoffsäure, so verhindert man die Ausfällung des Oxyds durchs Kochen. Wenn man dann unter Erneuerung des verdampften Wassers, während man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, einige Stunden, oder so lange kocht, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Erkalten durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird, so ist in der Lösung das Oxyd *a* in das Oxyd *b* verwandelt worden. Dasselbe geschieht, wenn man die Lösung des Zinnchlorids in Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur, sehr lange (mehrere Jahre hindurch) stehen läßt ¹⁾.

Sehr verschieden verhalten sich indessen die chlorwasserstoffsäuren Lösungen der beiden Oxyde, wenn man sie der Destillation unterwirft, und dieses verschiedene Verhalten kann uns einige Aufklärung über die verschiedene Art geben, wie dieselben in ihren Lösungen mit der Säure verbunden sind.

Werden die wässerigen Lösungen des Zinnchlorids oder des krystallisirten Zinnchloridhydrats in einer Retorte erhitzt, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Wassers, wenn sie anfangen concentrirt zu werden, zuerst zwar etwas Chlorwasserstoffsäure, dann aber Chlorwasserstoffsäure und Zinnoxid zugleich, oder vielmehr es verflüchtigt sich Zinnchlorid gemeinschaftlich mit den Wasserdämpfen; die Lösung in der Retorte trübt sich dabei nicht. Unterbricht man die fernere Destillation, so kann in der Retorte noch die Verbindung des Zinnchlorids mit Wasser krystallisiren; sie enthält aber neben dem Zinnchlorid noch gröfsere oder geringere Mengen von Zinnoxidhydrat ist aber im Wasser löslich. Setzt man die Destillation noch weiter fort, so entwickelt sich viel Zinnchlorid und Chlorwasserstoffsäure, und nach dem Glühen der Retorte bleibt in derselben Zinn-

1) Das Folgende enthält neue Resultate.

oxyd zurück, aus welchem man durch Ammoniak geringe Spuren von Chlorwasserstoffsäure ausziehen kann.

Auch durch einen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur Zinnchloridlösung kann man das Zinnchlorid bei der Destillation nicht zersetzen und die Verflüchtigung desselben mit den Wasserdämpfen hindern. Die Lösung trübt sich bei einer gewissen Concentration, wird aber nach einiger Zeit wieder klar. Sie enthält neben der Schwefelsäure Zinnchlorid. Dampft man sie in der Retorte so weit ab, daß die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt, so werden die Dämpfe derselben von wasserfreiem Zinnchlorid begleitet; es bleibt dann noch schwefelsaures Zinnoxyd als eine weiße Masse zurück, die sich in wenigem Wasser noch lösen kann, wenn dasselbe längere Zeit damit in Berührung gelassen wird.

Selbst auch ein Zusatz von Salpetersäure ist nicht im Stande, eine Verflüchtigung des Zinnchlorids zu verhindern und aus demselben viel Zinnoxyd abzuscheiden. Die Lösung wird während der Destillation anfangs nicht getrübt; es geht mit den Wasserdämpfen Zinnchlorid und Salpetersäure über, und bei größerer Concentration schmilzt der Rückstand; beim Glühen geht Zinnchlorid über und Zinnoxyd bleibt zurück. Eine Auflösung von metallischem Zinn in Königswasser, in welchem sich durch den Chlorgehalt desselben Zinnchlorid gebildet hat, verhält sich ähnlich; bei einem richtigen Verhältnisse von Chlorwasserstoffsäure und von Salpetersäure kann man es dahin bringen, daß fast alles Zinn als Zinnchlorid übergeht, und fast gar kein Zinnoxyd in der Retorte zurückbleibt ¹⁾.

1) Bei allen diesen Versuchen wurde die Gegenwart des Zinnoxyds in den Destillaten durch Schwefelwasserstoffwasser aufgefunden. Die Entdeckung desselben durch Erzeugung des gelben Niederschlags von Schwefelzinn wird aber unsicher, wenn das Destillat salpetrichte Säure enthält, die sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Chlorwasserstoffsäure bildet und welche mit Schwefelwasserstoff einen Absatz von Schwefel hervorbringt. Bei flüchtiger Untersuchung ist es dann möglich, in einer Lösung Zinnoxyd zu vermuthen, in der nichts davon enthalten ist. In diesen Fällen ist es am besten, die salpetrichte Säure in der Lösung

Wird die chlorwasserstoffsäure Lösung des Zinnoxys *b* der Destillation unterworfen, so verhält sie sich wesentlich verschieden von der Lösung des Zinnchlorids. Sie trübt sich durchs Erhitzen. Das Destillat enthält nur Chlorwasserstoffsäure aber kein Zinnoxid, und nur zuletzt, wenn der Rückstand in der Retorte fast trocken geworden ist, entwickelt sich, wenn das angewandte Zinnoxid noch Spuren von Salpetersäure enthielt, etwas Chlor und es bildet sich etwas wenig Zinnchlorid, das überdestillirt. Wird die chlorwasserstoffsäure Lösung noch mit vieler Chlorwasserstoffsäure versetzt, der Destillation unterworfen, so verhält sie sich eben so.

Versetzt man die chlorwasserstoffsäure Lösung des Oxyds *b* mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch sogleich ein dicker Niederschlag entsteht, und unterwirft sie der Destillation, so wird selbst dadurch nicht das Zinnoxid mit der Chlorwasserstoffsäure zu Zinnchlorid vereinigt, sondern die Lösung wird vollständig zersetzt. Es destillirt nur Chlorwasserstoffsäure über; bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit wird dieselbe klar; von nun an destilliren Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure gemeinschaftlich über, und es läßt sich von der Lösung durch den Zusatz von Schwefelsäure alle Chlorwasserstoffsäure abdestilliren, während schwefelsaures Zinnoxid zurückbleibt, das, mit Wasser übergossen, nach längerem Stehen sich in demselben auflöst. Während also das Zinnchlorid fast gar nicht, oder nur in einem geringen Maasse durch Schwefelsäure zersetzt wird, wird aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung des Oxyds *b* bei der Destillation mit Schwefelsäure die Chlorwasserstoffsäure vollständig ausgetrieben.

Auch durch einen Zusatz von Salpetersäure, durch welche die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Zinnoxys *b* getrübt wird, wird bei der Destillation nur ein Theil des Zinnoxys als Zinnchlorid verflüchtigt. Wenn der Rück-

durchs Erwärmen derselben mit etwas Harnstoff zu zerstören, eine Methode, welche bekanntlich zuerst Milton bei der Darstellung des salpetersauren Aethyloxyds angewandt hat.

stand in der Retorte ganz dick wird, bildet sich durch das entstandene Chlor etwas Zinnchlorid. Die Destillate enthalten Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure und es bleibt Zinnoxid in der Retorte zurück. Es ist klar, daß durch ein angemessenes Verhältniß von Salpetersäure und von Chlorwasserstoffsäure sich mehr Zinnchlorid bilden muß.

Aus diesem verschiedenen Verhalten der Lösungen des Zinnchlorids und der chlorwasserstoffsäuren Lösung des Oxyds *b*, wenn sie der Destillation unterworfen werden, ergibt sich, daß in letzterer Lösung die Chlorwasserstoffsäure und das Zinnoxid sich nicht zu Chlorid vereinigen, und daß eine solche Vereinigung nicht einmal durch Zusetzen von concentrirter Schwefelsäure bewirkt wird. Der Unterschied beider Lösungen besteht also wohl wesentlich darin, daß die eine wirkliches Chlorid enthält, die andere aber chlorwasserstoffsäures Zinnoxid.

Die Vereinigung der elektro-negativen Oxyde mit Chlorwasserstoffsäure zu Chloriden, scheint häufig nicht durch bloßes Lösen der Oxyde in der Säure bewirkt zu werden. Wir wissen, daß die beiden Modificationen der arsenichten Säure, die glasartige und die krystallinische, nach ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure in derselben noch in ihren verschiedenen Zuständen vorhanden sind, und daß die amorphe Säure sich in der Lösung erst bei der Concentration durch Krystallisation unter Lichterscheinung in die krystallinische verwandelt. Aber es ist uns bei keinem anderen Metalle wie beim Zinn ein so großer Unterschied zwischen der Lösung eines Chlorids und der eines chlorwasserstoffsäuren Oxyds bekannt.

Die beiden Modificationen des Zinnoxids, des *a* und des *b* Oxyds, wenn sie aus den verschiedenen Lösungen geschieden sind, unterscheiden sich also dadurch, daß die eine nach ihrem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure sogleich Chlorid, die andere aber chlorwasserstoffsäures Oxyd bildet.

Die Chloride und die chlorwasserstoffsäuren Oxyde anderer Metalle verhalten sich bei der Destillation ihrer Lö-

sungen nicht auf eine so eigenthümliche Art, wie die Verbindungen des Zinns.

Antimonoxyd und Antimonsäure.

Wird Antimonoxyd oder Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wird darauf zu der Lösung Wasser und so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, daß kein weißer Niederschlag sich absondert, dieselbe dann der Destillation unterworfen, so geht zuerst mit den Wasserdämpfen Chlorwasserstoffsäure über; später enthält dieselbe Antimonchlorid und endlich verflüchtigt sich wasserfreies Chlorid, das schon im Halse der Retorte zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt.

Versetzt man die chlorwasserstoffsäure Lösung des Antimonoxyds mit Schwefelsäure und unterwirft die Lösung der Destillation, so verflüchtigt sich zuerst Chlorwasserstoffsäure und dann Antimonchlorid; wenn aber die Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen, so ist im Destillate kein Antimon mehr aufzufinden, das als schwefelsaures Oxyd in der Retorte zurückbleibt. Fügt man aber zu demselben Chlorwasserstoffsäure, so erhält man durch die Destillation wiederum Antimonchlorid, und man würde endlich alles Antimon als Chlorid durch die Destillation verflüchtigen können, wenn zum Rückstand von Zeit zu Zeit Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird. Bei einem gehörigen Uebermaafs derselben ist also die Schwefelsäure ohne Wirkung auf Antimonchlorid.

Fügt man aber zu der chlorwasserstoffsäuren Lösung des Antimonoxyds Salpetersäure und unterwirft das Ganze der Destillation, so destilliren nur Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure über, aber kein Antimon. Nur zuletzt, wenn keine Salpetersäure sich mehr entwickelt, destillirt eine sehr geringe Menge des Superchlorids Sb Cl^5 über, das sich zum Theil als krystallinisches festes Hydrat im Halse der Retorte ansetzt, zum Theil aber durch den Einfluß der Hitze unter Chlorentwicklung in Antimonchlorid, Sb Cl^3 , zersetzt wird. In der Retorte bleibt Antimonsäure zurück.

Unterwirft man eine Lösung von Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure der Destillation, so findet man im Destillate kein Antimon. Nur zuletzt, wenn der Rückstand in der Retorte fast trocken geworden ist, zeigt sich dasselbe in den letzten Tropfen des Destillats. Es ist aber darin nicht als Antimonsäure, sondern als Antimonoxyd, oder vielmehr als Antimonchlorid enthalten, und die aus der Retorte ausgeblasene Luft zeigt einen schwachen Chlorgeruch. Es hat sich zuletzt etwas vom Hydrat des Antimonsuperchlorids gebildet, das durch erhöhte Temperatur unter Chlorentwicklung sich in Antimonchlorid verwandelt.

Arsenichte Säure und Arseniksäure.

Wird die Lösung der arsenichten Säure in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich anfangs höchst wenig Arsenikchlorid; nur wenn die Lösung concentrirt wird, destillirt dasselbe im aufgelösten Zustand über, und es bleibt kein Rückstand in der Retorte, wenn dieselbe zuletzt stärker erhitzt wird.

Mengt man zu einer solchen Lösung eine bedeutende Menge von concentrirter Schwefelsäure, etwa ein gleiches Volumen, so wird bei der Destillation gleich anfangs mit den ersten Wasserdämpfen viel Chlorarsenik verflüchtigt, und es destillirt dasselbe so lange über, bis die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt; dann verflüchtigen sich nur Spuren von arsenichter Säure und von Chlorwasserstoffsäure als Chlorarsenik; die rückständige Schwefelsäure enthält endlich gar keine Chlorwasserstoffsäure mehr, aber noch bedeutende Mengen von arsenichter Säure. Wenn daher in der Lösung die arsenichte Säure und die Chlorwasserstoffsäure bei der Destillation sich zu Chlorarsenik verbinden, so kann die concentrirte Schwefelsäure, wenn keine freie Chlorwasserstoffsäure mehr vorhanden ist, eine Zersetzung des Chlorarseniks bewirken. — Fügt man dann aber zu dem Rückstand vorsichtig von Neuem Chlorwasserstoffsäure, so findet sich im Destillate wiederum Chlorarsenik, und man kann mit Leichtigkeit alles Arsenik

als Chlorid überdestilliren, wenn man hinlänglich Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsaure arsenichte Säure einwirken läßt, Die gänzliche Verflüchtigung des Arsens als Chlorid geht auf diese Weise ungleich schneller und vollständiger von statten, als die Verflüchtigung des Antimonchlorids unter gleichen Verhältnissen.

Wird viel Chlornatrium mit wenig arsenichter Säure gemengt, dann mehr oder weniger Wasser und endlich concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt, so destillirt alles Arsenik als Chlorarsenik über; denn wenn hinlänglich Chlorwasserstoff in Verhältniß zu der Menge der arsenichten Säure vorhanden ist, so kann Schwefelsäure keine Zersetzung des Chlorarseniks bewirken.

Wird eine wäßrige Lösung von arsenichter Säure mit verdünnter Salpetersäure versetzt, und das Ganze der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat kein Arsenik; der Rückstand in der Retorte aber ist nach gehöriger Concentration in Arsensäure verwandelt.

Auch wenn man zu einer Lösung von arsenichter Säure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure hinzufügt, und dann das Ganze destillirt wird, so entweicht kein Arsenik, sondern nur salpetrichte Säure und Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt Arsensäure zurück.

Der Erfolg bleibt derselbe, wenn zu der chlorwasserstoffsäuren Lösung der arsenichten Säure neben der Salpetersäure noch concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt wird. Es verflüchtigt sich kein Arsenik, und es bleibt Arsensäure in der Retorte zurück.

Wenn man zu einer wäßrigen Lösung der arsenichten Säure chlorsaures Kali, und darauf nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, so verflüchtigt sich bei der Destillation kein Arsenik, und wenn im Destillate geringe Spuren davon gefunden werden, so sind diese durchs Sprützen übergerissen worden. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man arsenichte Säure in Chlorwasserstoffsäure auflöst und dann chlorsaures Kali hinzufügt. Es bildet sich Arsensäure. — Wenn in diesem Falle Spuren von Arsenik sich

verflüchtigen, so rührt dieß davon her, daß man nach und nach das chlórsäure Kali zu der Lösung brachte, und die Destillation begonnen hatte, ehe die ganze Menge der arsenichten Säure in Arseniksäure verwandelt worden war. Es konnte dann also etwas Arsenikchlorid sich verflüchtigen.

Wird durch eine Lösung von arsenichter Säure in Chlorwasserstoffsäure so viel Chlorgas geleitet, als davon aufgenommen wird, und das Ganze dann der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich kein Arsenik, oder nur äußerst geringe Spuren, und diese sind entweder durch Sprützen in das Destillat übergeführt, oder es war nicht hinlänglich Chlorgas durch die Lösung geleitet worden. Diese geringe Mengen von Arsenik sind durch das übergegangene Chlorgas in der Flüssigkeit der Vorlage zu Arseniksäure oxydirt worden. Fast die ganze Menge des Arseniks bleibt als Arseniksäure in der Retorte zurück.

Bekanntlich giebt es kein der Arseniksäure entsprechendes Chlorid. Wenn man daher Arseniksäure oder ein arseniksaures Salz in fester Form mit Chlornatrium mengt, und das trockne Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure hehandelt, so bildet sich das Chlorid As Cl_3 nebst freiem Chlor.

Wird aber eine concentrirte wässerige Lösung der Arseniksäure selbst mit rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt, der Destillation unterworfen, so entweicht keine arsenichte Säure, oder vielmehr das derselben entsprechende Chlorid. Nur zuletzt erhält man eine höchst geringe Spur davon und wenn man dann das Destillat in eine sehr verdünnte Lösung von Jodkalium leitet, so wird dieselbe sehr schwach gelb gefärbt; es hat sich also dann Chlor gebildet, aber so wenig, daß man die Bildung desselben nur auf diese Weise erkennen kann.

Man erhält eben so wenig im Destillate arsenichte Säure, oder nur äußerst kleine Spuren davon, wenn man zu einer Lösung von Arseniksäure Chlorwasserstoffsäure und dann eben so viel concentrirte Schwefelsäure hinzufügt und das Ganze der Destillation unterwirft.

Vielfache Versuche haben gezeigt, daß die Gegenwart organischer Substanzen, selbst wenn diese in überwiegender Menge vorhanden sind, die Erzeugung und Verflüchtigung von Chlorarsenik nicht hindern. Man kann daher die arsenichte Säure aus damit vergifteten organischen Substanzen auf eine einfache und zweckmäßige Weise ausscheiden, wenn man sie in Chlorarsenik verwandelt.

Diesen Weg hat F. C. Schneider¹⁾, später auch Fyfe²⁾ vorgeschlagen, und die Methode des ersteren wird auf die Weise ausgeführt, daß die zu untersuchende organische Substanz in grobe Stücke zerschnitten, in eine tubulirte Retorte gebracht, Steinsalz oder geschmolzenes Kochsalz in Stücken und so viel Wasser hinzugefügt wird, daß das Gemenge mit letzterem überdeckt wird. Man läßt nach und nach concentrirte Schwefelsäure nachfließen und erwärmt die Retorte sehr langsam. Es destillirt zuerst Wasser und verdünnte Chlorwasserstoffsäure und sodann mit dieser Chlorarsenik über. Man setzt die Destillation nicht zu lange fort. Um zu sehen, ob alle arsenichte Säure aus der Retorte sich verflüchtigt hat, ist es freilich nothwendig, eine kleine Menge der zuletzt überdestillirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu probiren.

Wenn man dafür sorgt, daß kein Uebermaafs von Schwefelsäure vorhanden ist, so enthält das Destillat keine schweflichte Säure; der Inhalt der Retorte schwärzt sich zwar, doch gewöhnlich nicht sehr bedeutend. Man vermeidet die Erzeugung der schweflichten Säure leicht, wenn man gegen ein Atomgewicht von Chlornatrium nur ein gleiches Atomgewicht von Schwefelsäurehydrat anwendet.

Geschmolzenes Kochsalz und Steinsalz haben vor dem gewöhnlichen Kochsalz den Vortheil, daß die Schwefelsäure auf erstere langsamer einwirkt.

Wenn nur arsenichte Säure in der Substanz enthalten ist, so wird alles Arsenik als Chlorarsenik übergetrieben,

1) Pogg. Ann. Bd. 85, S. 433.

2) Journ. f. pract. Chem. Bd. 55, S. 103.

und in der zerstörten organischen Substanz läßt sich kein Arsenik mehr nachweisen.

Bei Anwesenheit mehrerer organischer Substanzen, namentlich von sogenannten Kohlenhydraten, Brot u. s. w., geht von organischen Substanzen nichts über, was für eine Bestimmung des Arseniks nachtheilig wäre. Man kann daher, wenn man annähernd die Menge der arsenichten Säure bestimmen will, das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, um aus der Menge des Schwefelarseniks die der arsenichten Säure zu berechnen.

Ist hingegen in der organischen Substanz viel Fett enthalten, so ist die Destillation etwas unangenehmer, indem auf die Oberfläche der Flüssigkeit sich eine Fettschicht setzt, wodurch ein Stossen und Ueberspritzen verursacht wird. Es setzt sich auch in dem Destillate ein fettartiger Körper ab, wodurch die Bestimmung des Arseniks auf die angeführte Art minder genau ausfällt. In diesem Falle, oder überhaupt wenn das Destillat nicht wasserhell und rein ist, muß man in demselben durch chloresures Kali die arsenichte Säure in Arseniksäure verwandeln und diese als arseniksaure Ammoniak-Magnesia bestimmen.

Man hat vorgeschlagen, statt mit Chlornatrium und Schwefelsäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure die organische Substanz zu übergießen. Das Chlorarsenik verflüchtigt sich aber in diesem Falle später, so daß der Inhalt der Retorte sich bedeutend schwärzt, ehe alles Arsenik sich verflüchtigt hat.

Ist in der vergifteten Substanz statt arsenichter Säure Arseniksäure enthalten, so kann bei Gegenwart von organischen Substanzen durch Destillation mit Chlorwasserstoffsäure in der That viel arsenichte Säure im Destillate erhalten werden, doch nur, wenn der Inhalt der Retorte schwarz zu werden anfängt. Noch mehr arsenichte Säure verflüchtigt sich, wenn ein arseniksaures Salz, Chlornatrium, Schwefelsäure und organische Materie der Destillation unterworfen werden. Man könnte wohl die ganze Menge der Arseniksäure als Chlorarsenik verflüchtigen, wenn man von

Zeit zu Zeit die Mengen des Chlornatriums und der Schwefelsäure erneuern würde. Es bildet sich hierbei nicht schweflichte Säure, wenn Chlornatrium in gehöriger Menge vorhanden ist.

Man kann indessen mit Leichtigkeit alle Arseniksäure als arsenichte Säuren verflüchtigen, wenn man erstere vorher mit etwas schweflichter Säure reducirt. Man erhält dann dieselbe vollständig im Destillate, ehe der Inhalt der Retorte schwarz zu werden anfängt. Um zu vermeiden, dafs in diesem Falle das Destillat mit schweflichter Säure verunreinigt werde, kann man den Ueberschufs derselben durch eine Lösung von Eisenchlorid zerstören.

Hat man daher aus einer organischen Substanz das Arsenik zu scheiden, dasselbe mag als arsenichte Säure oder als Arseniksäure oder als beide darin enthalten seyn, so ist der Gang der Untersuchung auf folgende Weise am zweckmäfsigsten anzustellen: Man unterwirft die Substanz in einer tubulirten Retorte mit Kochsalz und Schwefelsäure der Destillation und setzt dieselbe so lange fort, bis eine geringe Menge des Destillats mit Schwefelwasserstoffwasser keine gelbe Fällung oder Färbung erzeugt. Man bringt dann in die Retorte neue Mengen von Schwefelsäure und von Chlornatrium, so wie etwas schweflichte Säure und läfst das Ganze einige Zeit hindurch bei der gelindesten Wärme digeriren. Nachdem man darauf in die Retorte Eisenchlorid gebracht, setzt man die Destillation weiter fort und destillirt den Theil des Arseniks als Chlorarsenik über, der als Arseniksäure in der vergifteten Substanz enthalten war.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich, dafs wenn eine Lösung von arsenichter Säure in Königswasser, welche Arseniksäure enthält, der Destillation unterworfen wird, Chlorarsenik sich verflüchtigen kann, wenn organische Materien zugleich darin enthalten sind. Dessenungeachtet ergeben die oben erwähnten Versuche, dafs diese Methode, das Arsenik abzuscheiden, welche Malaguti und

Sarzeau angegeben haben ¹⁾), der von F. C. Schneider früher angegebenen an Genauigkeit nachstehen muß.

Wird reines Schwefelarsenik mit Chlornatrium und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so kann zuletzt, wenn das schwefelsaure Natron sich auszuschcheiden anfängt, etwas Arsenik als Chlorarsenik überdestilliren. Denn Schwefelarsenik ist nicht ganz unzersetzbar durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, und ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß eine Trennung von Schwefelantimon und von Schwefelarsenik vermittelt concentrirter Chlorwasserstoffsäure wohl bei qualitativen Analysen, aber nicht bei quantitativen anzuwenden sey ²⁾.

VII. *Ueber ein basisches Zersetzungsproduct des Aldehydammoniaks;*
von W. Heintz und J. Wislicenus.

Die ursprünglich vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystalle von Aldehydammoniak färben sich unter Entwicklung von Feuchtigkeit und starkem Ammoniakgeruch leicht gelb. Namentlich geschieht dieß, wenn sie im Anfang nicht ganz trocken waren, oder durch Liegen an der Luft Feuchtigkeit anzogen. Die Einwirkung des Lichtes beschleunigt diese Zersetzung um ein Bedeutendes, ja ist vielleicht eine der nöthigen Bedingungen dazu, scheint aber für sich allein die Umwandlung nicht hervorbringen zu können, da mehrere Proben vollständig trockner, in Glasröhren eingeschmolzener Krystalle von Aldehydammoniak sogar bei längerer Dauer der Lichteinwirkung selbst des directen Sonnenlichtes ganz ungefärbt blieben. Noch energischer als das Licht wirkt die Wärme zersetzend auf das Aldehydammoniak ein

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 60, S. 107.

2) Ausführl. Handb. d. analyt. Chem. Bd. II, S. 425.

Poggendorff's Annal. Bd. CV.