



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Arsen

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

## Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium von den vorhergehenden Gruppen und voneinander.

Um diese Metalle von den vorhergehenden zu trennen, säuert man die Lösung mit Salpetersäure<sup>1)</sup> an (auf 100 ccm Lösung sollten 10 bis 15 ccm Doppelnormalsäure zugegen sein) und sättigt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte; dann fügt man ebensoviel Wasser hinzu,<sup>2)</sup> als Flüssigkeit vorhanden ist, leitet von neuem Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus.

Der so erhaltene Niederschlag enthält Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium als Sulfide, welche nach Tabelle V, Seite 224, getrennt und nachgewiesen werden.

Das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags enthält die Metalle der vorhergehenden Gruppen.

Es folgen nun Metalle, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, deren Sulfide Sulfosäureanhydride sind und sich daher in Schwefelalkalien, unter Bildung von Sulfosalzen, lösen.

Hierher gehören: Arsen, Antimon, Zinn (Gold, Platin, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur).

### Arsen As. At.-Gew. = 74.96

Ordnungszahl 33, Wertigkeit 3 und 5.

Zwei allotrope Modifikationen.

	Dichte	Atom- volumen	Schmelzpunkt (unter Druck)	Siedepunkt
graue, metallische Form . . . . .	5.72	13.1	817°	633° (760 mm Hg)
gelbe, instabile, nicht metallische Form . .	2.03	38.1	—	—

<sup>1)</sup> Man wendet Salpetersäure nur dann zum Ansäuern an, wenn Blei zugegen ist, was immer in der Vorprüfung erkannt wird, sonst ist es immer vorteilhafter, Salzsäure oder Schwefelsäure zu verwenden. Der Grund, weshalb man so viel Säure verwendet, ist, um zu verhindern, daß Zink gleichzeitig mit niedergeschlagen wird. Bei Gegenwart von viel Kupfer und wenig Zink fällt Schwefelwasserstoff aus schwach mineralaurer Lösung alles Zink als Zinksulfid aus; ist dagegen genügend Säure vorhanden, so fällt kein Zink. Ist alles Kupfer aus der Lösung als Sulfid gefällt, so fällt beim Verdünnen mit Wasser und weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Zink mehr aus.

<sup>2)</sup> Das oben erwähnte Verdünnen mit Wasser ist unumgänglich notwendig, weil sonst Cadmium unter Umständen nicht gefällt würde. Es

# Tabelle V. Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium.

Die durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfide ( $HgS$ ,  $PbS$ ,  $CuS$ ,  $Bi_2S_3$  und  $CdS$ ) behandelt man in einer Porzellanschale mit Salpetersäure von der Dichte 1.2 und erwärmt; es lösen sich alle Sulfide, ausgenommen das Quecksilbersulfid. Man filtriert und wäscht mit Wasser aus.

## Rückstand ( $HgS$ )

Man löst in Königswasser, verdampft fast zur Trockene, versetzt mit Wasser und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab.

Das Filtrat versetzt man mit Zinnchlorür; eine weiße Fällung von  $Hg_2Cl_2$ , die auf weiteren Zusatz von  $SuCl_2$  grau wird, zeigt Quecksilber an.

Man dampft auf ein kleines Volumen ein, fügt einige Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure hinzu<sup>1)</sup> und verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, verdünnt nach dem Erkalten mit wenig<sup>2)</sup> Wasser und filtriert.

Rückstand ( $PbSO_4$ )

Lösung [ $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Bi(NO_3)_3$ ,  $Cd(NO_3)_2$ ]

Lösung [ $Cu(SO_4)$ ,  $Bi_2(SO_4)_3$ ,  $CdSO_4$ ]

Das Entstehen des weißen Rückstandes von  $PbSO_4$  zeigt Blei an. Man kontrolliert durch die Kohlensäureprobe: Duktiles Metallkorn, löslich in Salpetersäure, zeigt Blei an.

Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak und filtriert:

Rückstand ( $Bi_2O_3 \cdot 5H_2O$ )

Lösung [ $Cu(NH_3)_4$ ]  $SO_4$  — [ $Cd(NH_3)_6$ ]  $SO_4$

Der weiße Niederschlag:  $Bi_2O_3 \cdot 5H_2O$  zeigt bei richtigem Arbeiten<sup>3)</sup> Wismut an. Man kontrolliert aber stets die Anwesenheit des Wismuts, indem man den Niederschlag auswäscht, ihn in wenig  $HCl$  löst und die salzsaure Lösung mit einer alkalischen Lösung von Kaliumstannit versetzt. Eine schwarze Fällung (metallisches Wismut) zeigt sicher Wismut an.

Eine blaue Färbung der Lösung zeigt Kupfer an.

Man versetzt mit  $KCN$  bis zur Entfärbung und leitet  $H_2S$  ein: Ein gelber Niederschlag zeigt Cadmium an.<sup>4)</sup>

Man konstatiert mittels der Flammenreaktion. Zu diesem Zweck bringt man etwas von dem abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag an einen Asbestfaden, röstet sorgfältig in der oberen Oxydationsflamme und erzeugt dann auf der Porzellanschale den Oxydbeschlag (Seite 222). Wird der braune Beschlag beim Befechten mit Silbernitratlösung blauschwarz, so ist Cadmium anwesend.

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von viel Blei wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der salpetersäurehaltigen Lösung sofort ein weißer Niederschlag von Bleisulfat entstehen. Bei Gegenwart von nur wenig Blei entsteht der Niederschlag erst nach dem Vertreiben der Salpetersäure durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit wenig Wasser.

<sup>2)</sup> Zu viel Wasser darf man nicht zusetzen, weil sonst das Wismut als basisches Sulfat gefällt würde.

<sup>3)</sup> Hängt entsteht hier eine weiße oder braune Fällung von  $Al(OH)_3$  oder  $Fe(OH)_3$ , wenn die ursprüngliche Substanz diese Körper enthält und der Schwefelwasserstoffniederschlag mangelfhaft gewesen wurde.

<sup>4)</sup> Bei Gegenwart von viel Kupfer entsteht manchmal beim Einleiten von  $H_2S$  in die farblose Lösung eine rote kristallinische Fällung von Rubenwasserstoff ( $OSuH_2$ ) (vgl. S. 318).

Normalpotentiale  $\text{As}/\text{As}^{+++} = 0.3$ ;  $\text{HAsO}_2/\text{HAsO}_4^{--} = \text{ca. } 0.58$ .

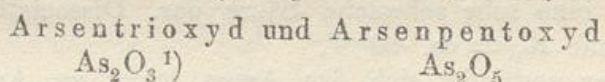
Vorkommen. Arsen ist sehr verbreitet in der Natur; es findet sich in kleinen Mengen in fast allen Sulfiden, so auch in Zinkblenden und Pyriten; daher ist fast alles Zink und die Schwefelsäure des Handels arsenhaltig.

Das Arsen kommt gediegen in nierenförmigen Massen als Scherbenkobalt vor, ferner als Trioxyd,  $\text{As}_2\text{O}_3$ : regulär kristallisierend als Arsenikblüte und monoklin als Claudetit. Die wichtigsten Arsenerze sind Sulfide, Arsenide und Sulfosalze:

Realgar  $\text{As}_2\text{S}_2$ , monoklin; Auripigment  $\text{As}_2\text{S}_3$ , rhombisch; Arsen kies (Mißpickel)  $\text{FeAsS}$ , rhombisch; helles Rotguldigerz  $(\text{AsS}_3)\text{Ag}_3$ , hexagonal; ferner Arsenide von Eisen, Nickel, Kobalt und Platin der allgemeinen Formel  $\text{MAs}_2$ ; Fahlerz: regulär kristallisierende Gemische von Sulfoarseniten und Sulfoantimoniten hauptsächlich von den Metallen Kupfer, Quecksilber, Eisen und Zink.

Das Arsen kann in zwei allotropen Modifikationen auftreten. In der stabilen Form als graues, sprödes Metall, hexagonal kristallisiert, das in feiner Verteilung schwarz oder braun erscheint. Ferner als gelbe, unbeständige Form, erhältlich durch rasche Kondensation von Arsendämpfen, die ebenfalls gelb gefärbt sind. Die gelbe Form ist im Gegensatz zu der grauen in Schwefelkohlenstoff löslich und geht sehr rasch bei der Belichtung in die stabile graue Modifikation über. Die gelbe Form bildet wie der gelbe Phosphor eine vieratomige Molekel ( $\text{As}_4$ ).

Lösungsmittel: In Salzsäure ist Arsen unlöslich, leichtlöslich dagegen in Salpetersäure und Königswasser. Verdünnte Salpetersäure löst das Metall unter Bildung von arseniger Säure  $\text{As}(\text{OH})_3$ ; konzentrierte Salpetersäure und Königswasser oxydieren zu Arsensäure  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Die beiden Oxyde des Arsens:



verhalten sich in wässriger Lösung wie Säureanhydride.

### A. Arsen(3)verbindungen.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Arsen leicht zu dampfförmigem Arsentrioxyd, wobei ein typischer Knoblauchgeruch wahrnehmbar ist. Bei der raschen und weitgehenden Kondensation

würde nach Filtration des Schwefelwasserstoffniederschlags in das Filtrat übergehen und auf Zusatz von Schwefelammonium mit den Gliedern der III. Gruppe niedergeschlagen werden. Verdünnt man aber, wie oben angegeben, mit Wasser, so fällt sicher alles Cadmium als Sulfid aus.

<sup>1)</sup> Im Dampfzustand und in Nitrobenzollösung hat man ausschließlich Doppelmoleküle  $\text{As}_4\text{O}_6$ .

des Dampfes bilden sich weiße, diamantglänzende winzige Oktaeder, welche für das Arsentrioxyd charakteristisch sind. Bei vorsichtiger Kühlung kann das Arsentrioxyd in Form eines amorphen Glases (Arsenglas) erhalten werden, das allmählich in die kristallinische Modifikation übergeht, indem es weiß und undurchsichtig (porzellanartig) wird.

Wir kennen das Arsentrioxyd in drei verschiedenen Modifikationen:

1. reguläres Arsentrioxyd (Giftmehl),
2. rhombisches bzw. monoklines Arsentrioxyd,
3. amorphes, glasiges Arsentrioxyd.

Die kristallinische Modifikation ist schwer löslich in Wasser (80 Teile kalten Wassers lösen 1 Teil Arsentrioxyd), die amorphe, glasige bedeutend leichter (25 Teile Wasser lösen in der Kälte 1 Teil Arsentrioxyd).

Beim Behandeln des Arsentrioxyds (Giftmehl) mit Wasser wird es von letzterem nicht benetzt; es schwimmt zum Teil auf demselben wie Mehl und verrät dadurch oft seine Anwesenheit.

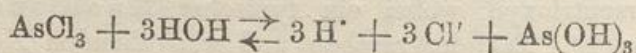
In Salzsäure löst sich das Arsentrioxyd ziemlich leicht, besonders in der Wärme, und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in wasserfreien glänzenden Oktaedern aus.

Als Säureanhydrid löst sich das Arsentrioxyd schon in ganz verdünnten Laugen, in Alkalikarbonat und in Ammoniak unter Bildung von einwertigen Arseniten:

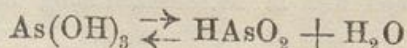


Die arsenige Säure  $\text{As}(\text{OH})_3$  ist nicht beständig. Sie spaltet sehr leicht Wasser ab und geht in das Anydrid über. Die wässrige Lösung stellt eine sehr schwache Säure dar. Dissociationskonstante der ersten Stufe  $K_1 = \text{ca. } 10^{-8}$ .

Mit Chlor verbindet sich das Arsen leicht zu Arsenrichlorid  $\text{AsCl}_3$ , das sich als Chlorid der arsenigen Säure genau so verhält, wie die entsprechende Phosphorverbindung  $\text{PCl}_3$ . Es ist eine farblose, bei  $134^\circ \text{C}$  siedende Flüssigkeit, welche analog allen Säurechloriden durch Wasser praktisch vollständig hydrolytisch gespalten wird:



Die wässrige Lösung des Arsenchlorids enthält daher, ebenso wie die verdünnte salzsaure Lösung des Trioxyds, das Arsen als arsenige Säure. Dabei ist in der Lösung noch ein labiles Gleichgewicht zwischen der orthoarsenigen und metaarsenigen Säure anzunehmen:



Wir wollen der Einfachheit halber die Reaktionen des dreiwertigen Arsens in saurer Lösung mit der orthoarsenigen Säure  $\text{As}(\text{OH})_3$ , in der alkalischen Lösung mit dem Metarsenit  $\text{AsO}_2'$  als dem charakteristischen Bestandteil formulieren, entsprechend den leicht darstellbaren Alkalisalzen, z. B.  $\text{NaAsO}_2$ .

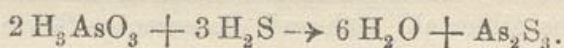
Die Sulfoarsenite wollen wir als Orthosalze formulieren, entsprechend den leicht erhältlichen  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$  mit dem  $\text{AsS}_3'''$ -Ion, respektive  $\text{HAsS}_3''$  und  $\text{H}_2\text{AsS}_3'$  je nach der Acidität.

Im Gegensatz zum  $\text{Sb}'''$  scheint  $\text{As}'''$  keine Oxyarsenite zu bilden. Mit zunehmender Konzentration des Chlorwasserstoffes nimmt auch die Menge des Arsenchlorids zu und in ganz konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ist fast alles Arsen als Trichlorid vorhanden. Erhitzt man eine solche Lösung von arseniger Säure in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, so entweicht Arsentrichlorid. Leitet man gleichzeitig Chlorwasserstoffgas ein, wodurch die höchste erreichbare Konzentration des Chlorwasserstoffes erzielt wird, so gelingt es leicht, alles Arsen aus der Lösung als Arsentrichlorid zu verflüchtigen. Beim Eindampfen einer salzsauren Lösung von arseniger Säure verflüchtigt sich daher unter Umständen alles Arsen als Trichlorid.

### Reaktionen auf nassem Wege.

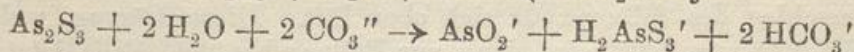
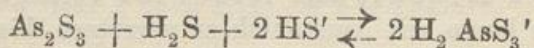
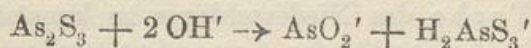
Löslichkeitsverhältnisse der Arsenite: Die Arsenite der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen Arsenite sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren.

1. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen rasch gelbes, flockiges Arsentrisulfid:



Das Arsentrisulfid ist in Salzsäure ganz unlöslich, sogar ziemlich konzentrierte, kochende Salzsäure (1 : 1) löst es nicht.<sup>1)</sup> Konzentrierte Salpetersäure oxydiert es zu Arsensäure und Schwefelsäure:

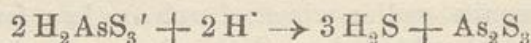
Sehr leicht löst sich das Arsentrisulfid bereits in den schwächsten Alkalien und Sulfoalkalien, so z. B. in Ammoniak, Ammonkarbonat und Ammonsulfid:



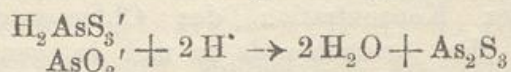
<sup>1)</sup> Durch längeres Erhitzen mit ganz konzentrierter Salzsäure wird das Arsensulfid allmählich in flüchtiges Arsenchlorid und Schwefelwasserstoff zersetzt (vgl. B. 30, 1649 [1897]).

Von Wasserstoffsperoxyd wird die Arsenit- und Sulfoarsenitlösung glatt zu Arseniat und Sulfat oxydiert. Auf diese Weise lassen sich Arsenite am bequemsten in Arseniate überführen.

Beim Ansäuern einer Sulfoarsenitlösung wird alles Arsen wieder als Trisulfid gefällt:



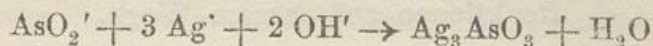
Auch beim Ansäuern eines äquimolaren Gemisches von Oxy- und Sulfoarsenit sollte die Fällung noch quantitativ sein:



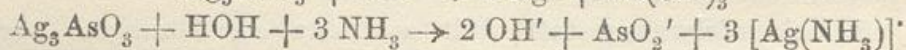
Da aber beim Ansäuern leicht etwas Schwefelwasserstoff entweicht, sichert man die vollständige Fällung des Arsens durch erneutes kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Um das Arsen aus seinen Lösungen als Trisulfid abzuscheiden, ist es daher immer nötig, gehörig anzusäuern, um die Bildung löslicher Sulfosalze zu verhindern.

2. Silbernitrat erzeugt aus neutralen Arsenitlösungen eine gelbe Fällung von Silberorthoarsenit (Unterschied von Arsensäure):



löslich in Salpetersäure und Ammoniak:



Durch Kochen dieser ammoniakalischen Silberlösung scheidet sich metallisches Silber ab, während die arsenige Säure in Arsensäure übergeht.

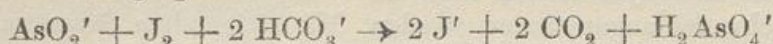
Um die Fällung quantitativ zu gestalten, muß man noch ein Alkali, am besten Ammoniak, hinzufügen. Da aber die Lösung des Arsenits bereits alkalisch reagiert, so ist es sehr schwer, den neutralen Punkt zu treffen. Meistens fügt man zu viel Alkali hinzu. Es ist daher praktischer, falls man die Fällung quantitativ machen will, was aber in der Regel ganz unnötig ist, da es nur darauf ankommt, die Farbe des Niederschlages zu konstatieren, um festzustellen, ob ein Arsenit oder Arseniat vorliegt, das Silbernitrat tropfenweise so lange mit Ammoniak zu versetzen, bis der entstandene Niederschlag des Silberoxyds sich eben löst. Diese Lösung, welche  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  enthält, wird dann zur Fällung benützt. Falls jetzt die Lösung noch zu alkalisch sein sollte, so leitet man Kohlendioxyd ein.

Liegt eine chloridhaltige Lösung vor, welche auf arsenige Säure zu prüfen ist, so säuert man sie mit Salpetersäure an und versetzt

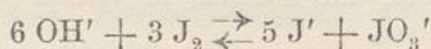
mit einem Überschuß von Silbernitrat, wodurch die Salzsäure quantitativ als Chlorsilber ausfällt, das abfiltriert wird. Das Filtrat, das die arsenige Säure und überschüssiges Silbernitrat enthält, überschichtet man sorgfältig mit verdünntem Ammoniak: Es entsteht alsdann an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten eine gelbe Zone von Silberarsenit. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

3. Magnesiumchlorid erzeugt in verdünnten Arsenitlösungen bei Gegenwart von Ammoniak und Ammonchlorid keine Fällung (Unterschied von Arseniaten).

4. Jodlösung wird durch arsenige Säure entfärbt, indem letztere zu Arsensäure oxydiert wird; die Reaktion verläuft nur in alkalischer Lösung quantitativ:



Man macht die Lösung, wie in der Gleichung angegeben, mit Bikarbonat alkalisch und nicht mit Soda oder gar mit Natronlauge, weil diese Jod binden durch Jodatbildung:

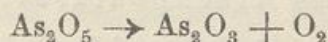


5. Zinnchlorür (Bettendorffs Probe). Fügt man zu konzentrierter Salzsäure einige Tropfen einer arsenigen Säure enthaltenden Lösung und hierauf  $\frac{1}{2}$  ccm mit Zinnchlorür gesättigte konzentrierte Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit rasch braun und nach einigem Stehen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen aus.<sup>1)</sup> Erhitzen beschleunigt die Reaktion. Eine verdünnte, wässrige Lösung von arseniger Säure gibt die Reaktion nicht.

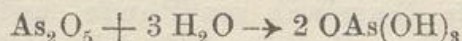
6. Natriumhypophosphit  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  reduziert eine stark saure Lösung von arseniger Säure beim Erwärmen zu metallischem Arsen, das sich in kolloidaler Form ausscheidet. Sehr empfindlich.

### B. Arsen(5)verbindungen.

Das Arsenpentoxyd, welches durch Erhitzen der Arsensäure erhalten wird, ist eine weiße schmelzbare Substanz, die durch Glühen in Arsentrioxyd übergeht:



In Wasser ist das Arsenpentoxyd reichlich löslich unter Bildung der Arsensäure:



welche ähnlich der Phosphorsäure stufenweise dissociiert. In neutraler bis ganz schwach saurer Lösung besteht primäres Arseniat mit dem

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu H. Scheucher, Über unsichtbare Spiegel von Arsen, Antimon und Wismut, Wiener Monatsch. 42, 411 (1921).

Ion  $\text{H}_2\text{AsO}_4'$ ; in phenolphthalein-alkalischer Lösung besteht das sekundäre Arseniat mit dem Ion  $\text{HAsO}_4''$ . Die Werte der Dissoziationskonstanten sind wie folgt:

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-3}; K_2 = 4 \cdot 10^{-5}; K_3 = 6 \cdot 10^{-10}$$

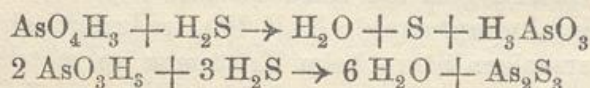
Beim Erhitzen spaltet die Arsensäure ziemlich leicht Wasser ab. Ohne Bildung von Pyroarsensäure entsteht direkt Metarsensäure  $\text{HAsO}_3$ , welche sich beim Lösen in Wasser rasch wieder zur Orthosäure hydratisiert.

Wir wollen der Einfachheit halber die Sulfoarsenate mit dem Ion  $\text{AsS}_4'''$ , die Sulfoxyarsenate mit dem Ion  $\text{SAsO}_3'''$  formulieren. In diesen Sulfoxyarsenaten muß der Sauerstoff stufenweise ersetzbar durch Schwefel angenommen werden. Mit steigendem Sauerstoffgehalt im Anion steigt die Schwerlöslichkeit der Barium- und Strontiumsalze. Salze des Ions  $\text{AsO}_2\text{S}_2'''$  lassen sich darstellen.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Arseniate der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Säuren.

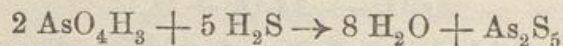
#### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine kalte, mäßig saure Arsensäurelösung, so bleibt die Flüssigkeit lange Zeit klar; allmählich aber trübt sie sich, indem die Arsensäure, unter Abscheidung von Schwefel, zu arseniger Säure reduziert wird, welche letztere dann rasch als Trisulfid fällt.



Leitet man den Schwefelwasserstoff in der Hitze in die Lösung ein, so findet die Reaktion weit rascher statt und infolgedessen auch die Fällung als Trisulfid.

Bei Anwesenheit von viel konzentrierter Salzsäure und raschem Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte, fällt rasch alles Arsen als Arsenpentasulfid aus:



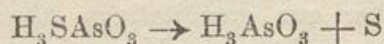
Arbeitet man mit konzentrierter, salzsaurer Lösung in der Wärme, so fällt ein Gemisch von Penta- und Trisulfid.

Dieses eigentümliche Verhalten läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die konzentrierte salzsaurer Lösung das Arsen zum wesentlichen Teil als Pentachlorid enthält, welches sich mit Schwefelwasserstoff rasch zu Pentasulfid umsetzt. Mit der Arsensäure, welche in verdünnter salzsaurer Lösung vorwiegt, reagiert der

Schwefelwasserstoff wesentlich anders. Nach Mac Cay<sup>1)</sup> entsteht zunächst Monthionarsensäure:



die in mäßig saurer Lösung langsam zerfällt nach der Gleichung:

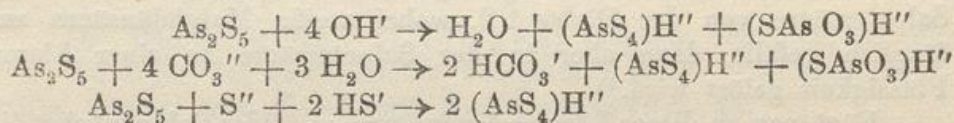


Die arsenige Säure bildet mit der Salzsäure der Lösung schon merkliche Mengen von Trichlorid, so daß mit weiterem Schwefelwasserstoff nun rasch Arsentrisulfid gefällt wird.

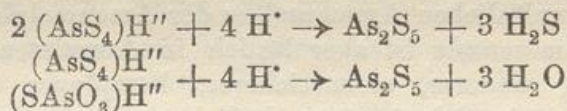
In der Hitze wird die Fällung mit vorausgehender Reduktion zur Arsen(3)stufe begünstigt.

Will man aus einer Arsensäurelösung das Arsen rasch mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von wenig Säure niederschlagen, so reduziert man die Arsensäure zuerst durch Kochen mit schwefliger Säure und leitet, nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefeldioxyds durch Kochen, Schwefelwasserstoff ein, wobei sofort die Fällung des Trisulfids entsteht.

Das Arsenpentasulfid ist wie das Trisulfid in kochender Salzsäure (1:1) völlig unlöslich, leicht löslich in Alkalien, Ammonkarbonat und Schwefelalkalien.

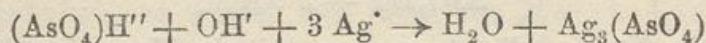


Durch Ansäuern dieser Lösungen fällt das Arsenpentasulfid wieder aus:



Durch rauchende Salpetersäure wird das Arsenpentasulfid zu Schwefelsäure und Arsensäure oxydiert, ebenso durch ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd.

2. Silbernitrat fällt aus neutralen Lösungen schokoladenbraunes Silberarseniat (Unterschied von arseniger Säure und Phosphorsäure):

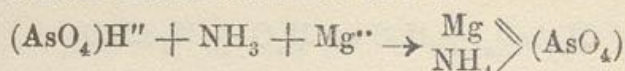


löslich in Säuren und in Ammoniak. Bei längerem Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die ammoniakalische Lösung fällt der Niederschlag wieder aus.

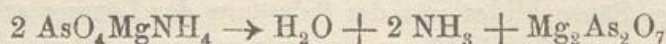
3. Magnesiumchlorid erzeugt bei Gegenwart von Salmiak

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 29, 36 (1902).

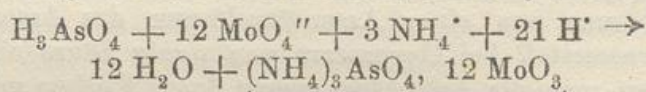
und Ammoniak eine weiße kristallinische Fällung von Magnesiumammoniumarseniat:



Dieser Niederschlag ist in ammoniakhaltigem Wasser fast unlöslich und wird daher zur quantitativen Abscheidung des Arsens benützt. Durch Glühen geht er in Magnesiumpyroarseniat über:



4. Ammonmolybdat, in großem Überschuß, erzeugt in salpetersaurer Lösung bei Siedehitze eine gelbe kristallinische Fällung von Ammoniumarsenmolybdat:



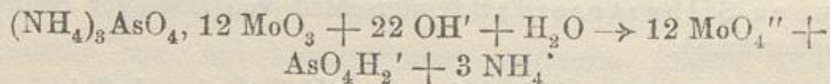
Noch schwerer löslich als das Ammoniumarsenmolybdat sind das entsprechende Rubidium- und besonders das Cäsiumsalz.

Die als Reagens verwendete Ammonmolybdatlösung wird wie folgt bereitet: Man löst 150 g käufliches Ammonmolybdat:  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = 3 (\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4 + 4 \text{H}_2\text{MoO}_4$  zu einem Liter in destilliertem Wasser und gießt diese Lösung in ein Liter Salpetersäure von der Dichte 1.2, wobei weiße Molybdänsäure anfänglich gefällt, dann aber in der Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird.<sup>1)</sup>

Fügt man zu dieser Lösung Arsensäure, so bildet sich zunächst die lösliche Arsenmolybdänsäure, die sich sofort mit vorhandenem Ammonnitrat (aus dem Ammonmolybdat stammend) umsetzt, unter Bildung des in Säuren unlöslichen Ammonsalzes der Arsenmolybdänsäure.

Dieses Ammonsalz ist aber löslich in Arseniaten der Alkalien unter Bildung anderer, arsenreicherer, komplexer Säuren, deren Ammonsalze in Salpetersäure löslich sind. Daher muß man stets einen großen Überschuß des Ammonmolybdats zur Fällung der Arsensäure verwenden.<sup>2)</sup>

Auch in Alkalien und Ammoniak löst sich das Ammonsalz der Arsenmolybdänsäure mit Leichtigkeit auf:



aus welcher Lösung die Arsensäure mittels Magnesiumchlorid als weißes kristallinisches Magnesiumammoniumarseniat gefällt wird.

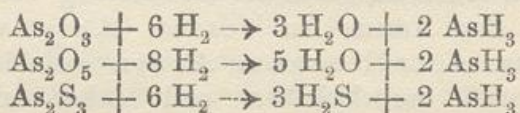
<sup>1)</sup> Häufig scheiden sich aus dieser Lösung gelbe Krusten von Molybdänsäure ( $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) ab.

<sup>2)</sup> Durch Zusatz einer konzentrierten Ammonnitratlösung nimmt die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich zu.

Wie wir später sehen werden, verhält sich die Phosphorsäure Magnesiumsalzen und Ammonmolybdat gegenüber genau so wie die Arsensäure. Sind daher Phosphorsäure und Arsensäure gleichzeitig in einer Lösung vorhanden, so fällt man zuerst das Arsen mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert und oxydiert das Sulfid mit rauchender Salpetersäure zu Arsensäure. Eine in dieser Lösung mittels Ammonmolybdat erhaltene Fällung kann jetzt nur von Arsensäure herrühren und ebenso würde eine, im Filtrat vom Arsensulfid, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Ammonmolybdat erzeugte gelbe Fällung die Anwesenheit der Phosphorsäure anzeigen.

### C. Reaktionen, welche sowohl die Arsentrioxyd- als auch die Arsenpentoxydverbindungen geben.

1. Die Marsh-Liebigsche Arsenprobe.<sup>1)</sup> Alle Arsenverbindungen werden in saurer Lösung durch naszierenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff  $\text{AsH}_3$  reduziert.



Die Reduktion der Sulfide geht langsam vor sich, die der Oxyde sogar bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Als Reduktionsmittel wendet man Zink und Schwefelsäure an.

Der erhaltene, sehr giftige, farblose Arsenwasserstoff besitzt eine Eigenschaft, welche uns gestattet, die minimalsten Spuren von Arsen, bis zu  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg As}$  mit der gewöhnlichen Apparatur und mikroanalytisch sogar noch  $10^{-7} \text{ mg As}$  mit Sicherheit zu erkennen. Leitet man das Gas durch eine mit Wasserstoff gefüllte glühende Glasröhre, so zerfällt es in Wasserstoff und metallisches Arsen, welches letzteres sich in Form eines braunschwarzen Arsenspiegels kurz hinter der Erhitzungsstelle an der Röhrenwandung ansetzt.

Die Probe ist enorm empfindlich und muß mit der allergrößten Vorsicht ausgeführt werden. Da fast alle Reagentien, namentlich das Zink und die Schwefelsäure des Handels, oft geringe Spuren von Arsen enthalten, so würde, falls diese zur Marsh-Liebigschen Probe verwendet würden, stets die Anwesenheit von Arsen konstatiert werden, wenn auch das Untersuchungsobjekt vollständig frei davon wäre.

<sup>1)</sup> Vgl. Zeitschr. angew. Ch. (1905), 416; ferner Ch. Ztg. (1912), 1465. Ferner die mikrochemische Ausführung der Probe nach Billeter u. Marfurt, Helv. Chim. Acta 6 (1923), 771.

Die Marsh-Liebigsche Probe findet dort Anwendung, wo es sich um die Auffindung so kleiner Arsenmengen handelt, daß sie nach den bisher besprochenen Methoden nicht nachgewiesen werden könnten. Bei Vergiftungsfällen und für den Nachweis von Arsen in Tapeten wendet man die Marsh-Liebigsche Methode oder Modifikationen derselben ausschließlich an und wir wollen dieselbe etwas eingehend besprechen, da für das völlige Gelingen der Probe, Bildung und Eigenschaften des Arsenwasserstoffes nach allen Richtungen bekannt sein müssen.

### Bildung und Eigenschaften des Arsenwasserstoffes.

a) Bildung. Arsenwasserstoff wird, wie bereits erwähnt, erhalten durch Reduktion von Arsenverbindungen mittels naszierenden Wasserstoffes. Zur Entwicklung des letzteren wendet man reines Zink und reine Schwefelsäure an. Bei Verwendung anderer Metalle und Säuren, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Schwefelsäure, werden zwar ebenfalls Arsenverbindungen zu Arsenwasserstoff reduziert, allein bei Anwendung von Eisen wird stets ein Teil des Arsens in festen Arsenwasserstoff verwandelt oder zu metallischem Arsen reduziert, welche in dem Reduktionsgefäß zurückbleiben und daher nicht zur Bestimmung gelangt. Zinn und Salzsäure reduzieren die Sauerstoffverbindungen des Arsens bei gewöhnlicher Temperatur nur höchst unvollkommen,<sup>1)</sup> während sich die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure glatt bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Chemisch reines Zink löst sich in chemisch reiner, verdünnter Schwefelsäure fast gar nicht auf, weshalb es vorteilhaft ist, das Zink durch einen geringen Zusatz eines fremden Metalls zu aktivieren. Zusatz eines Tropfens Platinchlorwasserstoffsäure bewirkt anfänglich eine raschere Wasserstoffentwicklung, die aber bald nachläßt und durch Zusatz von mehr Platin nicht mehr beschleunigt werden kann. Außerdem hat der Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure den Nachteil, daß erhebliche Mengen Arsen vom Platin zurückgehalten werden;<sup>2)</sup> man kann nach dieser Methode Mengen von  $\text{As}_2\text{O}_3$  unter  $0.005\text{ mg}$  nicht mehr nachweisen.<sup>3)</sup> Weit bessere Resultate erhält man mit Zinkplatinlegierungen; so fand F. Hefti<sup>3)</sup> bei Anwendung einer Legierung mit  $10\%$  Platin, daß die Wasserstoffentwicklung gleichmäßig und dauernd beschleunigt und viel weniger Arsen vom Platin

<sup>1)</sup> So konnte Vanino (Z. f. angew. Ch. 1902, S. 827) mittels Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Mengen unter  $2\text{ mg As}_2\text{O}_3$  und sogar bei gleichzeitigem Zusatz von Platin, Mengen unter  $\frac{1}{10}\text{ mg}$  nicht mehr nachweisen.

<sup>2)</sup> Bernstein, Inaug.-Dissert. Rostock 1870.

<sup>3)</sup> F. Hefti, Inaug.-Dissert. Zürich 1907.

zurückgehalten wurde. Man kann so Mengen  $\text{As}_2\text{O}_3$  bis zu  $0.0005 \text{ mg}$  sicher nachweisen. Das beste Aktivierungsmittel aber ist Kupfer in Form einer Zinkkupferlegierung, die wie folgt bereitet wird:<sup>1)</sup> 20 g Kahlbaum'sches Zink („für forensische Zwecke“) werden in einem kleinen hessischen Tiegel geschmolzen. In das flüssige Metall rührt man mit einer Zinkstange eine Spur Kupfer („Naturkupfer C“ von B. Ullmann & Cie. in Fürth) ein und granuliert durch Eingießen in Wasser, wobei man Sorge trägt, daß die Oxydschicht möglichst vollständig im Tiegel zurückbleibt. Mit dieser Legierung und einer 15%igen Schwefelsäure erhält man eine dauernde, regelmäßige Gasentwicklung und es gelingt, Mengen  $\text{As}_2\text{O}_3$  bis zu  $0.00025 \text{ mg}$  sicher nachzuweisen.

Auch in alkalischer Lösung wird As,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{AsS}_3$  durch naszierenden Wasserstoff leicht zu Arsenwasserstoff reduziert, so durch Natriumamalgam, Aluminium oder Devardasche Legierung und Kalilauge. Die Reduktion erfolgt sehr rasch und es kann der Arsenwasserstoff mittels der Gutzeitschen (vgl. Seite 243) Reaktion in wenigen Minuten nachgewiesen werden. Gegenwart von organischer Substanz verhindert die Reaktion; 3 ccm Urin, worin 1 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  gelöst war, gaben nach stundenlanger Behandlung mit Devardascher Legierung und Kalilauge keine Spur von Arsenwasserstoff. In solchen Fällen muß die organische Substanz zerstört werden, ehe man auf Arsen prüft (vgl. Seite 240 und 242).

Arsenwasserstoff wird auch erhalten durch Lösen mancher Arsenide in Salz- oder Schwefelsäure:



Durch den elektrischen Strom werden Arsenite, nicht aber Arseniate, in alkalischer Lösung reduziert. Es lassen sich daher nach E. Covelli<sup>2)</sup> Arsenite neben Arseniaten nachweisen.

Erwähnen will ich noch, daß gewisse Schimmelpilze, namentlich *Penicillium brevicaulis*, die Fähigkeit besitzen, flüchtiges Äthylkakodyloxid ( $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2$ )<sup>3)</sup> zu bilden, das durch einen knoblauchartigen Geruch ausgezeichnet ist, wenn der Nährboden auch nur Spuren von Arsen in löslicher Form enthält. Unlösliche Arseniate entwickeln bei Gegenwart obiger Pilze kein Äthylkakodyloxid.<sup>4)</sup>

Die Eisenarsenide werden durch Säuren nur schwer angegriffen, entwickeln aber bei Anwesenheit von überschüssigem Eisen, infolge der Bildung von naszierendem Wasserstoff, reichlich gas-

<sup>1)</sup> F. Hefti, Inaug.-Dissert. Zürich 1907.

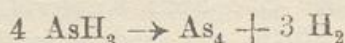
<sup>2)</sup> Ch. Ztg. 1909, S. 1209.

<sup>3)</sup> B. 47, 2640 (1914).

<sup>4)</sup> B. 1914, S. 2641.

förmigen und festen Arsenwasserstoff; daher liefert arsenhaltiges Schwefeleisen mit Säuren stets arsenhaltigen Schwefelwasserstoff.

b) Eigenschaften. Arsenwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm riechendes, äußerst giftiges Gas, welches durch Erhitzen bei Luftabschluß in Arsen und Wasserstoff zerfällt:



Beim Erhitzen an der Luft verbrennt er zu Wasser und Arsentrioxyd. Durch festes Jod wird er unter Bildung von Jodwasserstoff in Arsenjodid verwandelt:



Diese Reaktion findet statt, wenn man Arsenwasserstoff über festes Jod leitet. Man benützt diese Eigenschaft, um Schwefelwasserstoff von Arsenwasserstoff zu befreien, da Schwefelwasserstoff auf festes Jod nicht einwirkt, sondern nur auf wässrige Jodlösungen.<sup>1)</sup> Durch Schwefelwasserstoff wird Arsenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber bei Temperaturen von 230° C an, unter Bildung von Schwefelarsen und Wasserstoff.

Arsenwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel: Silbersalze werden zu Metall reduziert (siehe Seite 243).

### Die Ausführung der Marsh-Liebigschen Probe.

Man verwendet hiezu zweckmäßig den in Fig. 21 abgebildeten, von G. Lockemann<sup>2)</sup> beschriebenen Apparat.

In den ca. 100–150 *ccm* fassenden Kolben *K* bringt man 6–8 *g* granuliertes, kupferhaltiges Zink und etwa 20 *ccm* arsenfreie Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure von der Dichte 1.82 + 7 Vol. Wasser). Es beginnt sofort eine lebhafte, regelmäßige Wasserstoffentwicklung und nach 20 Minuten ist die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt. Man zündet hierauf den bei *b* entweichenden Wasserstoff an, wobei man eine Flamme von 2 bis 3 *mm* Höhe erhält. Während des ganzen Versuches sorgt man dafür, daß die Flamme diese Größe behält; sollte sie größer werden, so kühlt man den Kolben *K* durch Einstellen in kaltes Wasser ab, im umgekehrten Falle vergrößert man sie durch Nachgießen von etwas mehr Schwefelsäure oder durch Einstellen des Kolbens *K* in warmes Wasser.

<sup>1)</sup> Jacobson, B. 20 (1887), S. 1999. Nach F. Politzer, Ztschr. anorgan. Ch. 64 (1909), S. 121, wirkt trockenes Jod bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich ein.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Ch. (1905) 427 u. 491.

Vor jedem Versuch hat man sich von der Arsenfreiheit der Reagentien (Zink und Schwefelsäure) zu überzeugen. Das geschieht, indem man die mit Kupferdrahtnetz umwickelte, 5 mm weite, zu

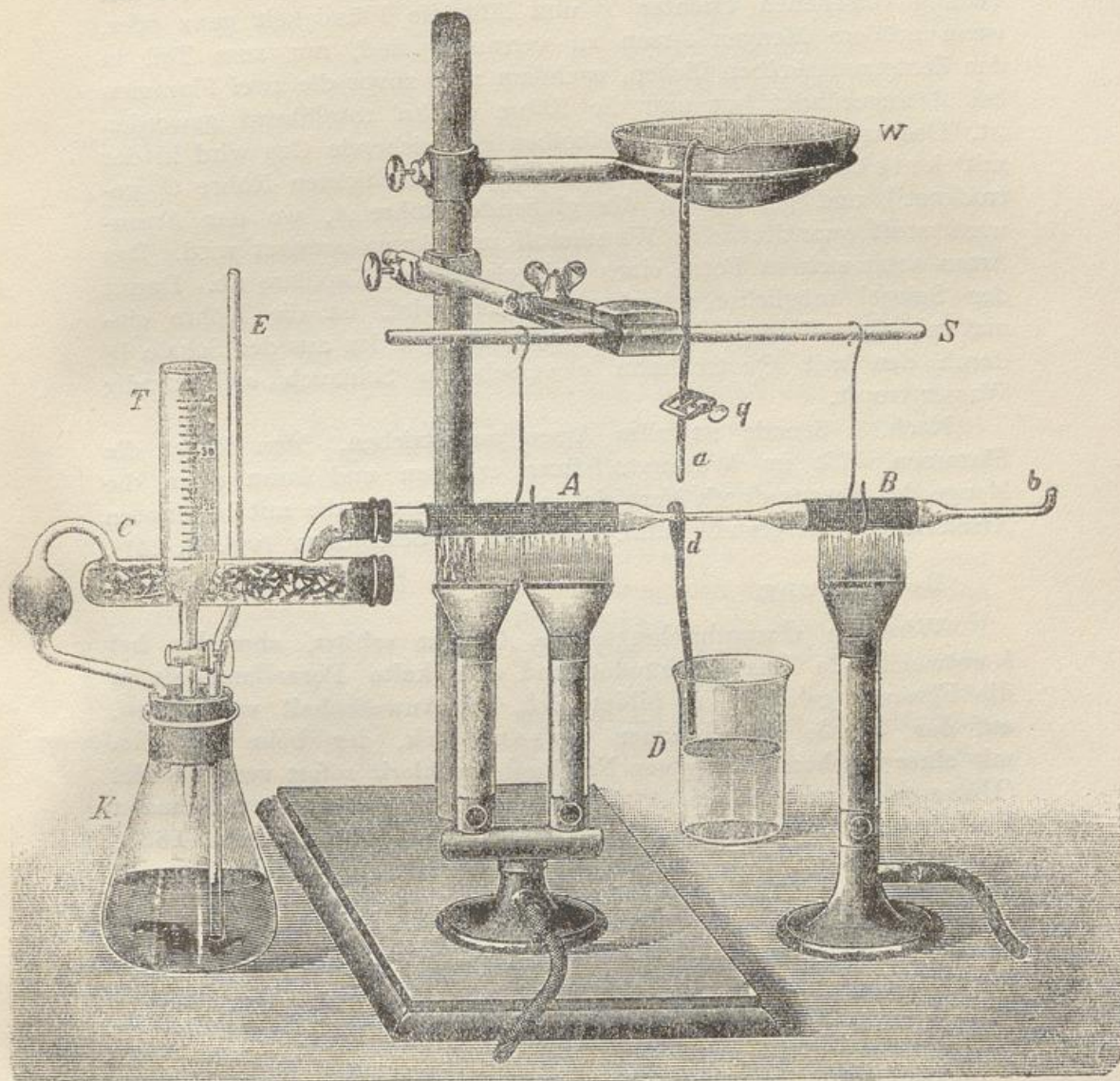


Fig. 21.

einer 1.5–2 mm weiten Kapillare ausgezogene Röhre von schwer schmelzbarem Glase bei B erhitzt. Entsteht nach 20 Minuten in der engen Kapillare rechts von der Erhitzungsstelle kein Arsen-  
spiegel, so sind die Reagentien rein und man schreitet zu dem eigentlichen Versuch.

Man bringt die auf Arsen zu prüfende, schwefelsäurehaltige Lösung, die frei von organischen Substanzen, Sulfiden, Chloriden, Nitraten oder anderen oxydierenden Substanzen sein muß, in den mit Teilung versehenen Trichter *T* und läßt die Flüssigkeit ganz oder, wenn größere Mengen Arsen zu vermuten sind, nur zum Teil in den Zersetzungskolben fließen, nachdem man zuvor die zwei Flammen bei *A* angezündet hat und die Röhre dunkel rotglühend geworden ist. Das aus dem Entwicklungskolben entweichende Gas wird in der mit kristallisiertem Chlorcalcium beschickten Röhre *C* getrocknet<sup>1)</sup> und gelangt in die glühende Röhre *A*, wo der Arsenwasserstoff quantitativ in Wasserstoff und Arsen zersetzt wird. Das Arsen setzt sich in Form eines Spiegels in der Kapillare ab. Damit der Spiegel möglichst scharf abgegrenzt wird, ist die Röhre einmal mit einem Lampendocht *d* umwickelt, auf den aus der Schale *W* durch den mit Quetschhahn *q* versehenen Schlauch *a* beständig Wasser tropft.

Nach 1 Stunde ist alles Arsen ausgetrieben. Man löscht die Flammen, läßt im Wasserstoffstrom erkalten und kann dann die Menge des Arsens durch Vergleichen mit Spiegeln, die mit bekannten Arsenmengen hergestellt sind, sehr genau bestimmen (vgl. S. 241).

#### Bemerkung.

Wird die Gasentbindungsröhre *A* nicht erhitzt, aber das bei *b* entweichende Gas angezündet und eine kalte Porzellanschale in die Flamme gehalten, so bildet sich, bei Anwesenheit von Arsen, auf der Schale ein brauner Arsenfleck, der beim Betupfen mit einer frischen Lösung von Natriumhypochlorit sofort verschwindet (Unterschied von Antimon).<sup>2)</sup> Die Probe in dieser Form wurde zuerst von James Marsh angegeben (Edinb. New Philos. Journ. 1836, S. 229, und Rep. f. d. Pharm. 1837, Bd. IX, S. 220) und wird nach ihm die Marshsche Arsenprobe genannt.

<sup>1)</sup> Man darf, wie Lockemann (loc. cit.) gezeigt hat, das Gas nicht durch gekörntes Chlorcalcium, das sich zwischen Watte- oder Glaswollebäuschen befindet, trocknen, weil diese porösen Stoffe merkliche Mengen Arsenwasserstoff okkludieren.

<sup>2)</sup> Die Natriumhypochloritlösung bereitet man, indem man 7 g reines NaOH zu 100 ccm in Wasser löst und in der Kälte Chlor einleitet, bis eine Gewichtszunahme von 4.4 g erfolgt. Hauptbedingung ist, daß die Lösung alkalisch bleibt. Enthält die Lösung überschüssiges Chlor, so wird sie mit der Zeit sauer und löst dann auch die Antimonflecke. Hypochloritlösungen, die durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit NaCO<sub>3</sub> und Abfiltrieren des CaCO<sub>3</sub> hergestellt werden, lösen, wenn frisch bereitet, die Antimonflecke nicht auf, wohl aber nach längerem Stehen an der Luft (vgl. Ch. Ztg. 1916, S. 209). Der Grund hievon ist wohl darin zu suchen, daß durch die Einwirkung des CO<sub>2</sub> der Luft sich Chlor entwickelt, das durch Hydrolyse in HOCl und HCl zerfällt, wodurch die Lösung sauer wird.

Hat man einen Spiegel erhalten, so schneidet man die Röhre nach dem Erkalten rechts und links vom Spiegel ab und führt folgende Kontrollproben aus. In der kleinen, beiderseits offenen Röhre

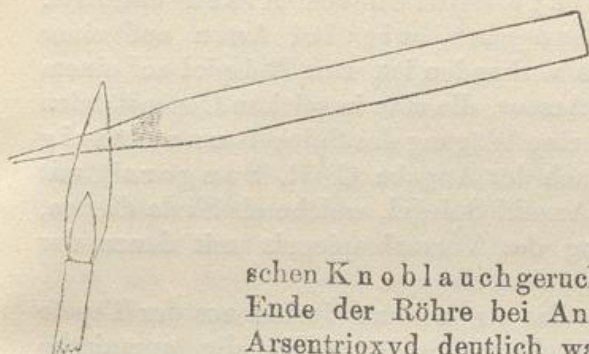


Fig. 22.

(Fig. 22) sitzt der Arsen-  
spiegel. Man hält die Röhre  
schräg und erhitzt über einer  
kleinen Flamme, wodurch  
das Arsen durch die ein-  
strömende Luft zu Arsen-  
trioxyd verbrennt, unter Ver-  
breitung des charakteristi-

schen Knoblauchgeruches, den man am oberen weiten  
Ende der Röhre bei Anwesenheit von nur  $\frac{1}{100}$  mg  
Arsentrioxyd deutlich wahrnehmen kann. Nach dem  
Erkalten der Röhre setzt sich das gebildete Arsentrioxyd  
bei  $\alpha$  an der Glaswandung in Form von diamant-  
glänzenden Oktaedern an, die man mit der Lupe,  
oft sogar mit bloßem Auge, deutlich erkennen kann.

Schon diese drei Daten: Metall-  
spiegel, der unter Verbreitung eines  
Knoblauchgeruches verbrennt  
und Bildung von diamantglänzenden  
Oktaedern, genügen, um mit  
Sicherheit die Anwesenheit von Arsen  
festzustellen; aber je mehr Beweise  
man bringen kann, desto zuverlässiger  
ist das Resultat. Hat man also die  
Oktaeder erkannt, so schmilzt man die  
feine Spitze der Röhre zu, bringt mittels  
einer Kapillarröhre 1—2 Tropfen  
konzentrierte reine Salzsäure in die  
Röhre, befeuchtet damit die Kristalle  
von Arsentrioxyd durch Hin- und Her-  
fließenlassen der Säure, fügt noch 6—10  
Tropfen destilliertes Wasser hinzu und  
leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei  
gelbes Arsentrisulfid entsteht.

Den Schwefelwasserstoff ent-  
wickelt man am besten aus einer Lösung  
von Schwefelnatrium durch Einfließen-  
lassen in verdünnte Schwefelsäure,  
wie in Fig. 23 angedeutet wird.

In dem oberen Teile des Reagenzglases  
befindet sich ein Bausch Watte, welcher verhindert, daß Flüssigkeits-  
teile durch Überspritzen in die Arsenlösung gelangen.

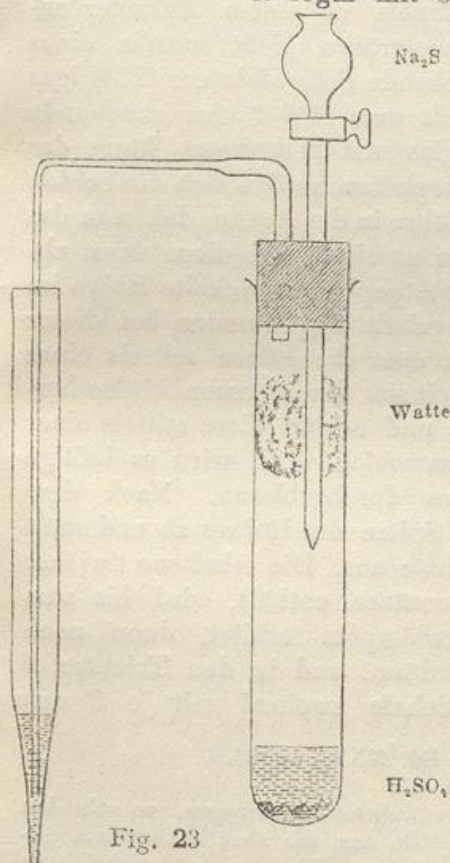


Fig. 23

Als Beispiel der praktischen Anwendung dieser Methode wollen wir einen sehr häufig vorkommenden Fall hier genau erörtern; nämlich den Nachweis von Arsen in Tapeten etc. Es wird kaum eine Tapete geben, die nicht geringe Spuren von Arsen enthielte. Es handelt sich aber darum anzugeben, wieviel Arsen auf einer bestimmten Fläche der Tapete vorhanden ist, zum Beispiel auf einem Quadratmeter. Die Menge des Arsens, die man in solchen Gegenständen findet, ist jedoch so gering, daß eine Wägung des Spiegels unzulässig wäre. Man erzeugt deshalb nach der Angabe C. R. Sangers<sup>1)</sup> mit bekannten Arsenmengen eine Anzahl Spiegel, welche als Skala dienen, und erhält durch Vergleichung des Versuchsspiegels mit denen der Skala die wirklich vorhandene Arsenmenge.

Wir müssen also zunächst das Arsen ohne Verlust aus der Tapete extrahieren und zu diesem Zwecke ist es notwendig, die organische Substanz zu zerstören, was am besten wie folgt geschieht:

### Zerstörung der organischen Substanz.<sup>2)</sup>

Man wickelt genau 1  $dm^2$  der Tapete zu einem Zylinder zusammen, bringt diesen in eine Einschmelzröhre, gießt mittels eines langstieligen Trichters 2  $ccm$  reine rauchende Schwefelsäure (25%iges Oleum, Kahlbaum) hinzu. Hierauf gießt man 3—4  $ccm$  rauchende Salpetersäure in ein kleines Reagenzglas und läßt dieses längs der Wandung des Rohres sorgfältig hinuntergleiten, so daß sich die beiden Säuren nicht mischen und schmilzt die Röhre in der Art zu, daß man das obere Ende zu einer dicken Kapillare auszieht und diese dann abschmilzt. Nun erhitzt man die mit Asbestpapier umwickelte Röhre im Kanonenofen langsam auf ca.  $230^\circ$  und erhält  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten zieht man die Röhre mittels eines vorher daran befestigten Drahtes so weit aus der eisernen Hülse hervor, daß nur die Kapillare herausragt und erhitzt diese mittels einer kleinen Bunsenflamme. Sobald das Glas weich wird, wird es infolge des im Innern herrschenden Druckes durchgeblasen. Nach dem Entweichen der Gase sprengt man die Spitze des Rohres ab und spült Spitze und Rohr in eine Porzellanschale aus. Die erhaltene farblose Lösung,<sup>3)</sup> welche alles Arsen als Arsensäure enthält, wird bis zum starken Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, dann nach dem Erkalten mit 15  $ccm$  Wasser verdünnt und in den Trichter T (Fig. 21, Seite 237) gegossen, die Schale zweimal mit je 3  $ccm$

<sup>1)</sup> Amer. Acad. of Arts and Sciences Bd. XXVI, S. 24.

<sup>2)</sup> F. Hefti, Dissert. Zürich 1907, S. 46.

<sup>3)</sup> Enthält das Papier Eisen- oder Aluminiumverbindungen, so scheiden sich in der Einschmelzröhre wasserfreie Sulfate aus, die aber leicht beim Erwärmen mit Wasser in Lösung gebracht werden. Die soeben beschriebene Methode zur Zerstörung der organischen Substanz übertrifft alle anderen bei weitem an Genauigkeit und sauberer Ausführung.

Wasser nachgespült. Nach Mischung der Flüssigkeit im Trichter mittels eines kleinen Glasstabes, notiert man das Volumen der Flüssigkeit.<sup>1)</sup> Während dieser Operation wird der Marshsche Apparat vorbereitet und von Luft befreit.

Nun bringt man einige Tropfen der Lösung aus dem Trichter *T* in den Reduktionskolben *K*. Erscheint nach 3—4 Minuten kein Spiegel, so fügt man  $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$  der Lösung hinzu, und wenn jetzt nach 5 Minuten kein Spiegel erscheint, die ganze Lösung. Man verfährt in dieser Weise, um nicht zu starke Spiegel zu erhalten, weil dann die Menge des vorhandenen Arsens sehr schwer abzuschätzen ist. Nach 25 Minuten hat sich, wenn nicht mehr als 0.05 mg Arsen trioxyd vorhanden war, alles Arsen abgeschieden. Hat man nach 15 Minuten unter Anwendung eines Bruchteiles der Lösung einen dieser Arsenmenge entsprechenden Spiegel erhalten, so setzt man nichts mehr von der Flüssigkeit hinzu, läßt aber den Apparat noch 10 Minuten im Gange, löscht dann die Flamme und läßt im Wasserstoffstrome erkalten, vergleicht den Spiegel mit der unten angegebenen Skala, um dessen Gewicht zu ermitteln, und mißt den übrigen Teil der Lösung, um die verwendete Menge derselben festzustellen.

Hat man genügend Material, so führt man mit einer neuen Röhre eine neue Probe aus.

Zum besseren Verständnis seien hier die Resultate einiger Bestimmungen dieser Art angeführt:

Angewendete $\text{cm}^2$ Tapete	Gewicht des Extrakts	Gewicht des verwendeten Extrakts	Gewicht des erhaltenen Spiegels	Gesamtmenge $\text{As}_2\text{O}_3$ im Extrakt	$\text{As}_2\text{O}_3$ per $\text{m}^2$
100	31.63 g	31.63 g	0 mg	0 mg	0 mg
100	30.11 g	10.23 g	0.015 mg	0.044 mg	4.4 mg
		9.87 g	0.013 mg	0.040 mg	4.0 mg
100	28.72 g	8.32 g	0.045 mg	0.155 mg	15.5 mg
		7.53 g	0.042 mg	0.163 mg	16.3 mg
50	30.22 g	2.64 g	0.015 mg	0.172 mg	34.4 mg
		3.22 g	0.020 mg	0.188 mg	37.4 mg

Die Vergleichung der Spiegel geschieht am besten in durchgehendem Lichte.

Zur Herstellung der Normalspiegel verfährt man wie folgt: man löst 0.1 g reines, sublimiertes Arsen trioxyd in wenig Natriumkarbonat, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und verdünnt bis zum Liter. Von dieser Lösung, wovon 1 ccm 0.1 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  enthält, werden 10 ccm auf 1 l verdünnt und man erhält

<sup>1)</sup> Statt die Flüssigkeit zu messen, kann man sie wägen.

somit eine Lösung, wovon 1 *ccm* 0.001 *mg*  $\text{As}_2\text{O}_3$  enthält. Von dieser Lösung mißt man mittels einer feinen Pipette 0.25 *ccm*, 0.5 *ccm*, 1 *ccm*, 2 *ccm*, 3 *ccm* etc. ab, bringt sie der Reihe nach in den Marshschen Apparat und erhält die entsprechenden Spiegel. Um diese haltbar zu machen, bringt man in den erweiterten Teil der Röhren ein wenig Phosphorpentoxyd und schmilzt die Röhre zu.<sup>1)</sup> So halten sich die Spiegel im Dunkeln sehr lange; am Lichte blassen sie bald ab. Auch in offenen Röhren halten sich die Spiegel im Dunkeln sehr lange. Spiegel, welche in mit Wasserstoff gefüllten Röhren eingeschmolzen sind, verschwinden nach einigen Monaten.

Nach Billeter<sup>2)</sup> kann die organische Substanz auch folgendermaßen zerstört werden: Die Substanz wird mit rauchender Salpetersäure in der Kälte stehen gelassen, bis sich eine gleichmäßig homogene Flüssigkeit bildet. Dann fügt man etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu, und erwärmt sorgfältig. Die Salpetersäure wird abgeraucht, und die Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Natriumkarbonat neutralisiert. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit 2 *g* Kaliumperchlorat und 0.3 *g* Kaliumbromid gemischt, und im Platintiegel bei dunkler Rotglut bis zum ruhigen Fließen erhitzt. Die Schmelze, die nun alles Arsen als Arsensäure enthält kann nun im Marshschen Apparat weiter verarbeitet werden.

#### Prüfung von Harn, Blut, Milch, Bier etc. auf Arsen.

(Blut, Milch, Bier etc.)

100 *ccm* der betreffenden Flüssigkeit verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockene. Der Rückstand wird mittels eines Spatels möglichst vollständig in eine Einschmelzröhre gebracht und hierauf 4 *ccm* 25%iges Oleum hinzugefügt. Um die letzten Überreste aus der Schale ins Rohr zu bringen, gibt man 2 *ccm* rauchende Salpetersäure in die Schale, benetzt hiemit die ganze Schalenwandung und gießt die Flüssigkeit in ein kleines Reagenzglas ab. Diese Operation wiederholt man zweimal mit je 3 *ccm* der Säure und läßt dann das Reagenzglas in die Einschmelzröhre gleiten. Dann schmilzt man zu und erhitzt während 1 Stunde auf 160°. Nach dem Erkalten öffnet man die Spitze, um den starken Überdruck zu beseitigen, schmilzt wieder zu und erhitzt noch  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf 230°. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

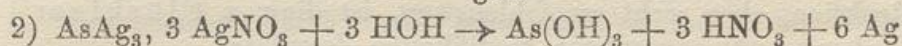
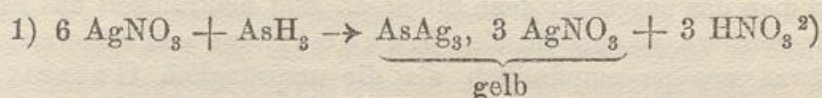
Bei Harn verfährt man etwas anders. Man verdampft nicht ganz zur Trockene, sondern bis zur Sirupkonsistenz, streicht den Sirup auf ein Schiffchen, das man in die Einschmelzröhre gleiten läßt. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben. Für weitere Methoden

<sup>1)</sup> Panzer, Chem. Zentralbl. 1903, II, S. 821.

<sup>2)</sup> O. Billeter und E. Marfurt, Helv. 6, 771 (1923).

zum Nachweis von Arsen in organischen Substanzen siehe O. Billeter und E. Marfurt, I. C.

2. Die Gutzeitsche Arsenprobe<sup>1)</sup> gründet sich auf das Verhalten von Arsenwasserstoff zu einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat (1 : 1) oder besser zum festen Salz. Zuerst färbt sich das Silbernitrat gelb und dann schwarz; es spielen sich hierbei folgende Reaktionen ab:



Man führt die Probe wie folgt aus: In ein kleines Reagenzglas (Fig. 24) bringt man eine geringe Menge der zu prüfenden Substanz, wirft ein Körnchen arsenfreies Zink hinein, übergießt mit verdünnter Schwefelsäure und schiebt in den oberen Teil der Röhre einen Bausch

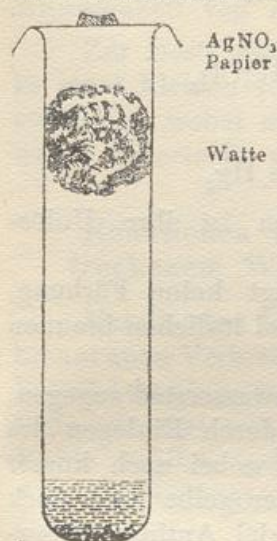


Fig. 24.

Watte, der als Filter dient. Über die Mündung des Glases legt man ein Stück Filtrierpapier und auf dieses einen Kristall von Silbernitrat.

Ist Arsen zugegen, so färbt sich das Silbernitrat zuerst gelb und bald darauf schwarz.

Diese Reaktion, welche vielfach zur raschen Prüfung von Säuren des Handels auf Arsen verwendet wird, ist nicht so zuverlässig, wie die Bettendorffsche Probe (Seite 229), weil Phosphorwasserstoff<sup>3)</sup> und Antimonwasserstoff mit Silbernitrat ganz ähnliche Reaktionen geben, während sie nicht von Zinnchlorür reduziert werden.

Läßt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Silbernitratlösung einwirken, so entsteht die gelbe Verbindung,  $\text{AsAg}_3, 3 \text{AgNO}_3$  nicht, weil dieselbe durch das Wasser sofort zersetzt wird:



Filtrierte man das ausgeschiedene Silber ab und überschichtet das Filtrat mit Ammoniak, so entsteht eine gelbe Zone von Silberarsenit.

Diese Reaktion verläuft nie ganz quantitativ; das ausgeschiedene Silber enthält stets geringe Mengen  $\text{Ag}_3\text{As}$ .

Macht man die Silberlösung ammoniakalisch, so wird der Arsenwasserstoff wohl quantitativ absorbiert; allein das ausgeschiedene Silber ist immer noch arsenhaltig und die Lösung enthält geringe

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 1879, S. 263.

<sup>2)</sup> B. 19 (1883), 2435.

<sup>3)</sup> Das im Handel vorkommende Zink enthält oft geringe Mengen Phosphor

Mengen Arsensäure. Erhitzt man aber die Silbernitrat und Ammonarsenit enthaltende Lösung zum Sieden, so geht die arsenige Säure, unter Abscheidung von Silber, quantitativ in Arsensäure über.

Es werden unter diesen Umständen für je 1  $\text{AsH}_3$ , 8 Ag abgeschieden:



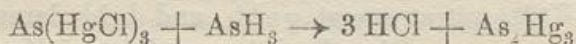
Filtrierte man das ausgeschiedene Silber ab und neutralisiert das Filtrat mit Salpetersäure, so entsteht eine braune Fällung von Silberarseniat.

Etwas weniger empfindlich als die ursprünglich Gutzeitsche Reaktion, aber recht empfehlenswert, ist die von Flückiger<sup>1)</sup> und Lehmann<sup>2)</sup> angegebene Modifikation derselben.

Statt Arsenwasserstoff auf Silbernitrat lassen sie ihn auf Merkurichloridpapier<sup>3)</sup> einwirken, wobei dieses zuerst gelb und durch weitere Einwirkung des Arsenwasserstoffes braun gefärbt wird.<sup>4)</sup> Die genaue Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht bekannt. Vielleicht bildet sich zuerst:



und dann durch weitere Einwirkung des  $\text{AsH}_3$ :



Charakteristisch für diese Arsenverbindungen ist ihre Unlöslichkeit in 80%igem Alkohol.

Antimonwasserstoff in geringer Menge erzeugt keine Färbung, dagegen in etwas größerer Menge, einen in Alkohol löslichen braunen Fleck.

Sind daher sowohl Arsen- als auch Antimonwasserstoff zugegen, so erkennt man die Anwesenheit des ersteren durch Einlegen des ausgeschnittenen Fleckes in 80%igen Alkohol, wobei nach kurzer Zeit der braune Antimonfleck verschwindet und der gelbe Arsenfleck deutlich zum Vorschein kommt. Ist aber sehr viel Antimonwasserstoff zugegen, so verschwindet der dadurch erzeugte grauschwarze Fleck beim Behandeln mit Alkohol nicht mehr, so daß in diesem Falle der Nachweis des Arsens unmöglich ist.<sup>5)</sup>

**3. Die Reinsche Probe<sup>6)</sup>** ist recht bequem, wenn auch nicht so empfindlich, wie die soeben besprochenen Proben.

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. [3] 27 (1889).

<sup>2)</sup> Pharm. Ztg. Berlin 36 (1892).

<sup>3)</sup> Zur Herstellung des Merkurichloridpapiers, benetzt man Filtrierpapier mit einer alkoholischen Lösung von Merkurichlorid, verdunstet den Alkohol und wiederholt die Operation 4–5mal.

<sup>4)</sup> A. Gotthelf, J. Soc. Chem. Ind. 22 (1903), S. 191.

<sup>5)</sup> Vgl. auch C. R. Sanger, Proceed. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences, Vol. XLIII (1907), S. 297. Vgl. Bd. II, 6. Aufl., S. 174.

<sup>6)</sup> J. prakt. Ch. 24 (1841), S. 244.

Taucht man in eine salzsaure Lösung von arseniger Säure einen Streifen blanken Kupferbleches, so färbt sich das Kupfer grau, indem sich Arsen auf das Kupfer niederschlägt, unter Bildung von Kupferarsenid von der Formel  $\text{As}_2\text{Cu}_3$ .

Aus konzentrierten Lösungen scheidet sich das Arsen schon in der Kälte, aus verdünnten erst in der Hitze ab. Bei Anwesenheit von viel Arsen schält sich das graue Kupferarsenid vom Kupfer ab. Da Antimon ebenfalls durch Kupfer aus seinen Lösungen abgeschieden wird, so muß die Anwesenheit des Arsens in der grauen Masse durch eine Reaktion auf trockenem Wege bestätigt werden. Arsen-säure wird ebenfalls durch Kupfer reduziert, aber nur in der Hitze.

Man wendet die Reinsche Probe häufig an zum Nachweis von Arsen in Tapeten. Die zerschnittene Tapete wird mit Salzsäure (1 : 2) übergossen, ein Stückchen blankes Kupferblech zugesetzt und erhitzt, wobei eine Graufärbung des Kupfers die Anwesenheit von Arsen anzeigt.

Zur Bestätigung, erhitzt man das grau gewordene Kupferblech in einer kleinen Röhre von schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrom, wobei man einen Arsenspiegel erhält, der nach Seite 239 weiter untersucht wird.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Metallisches Arsen verbrennt unter Verbreitung von Knoblauchgeruch. Mit Soda gemengt und auf der Kohle erhitzt, geben alle Arsenverbindungen diesen Geruch.

Sauerstoffverbindungen des Arsens werden in der oberen Reduktionsflamme leicht zu Metall reduziert. Hält man unmittelbar über die Probe eine durch Wasser gekühlte, außen glasierte Porzellanschale, so kondensiert sich der Metaldampf auf derselben, unter Bildung eines braunschwarzen Beschlages, der, mit Natriumhypochloritlösung be-

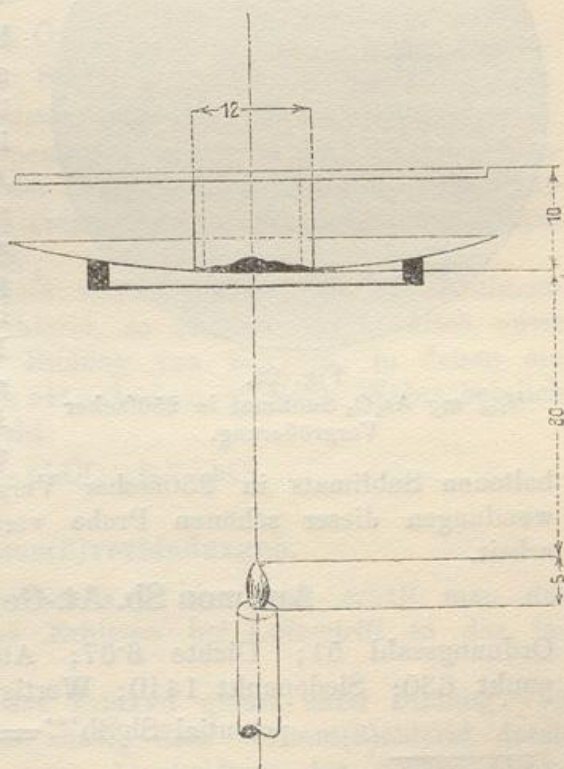
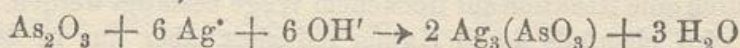


Fig. 25.

tupft, sofort verschwindet,<sup>1)</sup> indem das Arsen zu Arsensäure oxydiert wird.

Hält man die Porzellanschale nicht unmittelbar über die Reduktionsflamme, sondern über die obere Oxydationsflamme, so erhält man einen Oxydbeschlag, indem der emporsteigende Arsendampf mit fahler Flamme zu Arsentrioxyd verbrennt und sich an die Schale ansetzt.

Befeuchtet man den Beschlag mit Silbernitratlösung und haucht dann mit Ammoniak an, so entsteht eine eigelbe Färbung ( $\text{AsO}_3$ ) $\text{Ag}_3$ , die auf Zusatz von mehr Ammoniak verschwindet (Unterschied von Antimon):



Das Anhauchen mit Ammoniak dient zur Neutralisation der gebildeten Salpetersäure, welche das Silberarsenit in Lösung hält.

In manchen Fällen leistet die mikrochemische Methode von Hartwich und Toggenburg<sup>2)</sup> sehr gute Dienste, namentlich, wenn das Arsen als Arsentrioxyd vorhanden ist. Man mischt die

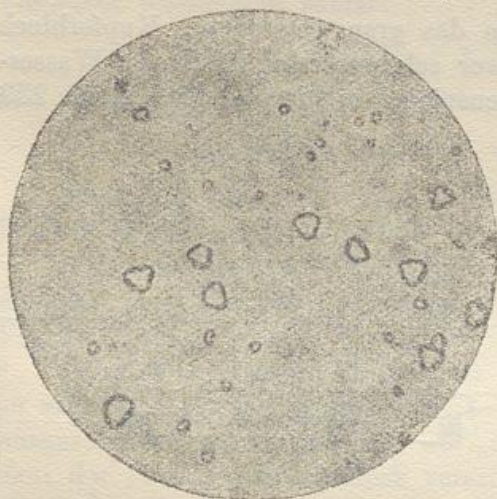


Fig. 26.  
 $\frac{1}{100}$  mg  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Sublimat in 250facher Vergrößerung.

haltenen Sublimats in 250facher Vergrößerung. Für weitere Anwendungen dieser schönen Probe verweise ich auf die Originalarbeit.

Substanz mit ausgeglühtem Sand, umgibt die auf einem Uhrglas befindliche Mischung mit einem Glaszylinder von  $\frac{1}{4}$  bis höchstens 1 cm Höhe, bedeckt diesen mit einem Deckglas und erhitzt sehr sorgfältig über einem Mikrobrenner, wie in Fig. 25 ersichtlich. Ist Arsentrioxyd vorhanden, so sublimiert es und sammelt sich an dem Deckglas in Form von prächtig ausgebildeten, regulären Oktaedern, die unter dem Mikroskop sehr deutlich wahrgenommen werden können. Fig. 26 zeigt die Photographie eines von  $\frac{1}{100}$  mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  er-

### Antimon Sb. At.-Gew. = 121.8.

Ordnungszahl 51; Dichte 6.67; Atomvolumen 18.3; Schmelzpunkt 630; Siedepunkt 1440; Wertigkeit 3 (4) und 5; Normalpotential  $\text{Sb}/\text{Sb}^{+++} = \text{ca. } +0.1$ .

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 238, Fußnote 2.

<sup>2)</sup> Schweiz. Wochenschrift für Chem. u. Pharm. 1909, Nr. 52, S. 1.