

saurem Bleioxyd, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden ist, digeriren. Man erhält so das Chromoxyd aufgelöst, während das chromsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Aus der Auflösung des Chromoxyds entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd, und fällt darauf das Chromoxyd. Es ist gut, auch das chromsaure Bleioxyd zu zerlegen, um zu bestimmen, wie viel Chromsäure darin enthalten ist. Dies geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man scheidet das entstandene Chlorblei ab, und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chromoxyds, woraus man die der Chromsäure berechnet.

XXXVIII. Arsenik.

Bestimmung des Arseniks, der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Um in einer Auflösung arsenichte Säure oder Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. Enthält die Flüssigkeit außer der Arseniksäure nur Salpetersäure und gar keine feuerbeständige Substanz, so versetzt man sie mit einer genau gewogenen Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds; darauf dampft man die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Den Gehalt an Arseniksäure erfährt man, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. Es ist hierbei aber nothwendig, das sich keine andere Säure, die mit Bleioxyd ein feuerbeständiges Salz bildet, neben der Arseniksäure in der Auflösung befindet. Auch die Gegenwart von Ammoniak ist nachtheilig bei dieser Methode der Untersuchung.

Enthält die Flüssigkeit arsenichte Säure, so setzt man zu ihr Salpetersäure und eine gewogene Menge von Bleioxyd, dampft das Ganze ab und glüht den Rückstand,

der aus Arseniksäure und Bleioxyd besteht. Aus der Menge der Arseniksäure berechnet man die der arsenichten Säure.

Die arsenichte Säure läßt sich nicht gut in einer verdünnten Flüssigkeit durch Salpetersäure allein, sondern nur durch Königswasser in Arseniksäure verwandeln; da nun aber die Arseniksäure auf die so eben beschriebene Weise durch Bleioxyd nicht quantitativ bestimmt werden kann, wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, so ist es am besten, die arsenichte Säure aus der mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure, versetzten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Es wird dadurch aus verdünnten sauren Auflösungen ein Schwefelarsenik gefällt, das der arsenichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist. Man läßt das Gas so lange durch die Auflösung strömen, bis diese vollständig damit gesättigt ist; darauf stellt man die Auflösung so lange an einen sehr mäsig erwärmten Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Es werden so noch die letzten Spuren von Schwefelarsenik, die in einer Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen. Es ist nothwendig, wenn man aus einer verdünnten wässrigen Auflösung der arsenichten Säure dieselbe durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällen will, zu der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure zu setzen.

Das erhaltene Schwefelarsenik filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum und süßt es aus; darauf wird es bei sehr gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Ist man überzeugt, dafs in der Auflösung nur arsenichte Säure vorhanden war, so könnte man die Menge derselben aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelarseniks berechnen; indessen auch selbst in diesem Falle begeht man einen Fehler, weil das erhaltene Schwefelarsenik mehr Schwefel enthält, als es der Rechnung nach enthalten sollte, indem es mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwas

serstoff gemengt ist. Vermuthet man indessen, dafs neben der arsenichten Säure etwas Arseniksäure vorhanden war, so mufs das gebildete Schwefelarsenik stets weiter untersucht werden, was auch aus dem so eben angeführten Grunde anzurathen ist, wenn blofs arsenichte Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist. Dies geschieht am besten auf folgende Weise: Man schüttet davon, wenn es getrocknet und gewogen worden ist, so viel, wie man vom Filtrum trennen kann, in einen kleinen Kolben oder in ein Becherglas, und wägt das rückständige Filtrum wieder, wodurch man die Menge des Schwefelarseniks, die zur Untersuchung angewandt wird, erfährt. Darauf übergiefst man dasselbe mit Königswasser und läfst es damit digeriren. Das Arsenik wird dadurch in Arseniksäure verwandelt; der Schwefel oxydirt sich zum Theil zu Schwefelsäure, zum Theil scheidet er sich als reiner Schwefel ab. Man würde die Digestion zu lange fortsetzen und das Königswasser öfters erneuern müssen, wenn man allen Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandeln wollte. Sobald daher der Schwefel sich zu einigen Klumpen vereinigt hat, filtrirt man ihn auf einem gewogenen Filtrum und süfst ihn aus; dann trocknet man ihn sehr vorsichtig und wägt ihn. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus der Menge der erhaltenen, gut ausgesüfsten schwefelsauren Baryterde die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Beide Schwefelmengen geben die Menge des Schwefels in der angewandten Menge des Schwefelarseniks an. Der Verlust zeigt die Menge des Arseniks an, aus welcher man die Menge der arsenichten Säure berechnet.

Hierbei ist indessen die Vorsicht zu beobachten, dafs man nicht eher den unaufgelösten Schwefel filtrirt, als bis er ziemlich lange mit dem Königswasser digerirt hat. Die Farbe des Schwefelarseniks unterscheidet sich nicht sehr von der des Schwefels; bei einiger Erfahrung kann man indessen sehr gut durch die Farbe und das Ansehen des

rückständigen Schwefels beurtheilen, ob er Schwefelarsenik enthält oder nicht.

Wenn man aus einer Flüssigkeit arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt, und dasselbe dem Gewichte nach bestimmt hat, so pflegt man oft die kleine Menge des eingemengten Schwefels von Schwefelarsenik durch Behandlung mit Ammoniak zu trennen, wodurch letzteres aufgelöst wird, der Schwefel aber ungelöst zurückbleibt und seiner Menge nach bestimmt werden kann.

Auf ähnliche Weise, wie die arsenichte Säure, wird auch durch Schwefelwasserstoffgas die Arseniksäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt, im Fall dafs dies nicht auf die oben beschriebene Weise durch Bleioxyd geschehen kann; wie z. B., wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure oder feuerbeständige Bestandtheile enthält. Die Arseniksäure wird indessen bei Weitem langsamer, als die arsenichte Säure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es gehört dazu eine weit längere Zeit, als zur Fällung irgend einer andern Substanz durch Schwefelwasserstoffgas. Auch bleibt eine weit bedeutendere Menge von dem gebildeten Schwefelarsenik in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit aufgelöst, als bei der Fällung der arsenichten Säure. Diese Menge kann indessen auch vollständig niedergeschlagen werden, wenn man das Ganze so lange einer Digestion bei sehr gelinder Wärme aussetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

Weifs man gewifs, dafs in der Auflösung nur Arseniksäure vorhanden war, so könnte man wohl aus dem Gewichte des Schwefelarseniks die Menge der Säure berechnen, weil es dann dieser entspricht; doch mufs man hierbei bedenken, dafs das gefällte Schwefelarsenik überschüssigen Schwefel enthalten mufs, welcher durch Zersetzung des aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoffs an der Luft niedergefallen ist. Da dies oft einige Procent betragen könnte, so ist es nothwendig, das erhaltene Schwe-

felarsenik zu untersuchen. Dies geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die Untersuchung des Schwefelarseniks, der durch Schwefelwasserstoffgas aus Auflösungen der arsenichten Säure gefällt worden ist.

Anstatt durch die verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten, um den Gehalt an arsenichter Säure oder Arseniksäure zu bestimmen, kann man auch folgendes Verfahren beobachten: Man übersättigt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer hinreichenden Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch Schwefelarsenik gebildet wird, das sich im Uebermaafs des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks vollständig und leicht auflöst, es mag nun eine Schwefelungsstufe sein, die der arsenichten Säure, oder eine solche, die der Arseniksäure entsprechend zusammengesetzt ist. War die Auflösung sehr concentrirt, so verdünnt man dieselbe mit vielem Wasser, und setzt darauf vorsichtig so viel verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis dafs sie sehr schwach sauer ist. Unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas wird dann Schwefelarsenik niedergeschlagen. Man digerirt bei sehr gelinder Wärme die Flüssigkeit, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, und filtrirt das Schwefelarsenik davon ab. Es ist durchaus nothwendig, dieses Schwefelarsenik auf die Weise zu untersuchen, wie es so eben angeführt worden ist, weil es viel beigemengten Schwefel enthält, der bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks sich niedergeschlagen hat.

Wenn bei dieser Methode die Auflösung des Schwefelarseniks in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vor der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, und wenn man eine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so erhält man nicht die ganze Menge des Arseniks als Schwefelarsenik. In den meisten Fällen ist es besser, zur Zer-

setzung der Flüssigkeit statt der Chlorwasserstoffsäure Essigsäure anzuwenden.

Die Methode, die arsenichte Säure und die Arseniksäure als Schwefelarsenik zu fällen, und aus dem erhaltenen Schwefelarsenik die Menge des Arseniks zu bestimmen, ist, aufser der weiter unten anzuführenden Methode von Berthier, fast die einzige, welche genügende Resultate giebt. Gewöhnlich fällt man die Arseniksäure durch Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd als arseniksaures Bleioxyd, und bestimmt aus dem Gewichte desselben die Menge der Arseniksäure. Diese Methode giebt aber Resultate, mit denen man selten zufrieden sein darf; ohnehin ist sie mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die beschriebene Methode, wenn in der Auflösung noch andere Metalloxyde vorhanden sind. Da es ferner nothwendig ist, die Menge der Arseniksäure im gebildeten arseniksauren Bleioxyde noch zu bestimmen, wenn man Resultate haben will, die sich der Wahrheit nähern sollen, so ist diese Methode mit weit mehr Umständen verknüpft, als die quantitative Bestimmung des Arseniks als Schwefelarsenik.

Berthier hat eine andere Methode angegeben, die Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, und zwar in Flüssigkeiten, die nicht nur Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, sondern auch Schwefelsäure, und selbst auch einige feuerbeständige Bestandtheile enthalten können, wenn diese nur nicht durch Ammoniak gefällt werden. Man löst eine genau gewogene Menge von reinem metallischen Eisen in der Wärme in Salpetersäure auf, mischt diese Auflösung des Eisenoxyds zu der Flüssigkeit, in welcher die Arseniksäure bestimmt werden soll, und fällt das Ganze durch ein Uebermaafs von Ammoniak. War die Menge des hinzugesetzten Eisenoxyds so grofs, dafs sie mit der Arseniksäure ein basisches Salz bilden kann, so wird alle Arseniksäure gefällt, da das

zwei-drittel arseniksaure Eisenoxyd vom Ammoniak weder aufgelöst noch zersetzt wird. Der Niederschlag ist sehr schleimig und schwer auszuwaschen; wenn man indessen einen grossen Ueberschufs von Eisenoxyd angewandt hat, so wird zwar das Volumen des Niederschlags vermehrt; er trägt aber dazu bei, das Auswaschen zu beschleunigen, weil der Niederschlag in demselben Verhältnisse weniger schleimig wird, und die Flüssigkeit und das Aussüßungswasser besser durchläßt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht. Hierbei muß man im Anfange eine sehr gelinde Hitze anwenden, denn er enthält etwas Ammoniak, welches dadurch ausgetrieben wird. Wenn dies nicht geschieht, so kann durch eine zu plötzliche Hitze durch das Ammoniak etwas Arseniksäure zu arsenichter Säure reducirt werden und verloren gehen. Wenn in der Flüssigkeit Schwefelsäure enthalten war, so ist es anzurathen, den Niederschlag nach dem ersten Glühen und Wägen noch einmal zu glühen, um zu sehen, ob er dadurch nichts mehr an Gewicht verliert, weil es möglich ist, dafs bei einem zu kurze Zeit anhaltenden Glühen nicht alle Schwefelsäure vollkommen verjagt worden wäre.

Aus dem Gewichte des erhaltenen geglühten Niederschlags findet man die Menge der in der Auflösung enthalten gewesenen Arseniksäure; denn was derselbe mehr wiegt, als das darin enthaltene Eisenoxyd, besteht aus Arseniksäure. Da die Menge des aufgelösten Eisens bekannt ist, so ist es auch die des Eisenoxyds; doch ist hierbei zu bemerken, das jedes geschmeidige Eisen noch eine geringe Menge Kohle enthält. Man kann annehmen, dafs der Kohlengehalt des gewöhnlichen geschmeidigen Eisens $\frac{1}{2}$ Procent beträgt, und dafs daher 100 Theile desselben nur 143,50 Theile Eisenoxyd statt 144,22 Theile geben.

Man muß vermeiden, diese Methode anzuwenden, wenn in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit Metalloxyde

enthalten sind, die von einem Ueberschufs von Ammoniak nicht gefällt werden. Auch Kalkerde, Strontianerde und Baryterde darf die Flüssigkeit nicht enthalten. Von den feuerbeständigen Bestandtheilen sind es fast nur die Alkalien, deren Gegenwart nicht nachtheilig wirkt.

Es ist nothwendig, keine zu geringe Menge von Eisenoxyd zur Flüssigkeit zu setzen, da das neutrale arseniksaure Eisenoxyd vom Ammoniak aufgelöst wird. Ein grosser Ueberschufs von Eisenoxyd hingegen ist, wie schon oben bemerkt wurde, vortheilhaft. Für zwei Theile Arseniksäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man einen Theil Eisen anwenden.

Durch diese Methode kann auch die Menge der arsenichten Säure in einer Flüssigkeit bestimmt werden, nachdem dieselbe mittelst Königswasser in Arseniksäure verwandelt worden ist.

Trennung der arsenichten Säure und der Arseniksäure von den Oxyden des Chroms, des Titans, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Die Trennung der arsenichten Säure oder der Arseniksäure von diesen Substanzen, die durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können, geschieht durch dieses Gas. Man muß die verdünnte Auflösung sauer machen, wozu in den meisten Fällen am besten sich Chlorwasserstoffsäure eignet, und das Gas so lange hindurch strömen lassen, bis sie vollständig damit gesättigt ist; darauf läßt man sie so lange bei sehr gelinder Wärmer stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Das gefällte Schwefelarsenik wird filtrirt und auf die Weise bestimmt, wie es oben angeführt worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die andern Substanzen. War Eisenoxyd in der Auflösung, so ist es durch das Schwefelwasserstoffgas in Eisenoxydul verwandelt worden.

Ist das Arsenik im regulinischen Zustande mit den

Metallen jener genannten Oxyde verbunden, so wird die Legirung in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst; die Auflösung wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Es ist in diesem Falle die Behandlung der Legirung mit Salpetersäure in einigen Fällen der mit Königswasser vorzuziehen, weil durch Salpetersäure vorzüglich nur arsenichte Säure, durch Königswasser hingegen vorzüglich Arseniksäure gebildet wird, und letztere schwieriger durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, als erstere. Hat man eine arsenikhaltige Legirung in der Hitze in Salpetersäure aufgelöst, so thut man gut daran, die Auflösung, wenn sie noch heifs ist, mit Wasser zu verdünnen, ehe sonst beim Erkalten arsenichte Säure in derselben herauskrystallisirt.

1. 6. 705
Trennung der arsenichten Säure und der Arseniksäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums, so wie von den vorher genannten Oxyden. — Von diesen Oxyden trennt man die Säuren des Arseniks durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Die Auflösung wird, wenn sie sauer ist, ammoniakalisch gemacht; darauf setzt man eine hinlängliche Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Wenn die Menge des Arseniks sehr bedeutend ist, läßt man Alles bei gelinder Wärme längere Zeit mit einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak digeriren, und bedeckt so lange das Glas mit einer Glasplatte. Besser ist es, bei großen Quantitäten von Arsenik die Digestion bei stärkerer Hitze in einem Kolben vorzunehmen, der mit einem Korke nicht ganz luftdicht verschlossen wird. Nach dem vollständigen Erkalten werden die unlöslichen Schwefelmetalle filtrirt und mit Wasser ausgesüßt, zu dem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Aus diesen Schwefelmetallen bestimmt man dann die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden angeführt sind. Die abfiltrirte Flüssigkeit

sigkeit macht man durch Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure schwach sauer, nachdem sie vorher mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt worden ist, und läßt sie so lange bei gelinder Wärme digeriren, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, worauf alles aufgelöste Schwefelarsenik gefällt ist. Dies filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, und bestimmt das Gewicht desselben. Man bestimmt dann in demselben die Menge des Schwefels, und findet daraus die des Arseniks. — Die Trennung des Arseniks von den angeführten Metallen geschieht indessen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht vollständig, wenn man nicht die darin unlöslichen Schwefelmetalle gehörige Zeit damit hat digeriren lassen.

Auf dieselbe Weise kann man auch von den Säuren des Arseniks die Oxyde des Mangans, des Eisens, des Zinks und des Kobalts trennen, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht aufgelöst werden. Man zieht manchmal diese Methode der vor, nach welcher man Schwefelwasserstoffgas durch die saure Auflösung streichen läßt, um das Arsenik von den genannten Oxyden zu trennen. Aber auch in diesem Falle muß man die unlöslichen Schwefelmetalle gehörig mit dem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak digeriren lassen, weil sie sonst noch kleine Mengen von Schwefelarsenik enthalten können. Hat man auf diese Weise die Oxyde des Eisens von den Säuren des Arseniks getrennt, so geschieht es manchmal, daß bei der Auflösung des Schwefeleisens in Chlorwasserstoffsäure sehr kleine Mengen von Schwefelarsenik ungelöst zurückbleiben; dies ist indessen nicht der Fall, wenn die Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit gehöriger Vorsicht geschehen ist.

Auch die Alkalien und selbst die Erden pflegt man wohl manchmal durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arseniks zu trennen. Bevor man dies

Reagens anwendet, macht man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak alkalisch. Durch Chlorwasserstoffsäure schlägt man dann das Schwefelarsenik nieder; in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Alkali oder die Erde.

Man pflegt oft, wenn arseniksaure Metalloxyde in Säuren aufgelöst sind, durch ein Uebermaafs von reiner Kalilösung die Metalloxyde zu fällen. Diese Methode darf aber nie angewandt werden, wenn man ein Resultat erhalten will, das der Wahrheit sich nähern soll. Wenn auch eine Base durch Alkalien, es mögen nun reine oder kohlen-saure sein, vollständig aus ihren Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder anderen flüchtigen Säuren gefällt wird, so geschieht dies nicht, wenn Arseniksäure zugleich in der Auflösung enthalten ist. Setzt man so viel des Alkali's hinzu, daß die Auflösung gerade gesättigt wird, so fällt das arseniksaure Salz nieder; setzt man mehr vom Alkali hinzu, so enthält zwar der Niederschlag weniger Arseniksäure, aber fast nie kann man es durch den größten Ueberschufs von Alkali dahin bringen, daß alle Arseniksäure der Base vollständig entzogen wird.

Hat man indessen arseniksaure Verbindungen im trocknen Zustande zu untersuchen, welche eine Base enthalten, die im kohlen-sauren Alkali nicht auflöslich ist, so kann die Trennung derselben von der Arseniksäure auf die Weise geschehen, daß man eine gewogene Menge der fein gepulverten arseniksauren Verbindung mit dem Dreifachen des Gewichts an trockenem kohlen-sauren Kali oder Natron in einem großen Platintiegel zusammenmengt und sie damit glüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches das entstandene arseniksaure und das überschüssige kohlen-saure Alkali auflöst, während die Oxyde, die mit der Arseniksäure verbunden waren, ungelöst zurückbleiben. Man süßt diese aus, und bestimmt das Gewicht derselben. In vielen Fällen ist es indessen

besser, dieselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und sie durch Ammoniak oder andere Fällungsmittel niederschlagen, weil sie oft kleine Mengen des feuerbeständigen Alkali's enthalten können, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind.

Die Menge der Arseniksäure, die mit den Oxyden verbunden war, ergiebt sich nach Bestimmung der letztern durch den Verlust: besser ist es jedoch, die Menge derselben in der von den unlöslichen Basen abfiltrirten Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder, nachdem dieselbe sauer gemacht worden ist, durch Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen.

Auf diese Weise lassen sich Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers und anderer Metalle untersuchen. Wenn indessen die Verbindung Thonerde enthält, so kann dieselbe auf diese Weise nicht von der Arseniksäure getrennt werden.

Auch wenn Arsenik im metallischen Zustande mit Metallen verbunden ist, deren Oxyde im kohlsauren Alkali unauflöslich sind, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Kupfer u. s. w., so kann man diese Verbindungen auf eine für die Analyse vortheilhafte Weise zersetzen, wenn man eine gewogene Menge derselben im feingepulverten Zustande mit dem dreifachen Gewichte von kohlsaurem Natron und von eben so viel salpetersaurem Kali innig mengt, und dieses Gemenge in einem Porcellantiegel, oder, wenn die Menge des Arsens nicht zu groß ist, in einem Platintiegel, auf dessen Boden man etwas kohlsauren Natron gelegt hat, über der Spirituslampe schmilzt. Das Schmelzen geschieht ohne Feuererscheinung und unter mäsigem Aufblähen der Masse. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse mit heißem Wasser behandelt, wodurch arseniksaures Alkali aufgelöst wird, während das Oxyd des Metalles, welches mit dem Arsenik verbunden war, ungelöst zurückbleibt.

Nach dem Ausstüßen löst man das Metalloxyd in Chlorwasserstoffsäure auf, und bestimmt die Menge desselben nach Methoden, welche im Vorhergehenden angegeben sind. — Wöhler (Poggendorff's Annalen, B. XXV, S. 302.) hat sich dieser Methode bedient, um eine Verbindung von Arsenik und Nickel zu untersuchen.

In der Auflösung des arseniksauren Alkali's kann man noch die Menge des Arseniks bestimmen, indem man dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht, und aus ihr, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, Schwefelarsenik fällt. Hierbei ist indessen zu bemerken, daß wenn die Metallverbindung so viel Arsenik enthält, daß sie beim Erhitzen in einem Kölbchen einen Theil davon verliert, man, auch bei vorsichtiger Behandlung mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, es nicht vermeiden kann, daß während des Schmelzens sich nicht ein Theil des Arseniks verflüchtigt. Bei der Analyse dieser Arsenikverbindungen nach der angeführten Methode thut man daher besser, den Gehalt des Arseniks aus dem Verlust zu bestimmen. Enthält indessen die Verbindung weniger Arsenik, und giebt sie nichts davon beim Erhitzen in einem Kölbchen ab, so verliert man beim Schmelzen nichts vom Arsenik, und der Gehalt desselben kann in der Analyse bestimmt werden.

Enthält die Verbindung aufser Arsenik noch Schwefel, Phosphor, oder andere diesen ähnliche Substanzen, so löst, bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, dieses, aufser arseniksaurem Alkali, auch schwefelsaures oder phosphorsaures Alkali auf.

Manchmal sucht man auch die Arseniksäure auf die Weise von Basen zu trennen und quantitativ zu bestimmen, daß man die arseniksaure Verbindung in Salpetersäure auflöst, darauf eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyde hinzusetzt, und Alles vorsichtig bis zur Trocknifs abdampft; die überschüssige Salpetersäure wird dadurch verjagt, und von der trocknen Masse löst sich nur
das

das überschüssig hinzugesetzte salpetersaure Bleioxyd und die früher an Arseniksäure, jetzt aber an Salpetersäure gebundene Base in Wasser auf, während das arseniksaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man berechnet aus dem Gewichte des arseniksauren Bleioxyds die Menge der Arseniksäure gewöhnlich auf die Weise, daß man die Verbindung als neutral annimmt. Diese Annahme ist indessen nicht richtig; man muß wenigstens die Menge des Bleioxyds im erhaltenen arseniksauren Bleioxyd bestimmen. Auch muß man, um die Menge der Base zu finden, erst aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Bleioxyd entfernen. — Man sieht hieraus, daß diese Methode nicht verdient angewandt zu werden, wie dies schon oben erörtert worden ist.

Trennung der Arseniksäure von dem Bleioxyd, der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde. — Diejenigen Basen, die mit Schwefelsäure Verbindungen bilden, die in Wasser oder in schwachem Weingeist unlöslich sind, können von der Arseniksäure auf eine sehr leichte und sichere Art getrennt, und ihrer Menge nach bestimmt werden. Diese Basen sind: Baryterde, Kalkerde, Strontianerde und Bleioxyd. Sind diese Basen an Arseniksäure gebunden, und hat man die Verbindung im festen Zustande zu untersuchen, so bestimmt man erst das Gewicht derselben. Enthält sie Wasser, so muß sie vor dem Wägen geglüht werden. Man übergießt sie darauf im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure, und digerirt sie damit einige Zeit. Darauf setzt man, wenn die Base nur Baryterde ist, Wasser hinzu, filtrirt dann die schwefelsaure Baryterde ab, süßt sie aus, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus den Gehalt an Baryterde; die Menge der Arseniksäure findet man dann sehr genau durch den Verlust. Ist die Base Kalkerde, Strontianerde oder Bleioxyd, so setzt man zu der Verbindung, wenn sie durch Schwefelsäure zersetzt worden ist, nicht Wasser, sondern Weingeist; in

diesem sind die schwefelsauren Verbindungen dieser Basen unlöslich; die ausgeschiedene Arseniksäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure lösen sich aber darin auf. Man filtrirt die schwefelsauren Salze, süßt sie mit Weingeist aus, bestimmt dann das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Quantität der Basen.

Ehe man indessen diese arseniksauren Verbindungen mit Schwefelsäure digerirt, ist es gut, sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, worin die neutralen und basischen arseniksauren Salze alle auflöslich sind; auch die sauren arseniksauren Verbindungen lösen sich darin auf, doch nur, wenn sie getrocknet sind. Die meisten sauren arseniksauren Verbindungen, deren Basen Erden oder Metalloxyde sind, werden von concentrirter Chlorwasserstoffsäure oft nicht aufgelöst. Diese können nur zersetzt werden, wenn man sie in einer Platinschale im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure siedet, und ziemlich lange mit dem Sieden anhält; doch muß dieses nicht so lange fortgesetzt werden, bis alle Schwefelsäure verbraucht ist. Uebergießt man nach dem Erkalten die Masse mit Wasser, so löst sie sich vollkommen darin auf, wenn die Base nicht eine von denen ist, die unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit der Schwefelsäure bilden.

Trennung des Arsens in Legirungen von andern Metallen. — Hat man eine Verbindung von regulinischem Arsenik mit andern Metallen zu untersuchen, so kann man die meisten dieser Metalle von dem Arsenik durch Chlor auf die Weise trennen, wie das Antimon dadurch von Metallen geschieden wird, deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind; die Beschreibung dieser Methode findet man S. 237. Die regulinischen Arsenikverbindungen lassen sich indessen lange nicht so leicht durch Chlor zersetzen, wie die Verbindungen, welche Schwefelarsenik und Schwefelantimon mit andern Schwefelmetallen bilden, von deren Zerlegung durch Chlor weiter unten beim Schwefel gesprochen werden soll. Wenn

man von mancher Arsenikverbindung auch nur einige Grammen zur Untersuchung angewandt, und Chlor über die erwärmte Verbindung einen Tag hindurch hat streichen lassen, so ist oft noch ein Theil derselben unzersetzt in der Glaskugel geblieben. Behandelt man daher die nicht flüchtigen Chlormetalle mit Wasser, um sie darin aufzulösen, wenn sie darin auflöslich sind, so bleibt der unzersetzte Theil der Verbindung ungelöst zurück; die Menge desselben muß dann bestimmt und vom Gewichte der angewandten Quantität abgezogen werden. Wegen der langsamen Zersetzbarkeit der Arsenikmetalle ist die Untersuchung durch Chlor nur dann vorzüglich anwendbar, wenn die Metalle von der Art sind, daß ihre Oxyde weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arsens getrennt werden können. Ist dies indessen der Fall, so löst man die metallische Arsenikverbindung in Salpetersäure oder in Königswasser auf.

Trennung des Arsens vom Zinn. — Die Trennung des Zinnes vom Arsenik ist mit Schwierigkeiten verbunden, die bis jetzt noch nicht überwunden sind. Man kennt noch keine sichere Trennungsart beider Metalle.

Trennung des Arsens vom Antimon. — Die Trennung des Antimons vom Arsenik ist gleichfalls mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Sind indessen beide Metalle im regulinischen Zustande mit einander verbunden, so kann man schon durch bloßes Erhitzen beim Ausschluß der atmosphärischen Luft das Arsenik vom Antimon trennen, indem das Arsenik von diesem abdestillirt wird. Diese Methode ist bei der Trennung des Arsens von andern Metallen nicht anwendbar, weil diese in der Glühhitze gewöhnlich einen Theil, oft aber auch die ganze Menge des mit ihnen verbundenen Arsens zurückbehalten, der auch dann oft nur zum kleinsten Theile durch Rösten an der Luft wegzutreiben ist.

Um Antimon von Arsenik zu trennen, ist es am besten, die Legirung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu glühen. Man kann sich dazu eines solchen Apparats bedienen, wie S. 103. abgebildet ist; wenn die Menge des Arsens bedeutend ist, muß man hierbei darauf sehen, daß die hintere Glasröhre, welche an die Glaskugel *g* angelöthet ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. Sobald der Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Glaskugel *g*, und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als sich noch metallisches Arsenik in der hintern Glasröhre absetzt. Mit einer kleinen Spirituslampe treibt man das Arsenik immer weiter aus der Röhre fort, bis sie rein davon ist. Wenn das Arsenik vollständig aus der Röhre getrieben ist, läßt man die Glaskugel erkalten, während das Wasserstoffgas noch immer dadurch geleitet wird. Darauf wägt man diese mit dem zurückgebliebenen metallischen Antimon, und findet so die Menge des Arsens durch den Verlust. Es ist hierbei nothwendig, keine zu starke Hitze zu geben, damit sich nicht etwas Antimon mit verflüchtigt. Uebrigens versteht es sich von selbst, daß man, der Gesundheit wegen, bei diesem Versuche sehr vorsichtig sein muß, um nicht etwas von den Arsenikdämpfen einzuathmen. Der Versuch muß daher auch nicht in einem Zimmer des Laboratoriums, sondern unter einem Rauchfange angestellt werden. — Fast alles in der Natur unter dem Namen: Scherbenkobalt, vorkommende Arsenik enthält kleine Quantitäten von Antimon, die auf die so eben beschriebene Weise bestimmt werden können.

Sind indessen Antimon und Arsenik in einer Flüssigkeit aufgelöst, oder sind beide Metalle im festen Zustande noch mit andern Substanzen verbunden, so daß die so eben beschriebene Methode der Scheidung nicht angewandt werden kann, so müssen beide Metalle auf eine andere Weise von einander getrennt werden. Man verdünnt dann die Auflösung beider mit einer hinreichenden

Menge Wasser, weshalb man sie vorher mit Weinstensäure versetzt, weil sie sonst durch's Verdünnen würde milchicht werden. Besteht die zu untersuchende Verbindung aus regulinischen Metallen, so muß man sie in Königswasser auflösen, die Auflösung mit Weinstensäure versetzen und darauf mit Wasser verdünnen. Durch die verdünnte Auflösung leitet man dann so lange Schwefelwasserstoffgas, bis sie vollständig damit gesättigt ist, und erwärmt sie darauf sehr gelinde, damit die Schwefelmetalle sich vollständig ausscheiden können. Wenn in der Auflösung Arsensäure enthalten ist, so sieht man deutlich, daß zuerst das Schwefelantimon, und später erst das Schwefelarsenik gefällt wird, so daß zuerst eine orangenrothe Schicht entsteht, die nachher von einer hellgelben Schicht bedeckt wird. Es ist daher nöthig, durch fleißiges Umrühren mit einem Glasstab beide mit einander gut zu mengen, ehe man sie filtrirt.

Das Filtriren geschieht durch ein gewogenes Filtrum, auf welchem man die Schwefelmetalle bei höchst gelinder Wärme so lange trocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlieren. Wenn nun das Gewicht der Schwefelmetalle bestimmt ist, schüttet man einen beliebigen Theil davon, etwa die Hälfte, in ein Becherglas; darauf erwärmt man das rückständige Schwefelmetall mit dem Filtrum wiederum höchst gelinde, und wägt es, wodurch sich die Menge der Schwefelmetalle ergibt, die zur weiteren Untersuchung genommen wird. Diese oxydirt man in dem Becherglase sehr vorsichtig durch Königswasser; am besten geschieht dies auf die Weise, wie es S. 229. beim Oxydiren des Schwefelantimons angegeben ist. Die Auflösung derselben versetzt man darauf mit Weinstensäure, und verdünnt sie mit Wasser; hat sich Schwefel hierbei abgeschieden, so filtrirt man diesen von der Flüssigkeit ab, und bestimmt die Menge desselben. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure. Aus dem Gewicht der schwe-

felsauren Baryterde berechnet man den darin befindlichen Gehalt an Schwefel, zu welchem man noch die Menge Schwefel hinzurechnet, welche durch das Königswasser nicht oxydirt worden ist. Wenn man nun so den Gehalt an Schwefel in einer gewogenen Menge der Schwefelmetalle bestimmt hat, ergiebt sich das gemeinschaftliche Gewicht des Antimons und des Arseniks leicht.

Ein anderer Theil der erhaltenen Schwefelmetalle wird in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf eine ähnliche Weise behandelt, wie das Schwefelantimon, wenn darin die Menge des Antimons bestimmt werden soll. Die nähere Beschreibung findet man S. 230. Man wägt eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und füllt sie mit einer beliebigen Menge der erhaltenen getrockneten Schwefelmetalle an; darauf reinigt man die Glasröhren mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, und wägt das Ganze von Neuem, wodurch man die Menge der Schwefelmetalle erfährt, die zum Versuche angewandt wird. Wenn der Apparat zusammengesetzt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel erst allmählig und dann stärker. Es entweicht zuerst der überschüssige Schwefel des Schwefelantimons; darauf sublimirt sich Schwefelarsenik, von dem ein Theil durch die Einwirkung des Wasserstoffgases in metallisches Arsenik verwandelt wird. Man trägt Sorge, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe alles Sublimirte aus der Röhre zu treiben. Sehr nothwendig ist es, die Glaskugel nicht zu lange stark zu erhitzen, weil sonst mit dem sublimirten Arsenik leicht auch Antimon fortgehen kann; doch darf man wiederum keine zu schwache Hitze geben, weil dann die Reduction nicht vollständig geschieht. Das zurückgebliebene Antimon wird gewogen.

Wenn man die gehörige Vorsicht beobachtet, giebt diese Methode ein Resultat, mit welchem man zufrieden sein muß, obgleich es nicht vollkommen genau ist; es

weicht jedoch gewöhnlich nur um ein halbes Procent von der Wahrheit ab.

Da man auf diese Weise den Antimongehalt in den erhaltenen Schwefelmetallen erfährt, und durch einen andern Versuch schon den Schwefelgehalt in denselben bestimmt hat, so ergibt sich die darin befindliche Menge Arsenik durch den Verlust.

Diese Methode, Arsenik von Antimon zu trennen, ist andern Methoden, die man zur Scheidung beider Metalle oder der Oxyde beider vorgeschlagen hat, vorzuziehen, denn diese geben Resultate, die sich mehr von der Wahrheit entfernen. — Es ist übrigens nöthig, das Schwefelarsenik in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von dem Antimon abzutreiben, weil bei einer gewöhnlichen Destillation eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon mit dem Schwefelarsenik verflüchtigt wird.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß man bei der angeführten Methode Sorge tragen muß, nichts von den Arsenikdämpfen einzuathmen; auch versteht es sich, daß die Operation unter einem Rauchfange, und nicht in einem Zimmer des Laboratoriums angestellt werden muß.

Man sieht ein, daß nach dieser Methode der geringste Gehalt an Antimon im Schwefelarsenik leichter aufgefunden und gewogen werden kann, als sich ein geringer Gehalt an Arsenik im Schwefelantimon bestimmen läßt.

Gewöhnlich sucht man das Arsenik vom Antimon auf eine andere Weise zu trennen. Man behandelt die gepulverte Legirung mit Salpetersäure so lange, bis sie vollständig oxydirt worden ist, verdünnt darauf das Ganze mit Wasser, und filtrirt das in der Salpetersäure unlösliche Antimonoxyd von der aufgelösten arsenichten Säure ab. Diese Auflösung versetzt man noch mit ein wenig Ammoniak, womit man dieselbe genau sättigen muß, um die geringe Menge des aufgelösten Antimonoxys zu fäl-

len. Oder man behandelt auch die gepulverte Legirung von Antimon und Arsenik mit Königswasser, dampft die saure Auflösung, zur Verjagung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, bis zur Trocknifs ab, ohne dabei die Masse zu stark zu erhitzen, und trennt die gebildete Antimonsäure von der Arseniksäure durch Wasser. Die kleine Menge der aufgelösten Antimonsäure fällt man aus der Auflösung dadurch, dafs man dieselbe genau mit Ammoniak sättigt. — Beide Methoden geben indessen deshalb keine genauen Resultate, weil in dem erhaltenen ungelösten Antimonoxyd oder der antimonichten Säure eine nicht unbedeutliche Menge von arsenichter Säure oder von Arseniksäure zurückbleibt. Sie können daher bei quantitativen Analysen nicht angewandt werden, sondern nur bei qualitativen Untersuchungen zur Entdeckung eines Arsenikgehalts in Antimonverbindungen mit Vortheil gebraucht werden.

Hat man eine regulinische Verbindung von Arsenik und Antimon mit andern Metallen, oder haben sich die Oxyde beider mit denen anderer Metalle verbunden, so löst man die Verbindung in Königswasser, oder wenn sie oxydirt ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt zu der Auflösung Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser. Darauf fällt man das Antimon und das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas, wenn nämlich die andern Metalle aus sauren Auflösungen durch dieses Gas nicht gefällt werden. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und fällt aus ihr die übrigen Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak; denn die Gegenwart der Weinsteinsäure hindert, dafs sie durch andere Fällungsmittel niedergeschlagen werden können. Am schwersten ist es dann, das Nickel zu fällen, da bekanntlich die Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. — Sind hingegen die mit dem Antimon und Arsenik verbundenen Metalle aus

sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällbar, so muß die Trennung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak geschehen.

Bestimmung der Mengen von arsenichter Säure und von Arseniksäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Die Trennung und quantitative Bestimmung der arsenichten Säure und der Arseniksäure, wenn beide zusammen in einer Flüssigkeit enthalten sind, ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, daß sie noch nicht überwunden worden sind. Man könnte zwar das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas fällen, und durch die Analyse des erhaltenen Schwefelarseniks die Menge des Sauerstoffs und des Arseniks berechnen, welche in den Säuren zusammengenommen enthalten sind, woraus sich wohl berechnen ließe, wie viel davon zur arsenichten Säure, und wie viel zur Arseniksäure gehört habe; man muß indessen bedenken, daß das so erhaltene Resultat sehr weit von der Wahrheit entfernt sein muß, weil mit dem Schwefelarsenik zugleich auch noch freier Schwefel durch Zersetzung des aufgelösten Schwefelwasserstoffs niederfällt, wodurch alle Berechnung unsicher wird.

XXXIX. Tellur.

Bestimmung des Tellurs und des Telluroxyds. — Ist das Tellur in einer Auflösung als Oxyd enthalten, und will man es quantitativ bestimmen, so thut man am besten, es durch schweflichte Säure zu reduciren. Das reducirte Tellur wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, sorgfältig bei gelinder Hitze getrocknet, und wenn es durch erneuertes Trocknen an Gewicht nichts mehr verliert, gewogen. Statt einer Auflösung von schweflichter Säure in Wasser, wendet man lieber eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak an. Ist die Auflösung des Telluroxyds alkalisch, so macht man