

## Reagenzapparate.

Die Pharmacopöe fordert, dass nebst den vorstehenden Reagentien noch nachfolgende Geräte vorhanden seien:

### 1. Mindestens 24 Proberöhrchen (Eprouvetten).

Sie sind in einem Gestelle in zwei Reihen gestellt, und haben <sup>Eprouvetten.</sup> ungefähr eine Länge von 5 Zoll und eine Weite von etwa 8 Linien, meist hat man aber engere und weitere, und gewöhnlich kauft man sie in Einsätzen, welche 3 in einander gesteckte Röhren enthalten. Diese cylindrischen Probegläser sind viel zweckmässiger, als die in älteren Reagentienkästen vorhandenen Spitzgläser, welche zwar gut stehen, aber nur dann zu gebrauchen sind, wenn die Probeflüssigkeit in der Kälte mit Reagentien zu behandeln ist. In Probecylindern dagegen können die Auflösungen der zu prüfenden Substanz je nach Bedarf bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als in der Siedhitze bereitet, die Niederschläge gekocht, durch Zustopfen der Mündung vor dem Zutritt der Luft bewahrt, stark geschüttelt u. dgl. werden; Vortheile, auf die man beim Gebrauche der Spitzgläser verzichten muss. Ausserdem setzen sich die Niederschläge aus der Flüssigkeitssäule, die mehr hoch als breit ist, besser ab; es lässt sich ihre Farbe und weitere Beschaffenheit leichter und sicherer erkennen. Man wähle Proberöhrchen, deren Boden gleichmässig aufgeblasen ist, und die weder von zu dickem, noch zu dünnem Glase sind. In ersteren kochen Flüssigkeiten, welche Niederschläge enthalten, unter heftigem Stossen, letztere werden leicht zwischen den Fingern zerdrückt.

## 2. Ein Löthrohr.

**Löthrohr.** Löthrohruntersuchungen geben bestimmte und sichere Resultate, und lassen sich schneller ausführen als Analysen auf nassem Wege; es gehört aber dazu eine grössere Uebung und Gewandtheit sowohl bei der Behandlung des Löthrohrs als bei der Vorbereitung der zu prüfenden Substanz, so wie auch ein innigeres Vertrautsein mit den auftretenden Erscheinungen, als diess bei Untersuchungen auf nassem Wege der Fall ist, bei welchen durch den systematischen Gang und durch den Gebrauch charakteristischer Reagentien das Auffinden und Erkennen sämtlicher Bestandtheile eines zu prüfenden Körpers mehr sicher gestellt ist. Demungeachtet gestattet das Löthrohr auch in der Hand minder Geübter einen vielseitigen Gebrauch, so zwar, dass dasselbe zu den unentbehrlichsten Reagenzapparaten zu zählen ist.

**Wirkungen auf eine Flamme.** Führt man in eine Flamme einen feinen Luftstrom, so wird durch die Verbrennung beschleunigt und folgeweise eine sehr hohe Temperatur hervorgebracht. Mittelst dieser höheren Temperatur lassen sich aber an feuerbeständigen Körpern eigenthümliche Veränderungen hervorbringen, an welchen gerade dieselben erkannt werden können. In jeder Flamme lassen sich drei Theile unterscheiden: zunächst und über dem Dochte bemerkt man einen dunklen, gleichsam hohlen Kern, der von einem stark leuchtenden Theile umgeben ist, diesen umsäumt ein schwach leuchtender, aber sehr heisser Theil — der Mantel. — Der dunkle Kern wird von den aus dem Dochte aufsteigenden brennbaren — aber noch nicht brennenden — Gasen gebildet. Der stark glänzende und leuchtende Theil der Flamme wird von den unvollständig brennenden Gasen, aus welchen sich wegen Mangel an Oxygen der weissglühende Kohlenstoff in starrer Form ausscheidet, und dadurch das Leuchten der Flamme bedingt, gebildet. In dem äusseren Saume kommen wegen des unbeschränkten Luftzutritts alle noch unverbrannten Stoffe zur Verbrennung, daher ist derselbe auch der heisseste Theil der Flamme. Je nachdem man eine Substanz in den äusseren oder in den mittleren Theil der Flamme bringt, wird sie auch verschiedene Einwirkungen erfahren. Ist sie oxydirbar, so wird im äusseren Theil der Flamme die Oxydation schon deshalb sehr rasch erfolgen, weil einerseits der Sauerstoff der Luft unbeschränkten Zutritt hat, anderseits die hohe Temperatur die Oxydation befördert. Man nennt eben deshalb auch den äusseren Theil der Flamme die Oxydationsflamme. Der stark leuchtende mittlere Theil der Flamme enthält glühenden Kohlenstoff,

dieser entzieht aber fast allen oxydirten Körpern den Sauerstoff; hält man also ein Oxyd in diesen Theil der Flamme, so wird es reducirt, und das Element, welches mit Sauerstoff verbunden war, abgeschieden, wegen dieser Wirkung nennt man den leuchtenden Theil der Flamme Reductionsflamme. Bläst man Luft in die Mitte der Flamme, so wird durch den zugeführten Sauerstoff eine weit grössere Gasmenge gleichzeitig zur Verbrennung gebracht, die Flamme wird dem entsprechend viel kleiner, aber auch viel heisser, die Wirkungen der Oxydations- und Reductionsflamme werden bedeutend erhöht, weil sie mehr auf einen Punkt concentrirt sind. — Als Brennmaterialien benützt man entweder eine Oel- oder eine Weingeistlampe; man mischt gewöhnlich den Weingeist mit so viel Terpentinöl, als sich eben auflöst, um eine stärkere Hitze hervorzubringen. Die zu prüfende Substanz wird entweder auf eine gut ausgebrannte Kohle, in der man kleine Grübchen gräbt, oder auf Platinblech gelegt. Die Löthrohrflamme muss verschmälert, <sup>Richtige Beschaffenheit der Flamme.</sup> spitz enden, darf nicht zu gross sein und nicht flackern; man biegt den Docht gewöhnlich auf die eine Seite, hält die Löthrohrspitze in die Mitte und nach der Richtung des umgebogenen Dochtes. Durch ein gleichförmiges, nicht mit den Lungen, sondern mit den aufgeblasenen Backen bewirktes Einblasen von Luft treibt man die brennbaren Gase in eine gewisse Entfernung von dem Dochte, so dass dieselben mit Luft innig gemengt vollständig zur Verbrennung gelangen und eine schmale, bläulich leuchtende, spitz zulaufende Flamme bilden. Eine breite, gelb leuchtende Flamme deutet stets auf eine ungenügende Zufuhr von Luft, die entweder durch eine schlechte Richtung des Löthrohrs oder durch ungleichförmiges Einblasen von Luft bedingt wird. Das Löthrohrblasen erlernt man am leichtesten, wenn man sich übt längere Zeit mit aufgeblasenen Backen ruhig durch die Nase sowohl ein- als auszuathmen. Hat man es zu einer gewissen Fertigkeit gebracht, so nimmt man das Löthrohr zwischen die Lippen und setzt die Uebung in derselben Weise fort, zuletzt übt man sich eine ruhige und stete Flamme hervorzubringen.

Man bedient sich des Löthrohrs, wenn Substanzen auf die <sup>Löthrohrproben</sup> Gegenwart flüchtiger oder organischer Verbindungen zu prüfen sind. Zu diesem Ende gibt man eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz in eine engere Proberöhre und erwärmt sie anfangs <sup>auf die Gegenwart von HO,</sup> gelinde, meist entweicht hierbei Wasserdunst, der sich an der kälteren Stelle der Proberöhre wieder verdichtet; man muss hierbei der letzteren eine etwas geneigtere Lage geben, damit die Wassertropfen

nicht auf die erhitzte Glaswand zurückfließen können, und so ein Zerspringen derselben veranlassen. Aus der Menge des Wassers kann man beurtheilen, ob dasselbe bloss hygroskopisches oder Krystallwasser sei, im letzteren Falle kommt gewöhnlich die Substanz zum Schmelzen, und man muss dann, wenn weitere Löthrohrproben vorgenommen werden sollen, vorerst eine Probe der Substanz in einem Porzellanschälchen in der Wärme des Sand- oder Wasserbades vorsichtig vollständig austrocknen. Bei geringerem Wassergehalte steckt man zusammengerolltes Filtrirpapier in den oberen Theil des Glühröhrchens, um damit den Wasserdunst aufzusaugen und entfernen zu können. Gewöhnlich untersucht man durch Probepapier die Reaction des entweichenden Wasserdampfes. Ist der Wassergehalt entfernt, so verstärkt man mittelst des Löthrohrs die Hitze der Flamme und be-

auf die Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit von Substanzen.

merkt dabei, ob die Substanz sich aufblähe, schmelze, sublimire, ihre Farbe verändere, Kohle ausscheide, brenzliche Oele und übelriechende Gase oder saure Dämpfe entwickle, ob in einer schmelzenden Masse nach dem Hineinwerfen von kleinen Kohlensplittern eine Verpuffung erfolge. Die richtige Deutung der beobachteten Erscheinungen erfordert ein inniges Vertrautsein mit den Eigenschaften der chemischen Verbindungen. Schon bei gelinderer Hitze schmelzbar sind alle Salze, welche mehrere Atome Krystallwasser enthalten; einen höheren Hitzegrad erfordern das Wismuth-, Blei-, Antimonoxyd, viele salpetersaure Salze (unter diesen schmelzen vorzüglich die salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden), viele chloresaurer Salze (beide verpuffen beim Eintragen oxydirbarer Substanzen), mehrere Schwefelmetalle, insbesondere die des Antimon, Arsen, die meisten Chlormetalle, mehrere phosphorsaure, alle borsaurer Metalloxyde, einige schwefelsaure Salze. Unzersetzt flüchtig, also auch sublimirbar, sind das Schwefelarsen, Schwefelquecksilber, das Antimonoxyd, die arsenige Säure, viele Chlormetalle, einige Ammoniaksalze. Farbenänderungen bemerkt man beim Zinkoxyd, das in der Hitze gelb wird, aber nach dem Erkalten wieder die weisse Farbe annimmt; eine bleibende Farbenänderung bemerkt man an dem Blei- und Wismuthoxydhydrat, deren weisse Farbe in eine dunkel gelbe verwandelt wird, indem sich wasserfreie Oxyde bilden. Diese Prüfung kann auch statt in einem Glasröhrchen auf der Kohle vorgenommen werden. Es bildet sich auf derselben, besonders bei flüchtigen Substanzen, an dem Saume der Flamme der charakteristisch gefärbte Beschlag. Eine Ausscheidung von Kohle und Schwärzung der Masse, so wie die Entwicklung brenzlicher

Farbenerscheinungen.

Dämpfe deutet immer auf die Gegenwart einer organischen Substanz. Saure Dämpfe entwickeln sich beim Glühen von Salzen, die Säuren enthalten, welche in höherer Temperatur zersetzt werden, so z. B. die Schwefelsäure, welche in der Glühhitze von den meisten Metalloxyden in schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt abgegeben wird; oder beim Glühen von Salzen, welche in höherer Temperatur geradezu in ihre Bestandtheile zerfallen und eine flüchtige Säure enthalten, z. B. kohlen-saure und die schwefelsauren Salze des Eisenoxyds, Manganoxyds, der Thonerde u. dgl.

Prüft man organische Substanzen auf anorganische Beimen-  
 gungen, so gebraucht man als Unterlage das Platinblech, und man Prüfung auf  
organische  
Substanzen,  
 leitet die Löthrohrflamme nicht direct auf die zu prüfende Substanz,  
 sondern auf die untere Fläche des Platinblechs; denn bei derlei Ver-  
 suchen will man durch das Löthrohr nur eine hohe Temperatur erzeu-  
 gen, durch welche die verkohlte organische Substanz vollkommen ver-  
 brannt wird.

Viele Substanzen ertheilen der Löthrohrflamme eine charakteristi-  
 sche Färbung, um diese gut beobachten zu können, bringt man von der  
 angefeuchteten feingepulverten Substanz eine kleine Menge an die Oese  
 eines Platindrahtes, den man in den leuchtenden Theil der Flamme hält.  
 Dieselbe wird durch Natronsalze (selbst bei Anwesenheit von Kalisalzen)  
 gelb, durch Kalisalze (bei Abwesenheit von Natronsalzen) violett, von  
 Strontianverbindungen roth, von Arsenmetallen, arseniger Säure und  
 regulinischem Arsen, aber auch von Schwefel blau, von Chlor- und  
 Bromkupfer azurblau, von den übrigen Kupferverbindungen grün, von  
 freier Borsäure und jenen borsaurigen Salzen, welche keine alkalische  
 Base enthalten, spargelgrün gefärbt.

Substanzen, die ihrem Aussehen nach die Gegenwart eines auf oxydirbare  
Körper, Schwe-  
felmetalle etc.  
 Metalls oder eines Schwefelmetalls vermuthen lassen, prüft man  
 in einer an beiden Seiten offenen, aber auf der einen Seite etwas enger  
 ausgezogenen Glasröhre. Um in dieser einen rascheren Luftstrom her-  
 vorzubringen, muss die Proberöhre schief geneigt gehalten werden, denn  
 bei einer horizontalen Lage ist derselbe nur unbedeutend, die Oxydation,  
 welche bei diesem Versuche beabsichtigt wird, geht nur unvollkommen  
 vor sich. Schwefelmetalle entwickeln den Geruch nach schwefliger  
 Säure, Arsenmetalle geben bei schwachem Luftzug, wobei das Arsen  
 nicht vollständig zu arseniger Säure verbrennt, nebst einen Metallspiegel  
 auch Knoblauchgeruch; im entgegengesetzten Fall ein Sublimat von  
 arseniger Säure. Antimon und dessen Schwefelverbindungen geben

bei diesem Versuche gleichfalls ein weisses Sublimat, das bei geringer Hitze von einer Stelle zur andern getrieben werden kann. Wismuthmetall und Schwefelwismuth geben ein gelbes schmelzbares Sublimat, Quecksilberverbindungen setzen an kälteren Stellen des Röhrchens Quecksilberkügelchen ab.

Häufig werden bei den Löthrohrversuchen die Substanzen mit gewissen Reagentien, als welche vorzüglich wasserfreie Soda, phosphorsaures Natron, Ammoniak und Borax benützt werden, gemengt geprüft. Da diese Prüfungen eine grössere Uebung und ein genaueres Studium der Löthrohranalysen voraussetzen, die Pharmacopöe auch die Anwendung des Löthrohrs in dieser Weise nicht vorschreibt — in dem Reagentienverzeichnisse sind die bei Löthrohrversuchen nöthigen Reagentien gar nicht aufgeführt — so verweisen wir auf die grösseren analytischen Werke von Berzelius, Rose, Plattner u. A., und begnügen uns damit, im Obigen die allgemeinsten Andeutungen über die Löthrohruntersuchungen gegeben zu haben.

### 3. Kleine Glasrichter.

Sie dienen zum Filtriren von Flüssigkeiten. Um mit denselben gut und schnell filtriren zu können, soll der Hals des Trichters von dessen Körper in einem Winkel von 60 Grad abgehen, der Hals soll weder zu weit, noch zu enge sein, denn im ersteren Falle reisst leicht das Filter, im letzteren dagegen wird das Abfließen der Flüssigkeit verzögert, besonders wenn die Spitze des Trichters sich so verschmälert, dass dessen Lumen noch weniger als 3 Linien beträgt. Um rein zu filtriren und den am Filter befindlichen Niederschlag vollständig aussüssen zu können, muss das Filter stets etwas kleiner als der Trichter sein, der das Filter aufnimmt, so dass das Filter mindestens 2—3 Linien unter dem Trichterrande endet.

### 4. Ein Platinblech.

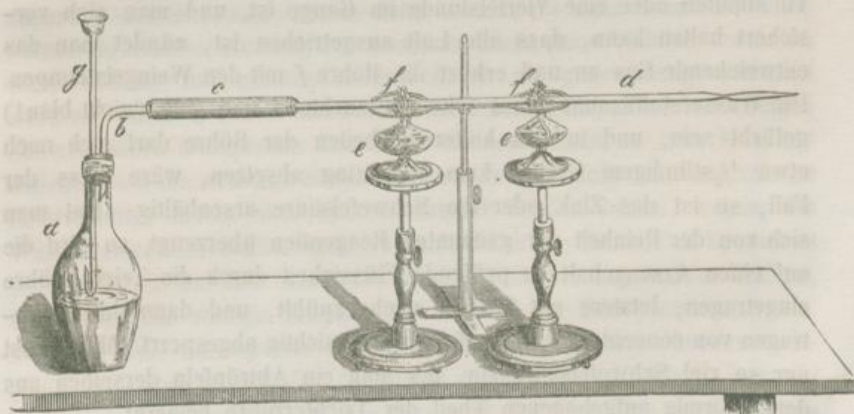
Es dient zu Glühversuchen, um die Flüchtigkeit von Substanzen, die Gegenwart organischer Stoffe u. dgl. auszumitteln; es ist gewöhnlich 2—3 Zoll lang und etwas über einen Zoll breit. Man reinigt dasselbe durch Scheuern mit sehr feinem Flugsand, glättet es, wenn

es durch den öfteren Gebrauch runzlicht geworden ist, durch Auflegen auf eine ebene Fläche und streichen mit dem Daumnagel; ist das Platinblech stark durch anhängende Metalloxyde u. dgl. verunreinigt, so schmilzt man dasselbe mit saurem schwefelsauren Kali oder Natron (der Rückstand von der Salpeter- oder Salzsäurebereitung) zusammen. Uebrigens sollen Metalle, deren Schwefel- oder Chlorverbindungen auf Platinblech nie geprüft werden, da dieselben Legirungen bilden und in Kurzem das Platinblech zerstören, insbesondere gilt diess vom Blei, seinem Oxyde, vom Chlorsilber, Chlorblei u. s. w.

### 5. Der Marsh'sche Apparat.

Derselbe findet bei der Prüfung der Substanzen auf einen Gehalt an arseniger Säure eine sehr häufige Anwendung, so zwar, dass er namentlich in einem pharmaceutischen Laboratorium ein unentbehrliches Geräthe ist. Man hat dem Marsh'schen Apparate die verschiedenste, oft eine sehr complicirte Form gegeben; der einfachste und von praktischen Chemikern, die sich mit der qualitativen Analyse ernstlich beschäftigen, fast allgemein gebräuchliche Apparat besteht aus folgenden Bestandtheilen Fig. 27. Eine gewöhnliche Flasche *a*, die 12—24 Unzen

Fig. 27.



Wasser fasst, ist mittelst eines doppelt durchbohrten Pfropfes (am besten von Kautschuk) verschlossen, durch dessen eine Oeffnung geht

eine Trichterröhre *g* entweder bis nahe zum Boden der Flasche, oder sie endet ungefähr in der Mitte der Flasche und ist dann, um einen gasdichten Verschluss herstellen zu können, Uförmig aufgebogen; man ersetzt damit den viel kostspieligeren und leichter zerbrechlichen Welter'schen Trichter, und vermeidet damit jenen Uebelstand, der sich an die geraden bis an den Boden der Gasentbindungsflaschen reichenden Trichterröhren knüpft, durch welche ununterbrochen Gas, wenn auch in geringeren Mengen entweicht (vergl. Schwefelammonium pag. 574). Durch die zweite Oeffnung des Pfropfes ist eine kurze, unter dem Pfropfe schief abgesprengte rechtwinklichte Verbindungsröhre *b* eingefügt, die in eine weitere Röhre *c* mündet, welche Stücke von Chlorcalcium oder Baumwolle, oder Asbest enthält, und zum Trocknen des entweichenden Gases dient. Von dem Trockenrohre geht eine längere (2—3 Schuh) sehr enge Röhre *f* von strengflüssigem Glase ab, welche gegen das freie Ende zu enger ausgezogen ist, und in eine feinere Spitze ausläuft. Ein Träger mit zwei ausgespreizten Armen stützt die Röhre, die Stellen, wo die Röhre auf den Armen des Trägers liegt, werden mittelst den Weingeistlampen *e* zur geeigneten Zeit zum Glühen gebracht. In die Flasche *a* kommt reineres und jedenfalls arsenfreies Zink. Sind die Bestandtheile des Apparates untereinander luftdicht verbunden, so wird durch Eingiessen von mit 6 Theilen Wasser verdünnter reiner Schwefelsäure zuerst Wasserstoffgas entwickelt, damit alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt werde. Nachdem die Gasentwicklung ungefähr 10 Minuten oder eine Viertelstunde im Gange ist, und man sich versichert halten kann, dass alle Luft ausgetrieben ist, zündet man das entweichende Gas an und erhitzt die Röhre *f* mit den Weingeistlampen. Die Wasserstoffflamme muss schwach leuchtend und gelb (nicht blau!) gefärbt sein, und in den kälteren Theilen der Röhre darf sich nach etwa  $\frac{1}{2}$ stündigem Glühen kein Metallring absetzen, wäre diess der Fall, so ist das Zink oder die Schwefelsäure arsenhaltig. Hat man sich von der Reinheit der genannten Reagentien überzeugt, so wird die auf einen Arsengehalt zu prüfende Flüssigkeit durch die Trichterröhre eingetragen, letztere mit Wasser nachgespült, und dann durch Eintragen von concentrirter Schwefelsäure vorsichtig abgesperrt. Man giesst nur so viel Schwefelsäure ein, bis man ein Abtröpfeln derselben aus dem Uförmig aufgebogenen Theil der Trichterröhre bemerkt.

**Cautelen:** Um die ganze Untersuchung mit der nöthigen Genauigkeit auszuführen, und sich vor Täuschungen und Fehlern möglichst zu bewahren, sind mehrere Vorsichtsmassregeln zu beachten, welche sich theils auf



die Methode der Ausführung, theils auf die Form beziehen, in welcher das Arsen in den Marsh'schen Apparat gebracht werden muss.

Bezüglich des methodischen Verfahrens ist zu beachten: a. bei dem Verfahren,

1. Dass alle Geräthe und Apparate, mit welchen die auf Arsen zu prüfende Substanz in Berührung kommt, rein und jedenfalls arsenfrei sein müssen; man hüte sich öfter zu derlei Versuchen gebrauchte Korkstöpsel, Trichter- und Verbindungsröhren u. dgl. ohne voraus gegangene höchst sorgfältige Reinigung wieder zu gebrauchen.

2. Man entzünde das nach dem Eingiessen von verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas nicht zu früh, bevor noch alle Luft ausgetrieben ist, indem man sonst durch die im Apparat aus dem Sauerstoff der Luft und dem entwickelten Wasserstoff gebildete Knallluft sehr leicht eine Zerschmetterung des Apparates veranlassen könnte.

3. Die Gasentwicklung darf nicht zu rasch vor sich gehen, weil in diesem Falle namhafte Mengen Arsen, ohne dass sie fixirt, oder auch nur beobachtet werden können, entweichen, überdiess wird die Glühröhre feucht, weil bei dem raschen Durchströmen das Gas nur unvollkommen getrocknet wird. An der feuchten Glaswand kann sich aber das Arsen nicht fest anlegen, es wird nach und nach aus der Röhre mit dem Gasstrome hinausgeschoben, dadurch die Reaction mindestens undeutlich. Man darf daher nicht zu grosse Mengen von Säure auf einmal in die Entbindungsflasche giessen. Ist die Probestlüssigkeit stark sauer, so kann dieselbe nicht auf einmal, sondern nur portionenweise zugesetzt werden, man müsste denn vorerst die freie Säure mit kohlen-saurem Natron abstumpfen, was besonders dann räthlich erscheint, wenn ohnehin nur geringe Mengen Arsen als gegenwärtig vermuthet werden. Blankes reines Zink entwickelt selbst mit grösseren Mengen Schwefelsäure übergossen nur träge Wasserstoffgas, in dem Momente dagegen, wo die arsenige Säure zugesetzt wird, erfolgt eine stürmische Entwicklung, indem sich hydroelectrische Säulen bilden, welche die Wasserzersetzung begünstigen. Oberflächlich oxydirtes Zink entwickelt sogleich einen raschen Strom von Wasserstoff, blankes Zink auch dann, wenn man nur wenige Tropfen Platinechlorid der Säure zusetzt.

4. Sind nur Spuren von Arsen in der zu untersuchenden Substanz, so treten öfter keine deutlichen Metallringe auf, häufig bemerkt man nur mit Mühe eine trübere Stelle an der Glasröhre, einen matten Hauch, bisweilen einen gelblichen, schwach braunen oder bläulich weissen Anflug. Um hierbei ein positives Resultat zu erlangen, ist es vor Allem nöthig, die zerstreuten Flecken auf einer Stelle in der Glasröhre zu

sammeln. Zu diesem Zwecke ziehe ich die Glühröhre gegen ihr freies Ende zu in eine etwas engere Röhre aus, und rücke nach und nach die Gasentwicklungsflasche in der Weise langsam zurück, dass stets neue Stellen der Glühröhre erhitzt, und so die abgesetzten Flecken gegen den verschmälerten Theil der Röhre getrieben werden, dort erscheinen sie, auf einen kleineren Raum beschränkt, deutlicher. Während dieser Manipulation ist es aber nöthig, dass man während die Entbindungsflasche zurückgerückt wird, stets eine Porzellanplatte an öfter gewechselten kälteren Stellen in die Gasflamme hält, weil gewöhnlich ein Theil des verflüchtigten Arsens mit dem Gasstrom entweicht, der sich, wenn er nicht auf der kalten Porzellanplatte fixirt würde, der Beobachtung entzöge. Verändern sich bei diesem Glühversuche die in der Glühröhre abgesetzten Flecken nicht, lassen sie sich auch durch längeres Erhitzen nicht wegtreiben, so enthalten sie auch kein Arsen. Zuweilen erhält man auf der Porzellanplatte statt den metallgrauen Arsenflecken, gelbe Tupfen, die mit Salpetersäure benetzt von der Unterlage sich lösen und ohne eine weitere Veränderung zu erleiden in der Salpetersäure herumschwimmen, dadurch sind sie hinlänglich von den Arsenflecken unterschieden.

5. Bei den Versuchen, wo es sich um Fixirung des Arsens auf einer Porzellanplatte handelt, kommt es sehr darauf an, dass die Flamme weder zu gross, noch zu klein sei; eine zu grosse Flamme setzt nicht alles Arsen ab, das sie enthält, ein zu kleines Flämmchen erlischt bei Annäherung der kalten Platte. Die Porzellanplatte muss senkrecht (nicht schief) in die innere Flamme und nicht an die Spitze derselben gehalten werden. Die Bildung der Arsenflecken beruht theils darauf, dass durch die kalte Porzellanplatte das Arsen unter seinem Verflüchtigungspunkt abgekühlt wird, theils darauf, dass durch den mangelnden Zutritt von Sauerstoff vor Allem nur der Wasserstoff der Oxydation unterliegt. Lässt man die Porzellanplatte zu heiss werden, so setzt sich kein Arsen ab, weil es in einem solchen Falle nicht so weit abgekühlt wird, dass es sich als starrer Körper abscheiden kann. Die Mündung der Glühröhre darf nicht zu fein sein, da sie durch die Hitze der Wasserstoffflamme leicht zuschmilzt, aber auch nicht zu weit, weil in diesem Falle gar keine beständige Flamme erhalten werden kann.

6. Eine Substanz darf erst dann für arsenfrei gehalten werden, wenn  $\frac{3}{4}$  bis 1stündiges Glühen keinen Arsenspiegel liefert.

Gegenwärtig ist es oft schwer genügend strengflüssige Glühröhren zu erhalten, oft schmelzen sie schon nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Glühen. In

solchen Fällen umwickle man die leichter schmelzbare Glasröhre mit einem schmalen Streifen eines feinen Drahtnetzes gerade an den Stellen, wo die Röhre geglüht werden soll; die Hitze reicht noch hin, um den Arsenwasserstoff zu zersetzen, erhebt sich aber nicht so hoch, dass das Glas zum Schmelzen kommen kann.

Bezüglich der Beschaffenheit und Form, in welcher die zu prüfende Substanz in den Marsh'schen Apparat gebracht werden soll, ist zu bemerken:

b. bezüglich der Form der zu prüfenden Substanz.

1. Die Substanz soll in flüssiger Form und möglichst frei von organischen Beimengungen sein. Die arsenige Säure löst sich in Wasser sehr langsam und auch sehr schwer auf, die pulverförmige arsenige Säure bleibt am Boden der Gasentbindungsflasche liegen, geht sehr unvollständig in Lösung, und man erhält selbst bei Anwesenheit von viel arseniger Säure sehr geringe Arsenreactionen in der Glühröhre. Beigemengte organische und insbesondere thierische Substanzen bedingen in der Gasentbindungsflasche die Bildung von viel zähem Schaum, der in die Glühröhre übersteigt und den ganzen Versuch unausführbar macht; aber selbst wenn durch eine sehr mässige Gasentwicklung und durch die Wahl eines sehr geräumigen Entbindungsgefässes das Ueber-schäumen verhindert wird, so haben beigemengte organische Substanzen doch den Uebelstand im Gefolge, dass mit dem entweichenden Gase zugleich wenn auch geringe Mengen von organischen Stoffen fortgerissen werden, die in der glühenden Röhre zersetzt, Kohle abscheiden, welche bei ungenauer Prüfung für einen Arsenfleck genommen werden könnte.

2. Die Entwicklung von Arsenwasserstoff geschieht in der Art, dass bei Gegenwart von Zink, arseniger Säure und Schwefelsäure das Zink sowohl durch den Sauerstoff der arsenigen Säure, als durch den Sauerstoff des Hydratwassers der Schwefelsäure oxydirt wird, wogegen der Wasserstoff des Wassers mit dem frei gewordenen Arsen sich zu Arsenwasserstoff vereinigt  $AsO_3 + 3HO + 6Zn + 6SO_3 = 6ZnO, SO_3 + AsH_3$ . Sobald also eine andere oxydirend wirkende Substanz vorhanden ist, findet die Zerlegung der arsenigen Säure durch das Zink und folgeweise auch die Bildung von Arsenwasserstoff nicht statt. Enthält daher die zu prüfende Flüssigkeit Salpetersäure, Chlorsäure, freies Chlor u. dgl., so oxydirt sich das Zink auf Kosten dieser Säuren und lässt die arsenige Säure unzersetzt, deren Reduction erst dann beginnen würde, wenn bereits der Sauerstoff der vorgenannten Säuren und alles vorhandene freie Chlor vom Zink aufgenommen, und letzteres

Metall noch im Ueberschusse vorhanden ist. Aber nicht bloss durch oxydirend wirkende Substanzen wird die Bildung von Arsenwasserstoff verhindert. Enthielte die zu prüfende Substanz durch Säuren zersetz- bare Schwefelmetalle, so würde beim Eintragen derselben in den Marsh'schen Apparat Schwefelwasserstoff entwickelt und durch diesen die arsenige Säure  $AsO_3$  in Schwefelarsen  $AsS_3$  verwandelt, welches vom Zink nicht zersetzt wird, und daher unzersetzt im Entbindungs- gefässe liegen bliebe. Auch schweflige Säure verhindert die Entwick- lung des Arsenwasserstoffs, indem es denselben in Schwefelarsen ver- wandelt. Man darf daher keine Schwefelsäure in den Marsh'schen Apparat eintragen, welche schweflige Säure enthält, z. B. das böhmische Vitriolöl. Es eignen sich sonach nur die Sauerstoff- und Chlor- verbindungen des Arsen zur Entwicklung von Arsenwasserstoff, keines- wegs dessen Schweflungsstufen.

Unterschiede Bei der Prüfung einer Substanz im Marsh'schen Apparate darf von Arsen- und Antimonflecken. nicht übersehen werden, dass auch die Sauerstoffverbindungen des Antimon in der Glühröhre einen Metallspiegel liefern, da die Oxyde dieses Metalles in Berührung mit Zink und Schwefelsäure Antimon- wasserstoff bilden, der in der Hitze noch leichter als der Arsenwasser- stoff zersetzt wird. Man hat sehr verschiedene Mittel angegeben, durch welche ein Arsen- von einem Antimonspiegel unterschieden werden könne, die verlässlicheren sind folgende: 1. Betupft man einen Arsen- fleck mit Chlornatronlösung (man erhält sie durch Einleiten von Chlor- gas in eine kalte Lösung von kohlen saurem Natron), so verschwindet er, während der Antimonfleck unverändert bleibt. 2. Leitet man durch die Glühröhre, welche an den Stellen, wo die Metallringe sich befinden, erhitzt wird, Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eigelbes Schwefel- arsen und orangerotheres Schwefelantimon. Lässt man hierauf trockenes salzsaures Gas über die gebildeten Schwefelmetalle streichen, so ent- weicht Chlorantimon und Schwefelwasserstoff, während das Schwefel- arsen unverändert bleibt. 3. Am zweckmässigsten leitet man aber das aus dem Marsh'schen Apparate entweichende Gas in salpetersaure Silberlösung. Man benützt hierzu den pag. 574 Fig. 24 abgebildeten Apparat. Die hierbei stattfindende Zersetzung ist Bd. I. pag. 390 er- örtert. Die zwei letztgenannten Prüfungsmethoden sind besonders dann zu empfehlen, wenn gleichzeitig beide Metalle zugleich vorhanden sind, die sub 1 angegebene kann nur zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken benützt werden.

## 6. Weisses Filtrirpapier.

## 7. Eine Weingeistlampe.

Ueber deren Anwendung und Gebrauch sprechen, hiesse wohl Eulen nach Athen tragen.

Dagegen glaube ich als ein ganz unentbehrliches Geräthe noch zu den vorstehenden Apparaten eine sogenannte Spritzflasche hinzuzufügen zu sollen. Ihre Einrichtung versinnlicht Fig. 28. Bläst man durch das stumpfwinklicht gebogene Rohr *b* Luft, so spritzt durch das in eine feine Spitze ausgezogene krumme Rohr *c* ein Wasserstrahl aus, den man beliebig dorthin lenken kann, wo man ihn eben benöthigt. Um Niederschläge in die Spitze eines Filters zu bringen, sie auszuwaschen oder vom Filter rein abzuspuhlen, kann man einer solchen Flasche kaum entrathen. Zum Abspuhlen der Mutterlauge von Krystallen ist sie ebenso nothwendig. Kurz man braucht eine solche Flasche nur einige Male in der Hand gehabt zu haben, um ihre vielseitigste und vortheilhafteste Verwendbarkeit sogleich zu sehen.

Fig. 28.

