

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

80. Annual Report of the Department of Mines, New South Wales for the year 1881. Sydney 1882.
85. Naturen, 1883. No. 10.
474. von Richter, Victor. A text-book of inorganic chemistry. Translation of the third German edition by Edgar F. Smith. Philadelphia 1883.
475. Remsen, Ira. Principles of theoretical chemistry with special reference the constitution of chemical compounds. Second edition. Philadelphia 1883.
26. von Fehling, Hermann. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band IV, Lfrg. 6. Braunschweig 1883.
1535. Ungar, E. und G. Bodländer. Der Zinngehalt der in verzinnten Conservebüchsen aufbewahrten Nahrungs- und Genussmittel und seine hygienische Bedeutung. Sep.-Abdr.
1534. Hantzsch, A. Die Condensationsprodukte des Acetessigäthers. Sep.-Abdr.
1533. Aschman, Camille. Sur le pouvoir additionnel des composés non saturés bivalents et les dérivés allyl-acétiques. Inaug.-Diss. Louvain 1883.
1552. Mingioli, Eustachio. Monografia sull'analisi immediata delle olive ovvero le sostanze grasse e loro posto nella drupo dell' ulivo. Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:
C. A. Martius.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

513. Robert Otto: Zur Werthschätzung der Lenz'schen Methode der Desarsenirung des Schwefelwasserstoffs.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hat W. Lenz in der von Fresenius herausgegebenen Zeitschrift für analytische Chemie XXII, 393 einen Aufsatz veröffentlicht, worin er nach einem kurzen Hinweise auf die Gefahren, die die Verwendung von arsenhaltigem Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen mit sich bringt, und nachdem er hervorgehoben hat, dass verschiedene, wenn auch als »arsenfrei« oder »absolut arsenfrei« bezogene Sorten Schwefeleisen des Handels ihm mit arsenfreien Säuren ein Schwefelwasserstoffgas geliefert hätten, welches »nicht unbedeutende Mengen von Arsen in das saure Untersuchungsobject über-

führte«, die Behauptung aufstellt, dass sich einem solchen, arsenhaltigen Gase durch Waschen mit verdünnter Salzsäure der Arsengehalt entziehen liesse. »Ich wende, so sagt Lenz, bei meinen Versuchen ein System von vier Waschflaschen an, welche im Viereck auf einer dicken Eisenplatte aufgestellt sind und während des Versuches auf 60—70° C. erhitzt werden. Am besten enthält jede der Waschflaschen ungefähr 20 ccm Flüssigkeit. Die erste wird mit einer Mischung von einem Theile officineller (25procentiger) Salzsäure mit zwei Theilen Wasser, die zweite mit einer solchen aus 1 Theile Säure und 4 Theilen Wasser, die dritte mit einer aus 1 Theile Säure und 8 Theilen Wasser, die vierte endlich mit reinem Wasser beschickt« — und weiter: »Das gewaschene Schwefelwasserstoffgas konnte stundenlang in warme verdünnte Salzsäure geleitet werden, ohne in derselben einen Niederschlag von Schwefelarsen zu veranlassen, während aus denselben Materialien bereitetes, aber nur mittelst einer oder zweier mit Wasser beschickten Waschflaschen gewaschenes Gas, schon nach halbstündigem Einleiten in dieselbe Salzsäure einen Niederschlag von nicht unbedeutendem Arsengehalte erzeugte«. Das Washwasser, so wird endlich noch in einer Anmerkung bemerkt, sei niemals gelb gewesen, habe also nicht das in neuester Zeit von Hans Schulze studirte colloidale Schwefelarsen enthalten können. Die einzige Form, worin sich Arsen aus dem Entwicklungsgefäße habe verflüchtigen können, »scheine Arsenwasserstoff, der bekanntlich in Wasser sich wenig löse, gewesen zu sein«.

In Anbetracht der Bedeutung dieser Angaben für die gerichtliche Chemie und auch für die Frage der völligen Desarsenirung der Salzsäure, mittelst Schwefelwasserstoff, erschien es mir angezeigt, dieselben durch eine Reihe von Controlversuchen auf den ihnen zukommenden Werth zu prüfen, zumal ich nicht recht begreifen konnte, auf welche Weise sich die Salzsäure aus dem in Rede stehenden Gase Arsen anzueignen im Stande sein sollte, und hierüber die in Rede stehende Mittheilung auch keinerlei Aufschluss gewährt. Ja, ich gestehe es gleich hier, ich setzte von vornherein in die generelle Richtigkeit der Behauptung von Lenz gelinde Zweifel, die sich namentlich daraus ergaben, dass bislang noch nicht nachgewiesen wurde, dass der Arsenwasserstoff, ähnlich dem Phosphorwasserstoff, basische Eigenschaften zu äussern vermag, dass ferner Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff sich erst in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers zu Schwefelarsen und Wasserstoff umsetzen, durch auf 100° erwärmtes Wasser ¹⁾ aber geleitet werden können, ohne auf einander einzuwirken,

¹⁾ Vergl. in dieser Beziehung meine Abhandlung: Ueber Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in diesen Berichten XII, 215.

und dass endlich, zugegeben es fixirte Salzsäure aus dem in Rede stehenden Gase des Arsen, es sich dann nicht recht begreift, weshalb dieses nicht schon von der salzsäurehaltigen Flüssigkeit des Entwicklungsgefässes, mindestens grösstentheils, zurückgehalten werden sollte.

Zu dem Zwecke habe ich im Verein mit meinem Assistenten, Herrn Reuss, dem Vorgange von Lenz entsprechend, aus rohem, arsenhaltigem Schwefeleisen und roher, arsenhaltiger Salzsäure in einem Kipp'schen Apparate Schwefelwasserstoff in ruhigem Strome entwickelt, das Gas zunächst durch Wasser in einer Woulf'schen Flasche gewaschen, dann durch mehrere gleiche, mit Salzsäure von verschiedener Concentration beschickte und im Wasserbade während der ganzen Versuchsdauer auf 60—70° C. erwärmte Flaschen, hierauf durch eine grosse, mit kalter concentrirter Natronlauge, dann wieder durch eine mit Wasser beschickte, nicht erwärmte Woulf'sche Flasche streichen und es endlich in etwa 10 ccm reiner, arsenfreier Salpetersäure von dem specifischen Gewicht 1.85 eintreten lassen ¹⁾. Bei allen Versuchen blieb die Salzsäure in den Waschflaschen ungefärbt, auch völlig klar und wurde bei der Prüfung im Marsh'schen Apparat als arsenfrei erkannt. Hierzu erwärmte ich die Säure zunächst mit einigen Körnchen Kaliumchlorat, um den Schwefelwasserstoff und etwa vorhandenes Arsen (zu Arsensäure) zu oxydiren, verdünnte sie dann mit Wasser, dunstete im Wasserbade ein, nahm den salzsäurefreien Rückstand in Wasser auf und brachte die so entstehende Lösung entweder unmittelbar oder nach dem Erwärmen mit reiner verdünnter Schwefelsäure, zur Ueberführung des Chlorkalium in Sulfat und zur Verjagung der Salzsäure, in jenen Apparat ²⁾. Dagegen konnte in der vorgelegten Salpetersäure regelmässig, wiederum mittelst des Marsh'schen Apparates, Arsen nachgewiesen werden. Selbstverständlich wurde nicht die Säure selbst geprüft, sondern der beim Verdunsten derselben im Wasserbade bleibende Rückstand, nach dem Aufnehmen in Wasser.

¹⁾ Der Verdampfungsrückstand von 50 g dieser Säure erwies sich im Marsh'schen Apparate als vollständig frei von Arsen.

²⁾ Dass diese Methode selbst den Nachweis minimalster Mengen von Arsen in Salzsäure gestattet, davon habe ich mich wiederholt überzeugt. So war es z. B. möglich, in dem Verdunstungsrückstand von 2 Litern 25procentiger Salzsäure, welchen nur $\frac{1}{10}$ mg arsenige Säure hinzugefügt war, mittelst des in Rede stehende Verfahrens das Arsen, wenigstens einen erheblichen Bruchtheil desselben, wieder zu finden. 2 Liter derselben Salzsäure, auf gleiche Weise, aber ohne vorherigen Zusatz von arseniger Säure, geprüft, erwiesen sich als frei von Arsen.

In Folgendem soll nun über die einzelnen Versuche kurz berichtet werden.

Versuch I. Die Menge des durch den Waschapparat hindurchgegangenen Schwefelwasserstoffs — in diesen wie in allen anderen Versuchen aus der Gewichtszunahme der Natronlauge entnommen — betrug 25 g, entsprechend 16.6 Normallitern. Die drei vor der Natronlauge eingeschalteten Waschflaschen enthielten beiläufig je 10 ccm. 8.5 procentiger Salzsäure. Der Verdunstungsrückstand derselben gab nach vorhergehender Behandlung mit Schwefelsäure bei $\frac{3}{4}$ stündiger Dauer des Versuchs im Marsh'schen Apparate keinen Arsenspiegel. Der Verdunstungsrückstand der Salpetersäure hingegen lieferte schon innerhalb einiger Minuten einen ungefähr $\frac{1}{10}$ mg As_2O_3 entsprechenden Spiegel ¹⁾.

Versuch II. Durchgegangenes Schwefelwasserstoffgas 20 g = 13.3 Normallitern. Versuchsbedingungen im Uebrigen wie bei I. Die Salzsäure erwies sich bei $\frac{3}{4}$ stündiger Dauer des Marsh'schen Versuches als arsenfrei; die Salpetersäure lieferte innerhalb 15 Minuten einen auf ungefähr $\frac{1}{10}$ mg As_2O_3 geschätzten Spiegel.

Versuch III. $\text{H}_2\text{S} = 26 \text{ g} = 17.3$ Normallitern. Versuchsbedingungen und Resultate wie in II.

Versuch IV. Jede der 3 Waschflaschen enthielt 25 ccm 25 procentiger Salzsäure. Durchgegangenes Gas 110 g = 73.3 Normalitern. Der Verdampfungsrückstand der Salzsäure wurde ohne vorherige Ueberführung des Chlorkalium in Sulfat geprüft. Kein Arsenspiegel bei $\frac{1}{2}$ stündiger Dauer des Versuches unter lebhaftester Wasserstoffentwicklung; Salpetersäure gab einen starken, auf mehr als 1 mg As_2O_3 geschätzten Spiegel.

Versuch V. Unter Anwendung von 75 ccm einer Salzsäure von dem specifischen Gewicht 1.10 und 72 g = 48 Normalliter Schwefelwasserstoff. Salzsäure, klar und farblos, nicht weiter geprüft. Salpetersäure enthielt reichliche Mengen von Arsen. Der in Wasser aufgenommene Verdampfungsrückstand derselben gab mit Chlorammonmagnesium einen erheblichen Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium, welcher sich dem entsprechend beim Uebergiessen mit einer Lösung von Silbernitrat rothbraun färbte ²⁾.

¹⁾ Nach der Stärke desselben auf Grund der in Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc. Aufl. 5 auf Seite 122 gegebenen Abbildungen hier wie in den anderen Fällen geschätzt.

²⁾ Bei Gelegenheit der oben erörterten Versuche glaube ich auch wahrgenommen zu haben, dass das aus einer gewissen Menge Schwefeleisen sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas anfangs reicher als später an Arsenwasserstoff ist. Wenn dem so ist, was übrigens nicht durch quantitative Versuche bewiesen wurde, so erklärt sich dieses vielleicht dadurch, dass zu Anfang der

Aus diesen Versuchen, die ich noch um einige, bei welchen die Mengen des durchpassirten Schwefelwasserstoffes nicht bestimmt, aber ähnliche Resultate erhalten wurden, vermehren könnte, ergibt sich wohl zur Genüge, dass Salzsäure nicht im Stande ist, arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas zu desarseniren, und dass deshalb die Lenz'sche Methode¹⁾ zur Reinigung des Schwefelwasserstoffgases als unbrauchbar bezeichnet werden muss.

Da daran wohl nicht gezweifelt werden kann, dass Lenz bei seinen Versuchen arsenhaltige Niederschläge erhalten hat, — an einer Stelle seiner Abhandlung spricht er geradezu von einem aus As_2S_3 bestehenden Niederschlage und giebt ausdrücklich an, dass er denselben nach der Methode von Fresenius-Babo auf Arsen geprüft habe — so wirft sich die Frage auf: Wie ist es möglich, dass in seiner Salzsäure unter den meinigen vollkommen oder nahezu gleichen Versuchsbedingungen arsenhaltige Niederschläge entstehen konnten? Ich vermute, — eine bestimmte Antwort wage ich nicht zu geben, kann wohl überhaupt bei Lage der Sache nicht gegeben werden — dass die Säure nicht rein gewesen ist, Körper enthalten hat, welche

Entwicklung das Gas reicher an Wasserstoff ist, d. h. an dem Stoff, welcher in statu nascendi das aus der arsenigen Säure der Salzsäure gebildete Arsensulfid zu Arsenwasserstoff reducirt, während in späteren Stadien, nachdem das ungeschwefelte Eisen aus dem Material verschwunden ist, der Arsenwasserstoff im Wesentlichen nur noch aus den geringen Arsenmengen des Schwefeleisens sich bildet. Dass nascirender Wasserstoff auf frisch gefälltes Schwefelarsen entsprechend der Gleichung:



einwirkt, und dass auch rohes Schwefeleisen mit reinen Säuren ein arsenhaltiges Gas liefert, habe ich früher (a. a. O.) nachgewiesen.

¹⁾ Nach einer gütigen brieflichen Mittheilung des Hrn. Dr. Lenz an mich sind die in der Salzsäure beobachteten Niederschläge gefärbt gewesen. In der ersten Waschflasche erhielt Lenz stets einen schmutzig bräunlichen, in den beiden weiteren Flaschen, besonders in der letzten, rein gelbe Niederschläge, welch' letztere in Ammoniak fast völlig löslich waren, im Fresenius-Baboschen Apparate unter Beobachtung der nöthigen Kautelen (vergl. W. Fresenius: Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle beim Arsennachweise in Zeitschr. f. analyt. Chem. XXII, 397) geprüft, starke Arsenspiegel gaben und deshalb für Schwefeleisen gehalten wurden. Es wurde mir auch noch mitgetheilt, dass der Inhalt der ersten Waschflasche stets dunkler, mitunter röthlich erschienen sei, und dass hier möglicher Weise starrer Arsenwasserstoff sich gebildet haben könne. — Ob in dem salzsauren Filtrate von den arsenhaltigen Niederschlägen noch Arsen enthalten war, wurde leider nicht untersucht.

Arsenwasserstoff zu fixiren geeignet sind. Sollte die Säure etwa Chlor enthalten haben?¹⁾

Durch die Annahme eines Chlorgehaltes in der Lenz'schen Säure würde, wenigstens bis zu einem Grade, die Entstehung arsenhaltiger Niederschläge derselben ihre Erklärung finden können. Unaufgeklärt bliebe aber dann noch immer, weshalb das Desarsenirungsvermögen der Salzsäure Stunden hindurch sich gleichbleiben konnte, da doch wohl angenommen werden muss, dass die geringe Menge Chlor, die etwa in der Salzsäure enthalten gewesen sein konnte, durch den Schwefelwasserstoff bald in Salzsäure hätte übergeführt werden müssen. Oder sollte in dem Schwefelwasserstoffgase von Lenz nicht Arsenwasserstoff, sondern eine andere flüchtige Arsenverbindung enthalten gewesen sein? — Aber welche? — Dass bei meinen Versuchen Arsenwasserstoff die in Betracht kommende Verbindung war, glaubte ich übrigens durch einen besonderen Versuch constatiren zu sollen, namentlich auch deshalb, weil Lenz den experimentellen Beweis dafür nicht erbracht hat. Ich wusch zu diesem Zwecke das rohe Schwefelwasserstoffgas zunächst in 3 Flaschen durch warme Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.10, leitete es dann durch 2 mit Natronlauge beschickte Flaschen und liess es schliesslich in eine Lösung von Silbernitrat im gleichen Gewicht Wasser eintreten. Es färbte sich diese bald gelb, unzweifelhaft in Folge der Bildung der neuerdings von Poleck und Thümmel studirten Doppelverbindung von Arsen Silber und salpetersaurem Silber²⁾, und schied auf Zusatz von Wasser schwarzes, metallisches Silber ab. Das saure Filtrat von diesem enthielt freie Salpetersäure und arsenige Säure; es gab dementsprechend, mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, einen gelben Niederschlag von Silberarsenit. Als in das aus der letzten der beiden mit Natronlauge beschickten Flaschen entweichende, von Schwefelwasserstoff freie Gas ein mit einem Tropfen einer Silberlösung (1 = 2) betupfter Papierstreifen gehalten wurde, entstand ebenmässig der die Gegenwart von Arsenwasserstoff anzeigende gelbe, schwarz umrandete, sich beim Betupfen mit Wasser sofort völlig schwärzende Fleck.

Mögen nun aber die Sachen liegen, wie sie wollen, immer wird man von der in Rede stehenden Methode behaupten können, dass sie für forensische Zwecke unzulässig ist, weil sie des dazu unbedingt erforderlichen Grades allgemeiner Anwendbarkeit und Unfehlbarkeit

¹⁾ Ich bemerke ausdrücklich, dass die Säure, welche zu meinen Versuchen diente, völlig frei davon war: sie reagirte nicht im Geringsten auf Jodzinkstärkelösung, enthielt überhaupt, ausser kaum durch Blutlaugensalz erkennbaren Spuren von Eisen, keine fremdartigen Körper.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2435.

entbehrt. Angesichts dieses kann ich nur, nach wie vor, rathen, bei gerichtlichen Untersuchungen das Schwefelwasserstoffgas aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum, mittelst reiner, arsenfreier Salzsäure, zu entwickeln.¹⁾

Endlich will ich noch erwähnen, dass auch eine Reihe von Versuchen angestellt wurde, um zu entscheiden, ob vielleicht durch mässig (auf 60—70° C.) erwärmte und verdünnte Schwefelsäure (1 = 5) sich Schwefelwasserstoff desarseniren lässt. Die Resultate dieser Versuche, welche nach Analogie der oben besprochenen vorgenommen wurden, haben ergeben, dass das Arsenwasserstoffgas auch durch die Schwefelsäure nicht zurückgehalten wird.

Versuch I. Menge des passirten Schwefelwasserstoffs 60 g = 40 Normallitern. Die völlig farblos und klar gebliebene Schwefelsäure gab, nach Zusatz von etwas Salpetersäure — zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs u. s. w. — im Wasserbade bis zur Wiederverjagung der letzteren erwärmt, im Marsh'schen Apparate innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden nicht den geringsten Spiegel, wogegen der Verdampfungsrückstand der am Ende des Apparates vorgelegten Salpetersäure schon nach fünf Minuten einen starken, etwa 1 Mg As₂O₃ entsprechenden Arsenspiegel lieferte.

Versuch II. Menge des Schwefelwasserstoffs = 85 g = 56.6 Normalitern. Schwefelsäure klar und farblos und frei von Arsen (bei $\frac{1}{2}$ stündiger Versuchsdauer unter lebhafter Gasentwicklung). Salpetersäure lieferte nach kurzer Zeit einen wiederum auf beiläufig 1 Mg As₂O₃ geschätzten Arsenspiegel.

Zu den letzten beiden Versuchen dienten dieselben Sorten Schwefel-eisen und Salzsäure, die zu den anderen benutzt wurden.

Begreiflich ist die Frage, ob Salzsäure aus arsenwasserstoffhaltigem Schwefelwasserstoff Arsen aufnimmt oder nicht, auch von Belang für die Frage nach der völligen Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff. Eignet sich die Säure aus solchem, arsen-

¹⁾ Ein zu dem Zwecke sich recht wohl eignendes Schwefelbaryum erhält man, worauf ich unlängst von Hrn. Dr. Bischoff in Berlin gütigst aufmerksam gemacht wurde, zu einem sehr billigen Preise aus der bekannten Kunheim'schen Fabrik in Berlin. Das Präparat, welches ich von dort bezogen habe, stellt eine grauschwarze, lockere, von weissen Partikelchen durchsetzte, gröbliche Masse dar, welche allerdings nicht gerade reich an Schwefelbaryum ist. Aus 1 kg derselben, worin überhaupt ungefähr 38 pCt. in Salzsäure löslicher Substanz enthalten waren, liessen sich mittelst Salzsäure 60 g Schwefelwasserstoff entwickeln. Das so gewonnene Gas war arsenfrei. Das Schwefelbaryum soll in jener Fabrik zur Darstellung von Rhodanbaryum dienen.

haltigem Gase Arsen an und zwar in einer nicht absolut unlöslichen Form, so wird man mittelst eines arsenhaltigen Schwefelwasserstoffgases aus Salzsäure das in dieser enthaltene Arsen nicht nur nicht völlig entfernen können, sondern man wird im Gegentheil die Säure noch mehr damit verunreinigen.

Braunschweig, 1. December 1883.

514. A. Hölzer: Zur Darstellung der Glycolsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Heft 14 dieser Berichte, S. 2814 giebt Hr. Kiliari eine neue Methode zur Darstellung der Glycolsäure, welche auf Oxydation des Glycerin's beruht. Da ich mich seit einiger Zeit damit beschäftigt habe, die Methoden zur Darstellung der Glycolsäure zu prüfen, sowie die Salze der Glycolsäure nochmals zu untersuchen, erlaube ich mir, schon jetzt eine Methode zur Darstellung der Glycolsäure mitzutheilen, nach welcher ich grosse Mengen schön krystallisirter Säure hergestellt habe.

Von den drei Hauptwegen zur Darstellung der Glycolsäure,

- 1) durch Verseifen von Monochloressigsäure,
- 2) durch Reduktion von Oxalsäure,
- 3) durch Oxydation von Kohlenhydraten

habe ich den ersten gewählt, jedoch führe ich die Verseifung in anderer Weise aus, als dies bisher geschah. Aus der Chloressigsäure erhält man durch Kochen mit Wasser Glycolsäure, diese Methode hat jedoch den Uebelstand, dass die entstehende Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwer aus der Glycolsäure zu entfernen ist und dadurch die Glycolsäure nicht krystallisirt.

An Stelle von Wasser kann man auch zur Verseifung der Monochloressigsäure Kalihydrat resp. Natronhydrat oder die Oxyhydrate der alkalischen Erdmetalle benutzen. Beide Methoden haben starke Uebelstände. Verseift man mit Kalilauge und scheidet man aus dem entstandenen Gemisch von Chlorkalium und Kaliumglycolat die Glycolsäure durch Chlorwasserstoffsäure ab, so ist es schwierig die grossen Mengen Chlorkalium von der Glycolsäure zu trennen. Man muss zu diesem Zweck sehr stark eindampfen, um möglichst viel Chlorkalium zum Auskrystallisiren zu bringen, es macht aber dann die Trennung des Chlorkaliums von der stark concentrirten Glycolsäure Schwierigkeiten und ist mit grossen Verlusten verknüpft. Man hat gewiss öfter