

selbst wurde im Luftbade auf eine constante Temperatur von 200° erwärmt. Nach zweistündiger Dauer des Versuchs wurde die Röhre, sowie der Platinasbest mit Wasser ausgespült. In diesem sowohl wie in dem der Vorlage konnte keine bemerkenswerthe Säuremenge nachgewiesen werden. Eine Bildung von Jodpentoxyd hatte demnach nicht stattgefunden. Wurde der Platinasbest auf auf 250°, 290° und zuletzt bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, so war eine Bildung von Jodpentoxyd ebenfalls nicht nachweisbar.

Ein anderer Versuch mittelst des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats unter Zuhilfenahme von 4 Platinschwammpelren bei einer durch Anilindampf hergestellten Temperatur von 192° blieb ebenso erfolglos.

In einer weiteren Reihe von Versuchen wurden Jod und Sauerstoff mit 6 Perlen von Platinschwamm im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang auf Temperaturen von 200°, 250° und 300° erhitzt. Jodpentoxyd wurde hierbei nicht gebildet.

Als Resultat dieser Versuche ergibt sich, dass trotz der positiven Bildungswärme des Jodpentoxyds Jod und Sauerstoff in Gegenwart von Platinasbest oder Platinschwamm bei Temperaturen von 200° bis zur dunklen Rothgluth sich nicht vereinigen. Da die Zersetzungstemperatur des Jodpentoxyds bei 300°, die der niederen Jodsauerstoffverbindungen noch bei niedrigeren Temperaturen liegt, so ist eine direkte Vereinigung beider Elemente bei höheren Temperaturen sehr unwahrscheinlich.

Giessen, Chem. Univ.-Lab. des Prof. Naumann, 9. Dec. 1884.

#### 625. Otto Frhr. v. d. Pfordten: Desarsenirung des Schwefelwasserstoffgases.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. December.)

Auf die Nothwendigkeit, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen das Schwefelwasserstoffgas frei von Arsenwasserstoff zu verwenden, hat namentlich R. Otto<sup>1)</sup> mit Nachdruck hingewiesen. Neuerdings hat der Giftmordprocess Speichert<sup>2)</sup> die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf diesen Gegenstand gelenkt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 215 und »Ausmittlung der Gifte« 6. Aufl., S. 157.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 8, 631, 709, 751.

Man konnte bisher nur dadurch zum Ziele gelangen, dass man den Schwefelwasserstoff aus absolut arsenfreien Materialien entwickelte; während ein Mittel nicht bekannt war, arsenhaltigen Schwefelwasserstoff davon zu befreien. Als arsenfreie Materialien wurden empfohlen: Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium<sup>1)</sup>; diese beiden bieten den Vortheil, dass sich auch kein Wasserstoff entwickelt; Laugen von Baryum-, Calcium-<sup>2)</sup>, neuerdings von Magnesiumsulfhydrat<sup>3)</sup>; dann künstliches, reines Schwefeleisen<sup>4)</sup>, Bacillen von Schwefelzink<sup>5)</sup> und Anderes. Alle diese Materialien sind nicht so bequem und so leicht zugänglich, als das gewöhnlich zur Entwicklung verwendete Schwefeleisen, das jedoch wohl kaum in absolut arsenfreiem Zustand im Handel zu erhalten ist. Auch arsenfreie Salzsäure ist nicht ganz leicht zu erhalten. Es erscheint daher wünschenswerth, ein Mittel zu kennen, sich aus unreinen Materialien in allen Fällen absolut arsenfreien Schwefelwasserstoff verschaffen zu können. Ein solches bietet nun das Schwefelkalium<sup>6)</sup>. Leitet man Schwefelwasserstoff über erhitztes Schwefelkalium, so wird der beigemengte Arsenwasserstoff

1) Otto, loc. cit. und Mohr, ebendasselbst.

2) Kosmann, Chemiker-Zeitung 8, 138.

3) Divers und Shimidzu, Chemiker-Zeitung 8, 1652.

4) Dragendorff, in Otto's Lehrbuch.

5) Hager bei Otto, Chemiker-Zeitung 8, 709.

6) Bei Beginn dieser Untersuchungen konnte man auf verschiedenen Wegen das Ziel der Desarsenirung anstreben. Hier war die Aufgabe gestellt, wenig eines beständigeren von viel eines unbeständigeren Gases zu trennen; von vornherein waren daher zwei Wege ausgeschlossen: Zerstörung des Arsenwasserstoffs durch Oxydation oder durch Hitze allein. Auf letzteren Punkt komme ich sogleich oben noch zu sprechen. Dagegen wurden zahlreiche Versuche auf nassem Wege angestellt, um die Desarsenirung mittelst Metallsalzlösungen zu erreichen, welche durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, dagegen möglicherweise durch Arsenwasserstoff gefällt werden konnten. So wurden geprüft:

- 1) Lösungen von Sulfiden: Silbersulfid in Cyankalium gelöst; Molybdän- und Zinnsulfid in Schwefelkalium.
- 2) Nickelsalze: Chlorid, -nitrat, -sulfat, -acetat und -citrat, mit freier Essig- oder Citronensäure versetzt.
- 3) Stark saure Lösungen: Wismutchlorid und Nitrat mit starker Salzsäure; Kupferchlorid und -sulfat ebenso. In letzterem Falle beobachtete ich eine Abscheidung von Schwefel unter Entfärbung der Flüssigkeit; vielleicht findet hier eine Reduktion zu Oxydulsalz statt, welche der Grund wäre, warum Arsenwasserstoff auch hier nicht fixirt wird, während er sonst Kupferoxydsalze fällt.

Alle diese Versuche ergaben negative Resultate; zwar soll damit nicht gesagt sein, dass Arsenwasserstoff auf die Lösungen ohne Einwirkung ist; aber er wird durch keine derselben vollkommen zurückgehalten.

völlig zurückgehalten. Als Kaliumpolysulfidpräparat verwendete ich das gewöhnliche Kalium sulfuratum des Handels, die officinelle Schwefel-leber der Pharmacop. Germ.

#### Erhitzung des Schwefelkaliums.

Drei Punkte kommen in Betracht, wenn man arsenhaltigen Schwefelwasserstoff erhitzt: Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in Schwefel und Wasserstoff; die analoge des Arsenwasserstoffs in Arsen und Wasserstoff; endlich die Umsetzung der beiden Gase zu Schwefelarsen und freiem Wasserstoff. Nach J. Myers<sup>1)</sup> liegt die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffs zwischen 350 und 400°; die des Arsenwasserstoffs aber viel höher. Letzteres zeigt sich hier, wie bei den meisten Reaktionen, als das beständigere von beiden Gasen; deshalb kann man durch einfaches Erhitzen ein arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas nicht desarseniren. Die Umsetzung der beiden Gase erfolgt dagegen schon bei 350°—360°. Dieselbe kann jedoch keine quantitative sein, da ebenfalls nach Myers andererseits Schwefelarsen durch Wasserstoff reducirt wird, was von Otto<sup>2)</sup> und Nilsson<sup>3)</sup> bestätigt wurde. Da aber der gewöhnliche Schwefelwasserstoff stets freien Wasserstoff beigemischt enthält und es sich um die Desarsenirung eines solchen hier handelt, so sind die Bedingungen zu dieser Nebenreaktion stets vorhanden und die Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff durch Erhitzung auf 350 bis 360° wird daher eine partielle bleiben. Dass dies in der That der Fall ist, habe ich durch besondere Versuche constatirt.

Erhitzt man eine Röhre, welche aus rohen Materialien dargestelltes Schwefelwasserstoffgas passiren muss, auf nur 350—360°, so sind die Zersetzungen des Schwefel- und Arsenwasserstoffgases ausgeschlossen und es kann nur mehr die Umsetzung stattfinden. Trotzdem wurde in dem Gase auf später zu besprechende Weise noch Arsen nachgewiesen; auch wenn bei langsamem Strome die circa 30 cm lange Glasröhre mit gepulverter Holzkohle gefüllt war, die eine grössere erhitzte Oberfläche darbieten und durch ihre Porosität die Gase in innigere Berührung bringen konnte. Demnach ist diese Reaktion bei der genannten Temperatur eine nur partielle<sup>4)</sup>. Erhitzt man dagegen Schwefelkalium auf dieselbe Temperatur und lässt den Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> Ann. chem. pharm. 159, 124.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chemie [2] 12, 309.

<sup>4)</sup> Nur wenn durch eine Undichtigkeit des Apparates Luft mit in das Gas eintrat, wurde mehrere Male nach dem Passiren der Röhre mit Kohle kein Arsen mehr gefunden. Sobald aber die ganze Vorrichtung luftdicht schloss, war die Desarsenirung eine unvollständige. Im Hinblick hierauf und

stoffstrom hindurchstreichen, so ist die Desarsenirung eine vollständige. Es ergibt sich nun aus dem Vorhergehenden, dass diese Wirkung lediglich dem Einfluss des Schwefelkaliums auf den Arsenwasserstoff zuzuschreiben ist, und durch keine der drei oben erwähnten möglichen anderen Reaktionen bedingt sein kann.

Das Erhitzen auf eine Temperatur von  $350-360^{\circ}$  geschieht zweckmässig in einem einfachen Luftbade von circa 30 cm Länge und circa 10 cm Höhe und Breite. Dasselbe ist aus Eisenblech vernietet und hat seitlich zwei Durchbohrungen, durch die eine schwer schmelzbare Glasröhre eben geschoben werden kann. Oben befindet sich eine kleine Öffnung zur Aufnahme des Thermometers. Diese zu äusserst billigem Preise zu erhaltenden Kästen halten die Temperatur sehr constant. Die Röhre ist mit Stücken des käuflichen Schwefelkaliums gefüllt; dasselbe schmilzt bei dieser Temperatur zum Theil, aber die Stücke behalten ihre Consistenz, so dass eine Verstopfung der Röhre nicht zu befürchten ist. Beim Erhitzen des Präparates im Schwefelwasserstoffstrom entweicht zuerst wenig Wasser.

Es kommt nun bei der Anwendung dieses Mittels darauf an, ob eine geringe Vermehrung des Wasserstoffgehaltes des Schwefelwasserstoffs dem betreffenden Versuche schädlich ist oder nicht. Ist der Gehalt an Wasserstoff, was häufig der Fall ist, gleichgültig, so hat man nicht nöthig, mit Hülfe des Quecksilberthermometers die Temperatur genau unter  $350^{\circ}$  zu halten. Man regulirt alsdann die Erhitzung des Luftbades ungefähr mit dem Thermometer, kann dieses aber dann entfernen und eventuell mit einem kleinen Blei enthaltenden Röhrchen erkennen, ob die Temperatur noch ungefähr die richtige ist. Verschiedene Versuche, für diese Fälle die Art der Erhitzung noch mehr zu vereinfachen, gelangen nicht, sondern das Luftbad bleibt immer die zweckmässigste Vorrichtung. Nur bei Ausführung zahlreicher Versuche kann es sich verlohnen, die Erhitzung der Röhre in einem Bleibad vorzunehmen.

Will man also mit diesem Mittel Schwefelwasserstoffgas desarseniren, so lässt man es nach dem Passiren eines Trocknungsmittels in die auf circa  $350^{\circ}$  erhitzte Röhre mit Schwefelkalium eintreten, nach welcher man noch eine Waschflasche mit Natriumcarbonatlösung einschaltet; nunmehr ist das arsenfreie Gas zu den gewünschten Reaktionen geeignet.

---

auf die Controverse Lenz-Otto (in diesen Berichten), bei welcher schliesslich der Luftgehalt des Schwefelwasserstoffs als die Ursache der scheinbaren Desarsenirung erkannt wurde, mache ich ausdrücklich darauf aufmerksam, dass ich bei meinen Versuchen das Gas stets aus einem Kipp'schen Apparat entwickelte und auf absolut luftdichten Schluss der ganzen Vorrichtung die grösste Sorgfalt verwendete.

## Beweis der Wirkung.

Die Prüfung des Schwefelwasserstoffgases auf Arsen geschah auf dieselbe Weise, wie bei R. Otto's Versuchen<sup>1)</sup>; der Schwefelwasserstoff wurde durch concentrirte Natronlauge absorhirt und etwaiger Arsenwasserstoff dann durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, deren Abdampfungsrückstand im Marsh'schen Apparat geprüft wurde. Um nun die desarsenirende Wirkung des Schwefelkaliums zu studiren, wurden mit Schwefelwasserstoff, der verschiedene Mengen Arsenwasserstoff beigemengt enthielt, jedesmal folgende Versuchsreihen angestellt:

1) Prüfung der Reagentien. Der Rückstand der eingedampften Salpetersäure gab im Marsh'schen Apparat mit Schwefelsäure und reinem arsenfreien Zink keinen Arsenspiegel.

2) Das Schwefelwasserstoffgas passirte den ganzen Apparat: eine Waschflasche, einen Chlorcalciumthurm, die nicht erhitzte Röhre mit Schwefelkalium und eine Waschflasche mit Natriumcarbonatlösung. Nach Verdrängung der Luft wurde in die nunmehr vorgelegte Natronlauge und Salpetersäure eine Stunde lang ein mässiger Strom eingeleitet; hier erhielt ich einen mehr oder minder starken Arsenspiegel.

3) Die Röhre wurde (nach Verdrängung der Luft) erhitzt, eine halbe Stunde auf der richtigen Temperatur erhalten und nun die Natronlauge und Salpetersäure vorgelegt; nach einstündigem Einleiten erhielt ich keinen Arsenspiegel mehr.

Zunächst wurde nun aus rohem käuflichen Schwefeleisen und roher Salzsäure des Handels Schwefelwasserstoff entwickelt; derselbe enthielt je nach den verschiedenen Präparaten wechselnde Mengen von Arsen; bei einstündigem Einleiten in die Salpetersäure resultirte meist ein Spiegel, der den in Otto's Lehrbuch für 1 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  angegebenen an Stärke übertraf. Der Gasstrom wurde durch Anwendung des gleichen Apparates und derselben Stellung einer den Gasaustritt regulirenden Klemmschraube ungefähr bei allen Versuchen gleich erhalten. Auch ich habe, wie R. Otto,<sup>2)</sup> mehrmals beobachtet, dass die Menge des Arsenwasserstoffs, der diesem aus rohen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoff beigemengt ist, gegen das Ende der Thätigkeit des Apparates stark abnimmt, so dass man bei Nichtberücksichtigung dieser Erscheinung sich Täuschungen bezüglich der Desarsenirung hingeben kann.

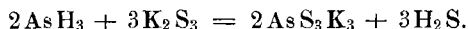
Weiterhin wurde arsenige Säure in steigenden Mengen in den Apparat eingeführt und zwar in wässriger Lösung der jedesmal glei-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2949. Die Salpetersäure hatte die Concentration 1.185 der Pharm. germ.; bei Otto steht wohl durch einen Druckfehler 1.85.

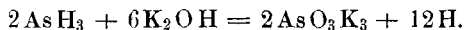
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2950.

chen Menge (ca. 2 Liter) roher Salzsäure beigemischt. So erhielt ich bei Einführung von 1 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  einen äusserst starken Arsenspiegel ohne das Schwefelkalium, und konnte reichlich Flecken auf Porcellan erzeugen. In allen diesen Fällen aber wurde nach dem Erhitzen der Röhre mit Schwefelkalium auf  $300-350^\circ$  kein Arsenspiegel mehr erhalten. Man kann jedenfalls den Arsengehalt ohne Schaden noch weiter steigern, wenn man eine längere Schicht Schwefelkalium zur Desarsenirung verwendet; jedoch ist mit diesen Quantitäten längst diejenige Menge von Arsenwasserstoff überschritten, welche hier in Betracht kommt. Für Hinwegnahme der in den käuflichen Materialien befindlichen Mengen Arsen genügt sicher eine 30 cm lange Röhre vollkommen; und es wird ja Niemand in den Sinn kommen, sehr stark verunreinigte Materialien zu forensischen Untersuchungen anzuwenden. Doch kann man in allen Fällen mit der genügenden Menge Schwefelkalium eine absolute Desarsenirung des Schwefelwasserstoffgases erreichen.

Fragt man zum Schlusse nach der Reaktion bei diesem Desarsenirungsprocess, so erscheint es mir am wahrscheinlichsten, dass sich Schwefelkalium und Arsenwasserstoff zu Kaliumsulfarsenit umsetzen; etwa nach folgender Gleichung:



Denn das käufliche Kalium sulfuratum besteht, wenn nach der Vorschrift der pharm. germ. bereitet, wesentlich aus Dreifach-Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kalium. Da letzteres aber schon bei  $220-225^\circ$  in Kaliumsulfat und Pentasulfid zerfällt<sup>1)</sup>, so kann nur das Sulfid das wirksame Agens sein. Die Reaktion wäre dann analog der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf erhitztes trockenes Kaliumhydroxyd, bei welcher sich Kaliumarsenit bildet:



Bei mehrstündigem Durchleiten von arsenreichem Schwefelwasserstoff über wenig Schwefelkalium konnte in demselben leicht Schwefelarsen nachgewiesen werden.

Der Unterschied dieser Reaktion von der oben besprochenen Umsetzung von Schwefel und Arsenwasserstoff zu Schwefelarsen würde demnach darin bestehen, dass hier das gebildete Schwefelarsen als Sulfosalz fixirt und dem Einfluss des beigemengten Wasserstoffs entzogen wird. Zwar ist das Kaliumsulfarsenit nach Untersuchungen von Nilsson<sup>2)</sup>, entgegen früheren Angaben Rose's, durch Wasser-

<sup>1)</sup> Pape, Poggend. Ann. 122, 410.

<sup>2)</sup> loc. cit.

stoff reducirbar, während es durch Hitze allein nicht zersetzt zu werden scheint; allein den Angaben Nilsson's ist fast sicher zu entnehmen, dass diese Reduktion erst bei einer Temperatur stattfindet, die höher liegt als die von mir angewandte von 300 — 350°. Diese Beobachtung spricht demnach nicht gegen die Annahme der Bildung von Sulfosalz als Ursache der desarsenirenden Wirkung des Schwefelkaliums. Die genaue Untersuchung dieser Verhältnisse, auf die ich vielleicht später noch zurückkommen werde, erscheint im Hinblick auf die Gefährlichkeit des Operirens mit reinem Arsenwasserstoffgas nur lohnend im Zusammenhang mit einem eingehenden Studium des noch ungenügend erforschten allgemeinen Verhaltens dieses Gases.

#### 626. A. Hantzsch: Ueber Spaltungsprodukte von Pyridinverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. December.)

In einer ersten Mittheilung desselben Titels<sup>1)</sup> habe ich über eine eigenthümliche Spaltung des Collidindicarbonsäureäthers berichtet, welche sich unter Umständen an seinem Jodmethyladditionsprodukte:

$C_5 N \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ \text{---} \\ (CO_2 C_2 H_5)_2 \end{matrix}, \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ J \end{matrix}$  vollzieht. Letzteres wird nämlich durch

Alkalien unter Verseifung der Carbäthoxyle und Ersatz des Jods durch Hydroxyl zunächst wohl in das »Methyldicarbocollidylumhydrat«

$C_5 N \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ \text{---} \\ (CO_2 H)_2 \end{matrix}, \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ O H \end{matrix}$  verwandelt; dasselbe ist jedoch nicht zu iso-

liren, sondern geht, scheinbar durch Austritt von 1 Molekül Wasser, in der That aber durch einen complicirteren Process der Aufnahme und Ausscheidung des Wassers, in einen indifferenten, als »Methyldicarbocollidylumdihydrid« bezeichneten Körper von der Formel  $C_{11} H_{13} O_4 N$  über. Letzterer zerfällt dann durch Einwirkung von Säuren bei höheren Temperaturen in Kohlensäure, Essigsäure und eine Basis von der Formel  $C_8 H_{11} O N$ .

Ich erwähnte endlich, dass der Verlauf dieser Zersetzung für das Methyldicarbocollidylumhydrat selbst höchst wahrscheinlich im Sinne

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1019.