

einigen Tagen, spröde wird. Es empfiehlt sich, die Kohlensäure, ohne sie vorher durch Schwefelsäure zu trocknen, direct aus einem Kipp'schen Gasentwicklungsapparate in die Röhre zu leiten. Um das Entweichen allzu grosser Mengen von Schwefeldämpfen zu verhüten, ist es angezeigt, die Oeffnung der Vorlage durch einen Baumwollpfropfen zu verschliessen. Der Vortheil, den diese Art der Ausführung des Versuches bietet, ist der, dass man geringe Mengen Schwefel sublimiren kann, und dass die Sublimation nicht durch eine gleichzeitig verlaufende Destillation verdunkelt wird.

Will man den Versuch im grossen Maassstabe ausführen und hierzu den eingangs erwähnten Apparat benutzen, so muss selbstverständlich die dabei verwendete Retorte, damit Kohlensäure eingeleitet werden kann, mit einem Tubulus versehen sein.

397. Robert Otto: Die Bedingungen der absoluten Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs¹⁾.

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

Bei Untersuchungen auf metallische Gifte für forensische Zwecke wird in Deutschland zur »Zerstörung« der organischen Substanzen in der Regel bekanntlich ein Verfahren eingeschlagen, welches auf der Grundlage eines im Jahre 1838 von Duflos und Miller²⁾ aufgestellten Principis im Jahre 1848 von Fresenius und Babo mitgetheilt worden ist³⁾; man behandelt die Objecte mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat.

¹⁾ Ich habe den Gegenstand bereits in der von mir bearbeiteten sechsten Auflage der Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc. von F. J. Otto (Braunschweig 1884), namentlich in der Anmerkung 1 resp. 2 zu Seite 142 und 169 und in den »Nachträgen« auf Seite 255 besprochen. Da ich denselben mittlerweile aber weiter verfolgt habe und die bezüglichen Erfahrungen nicht nur die Kreise der forensischen Chemiker interessiren dürften, so erscheint eine Veröffentlichung derselben auch an dieser Stelle wohl angezeigt.

²⁾ Duflos, Handbuch der pharmaceutischen Praxis 1838, S. 534.

³⁾ Ueber ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen; Ann. Chem. Pharm. Bd. 49, S. 308.

»Reinheit« der Reagentien ist begreiflich nur ein relativer Begriff, und man darf dreist behaupten, dass es für den Chemiker weit leichter ist, Spuren von Arsen zu finden, als die Abwesenheit solcher mit völliger Sicherheit festzustellen. Ich kann Fleck, der sich vor einiger Zeit in einem sehr beachtenswerthen Aufsätze¹⁾ über diesen Gegenstand verbreitet hat, nur beipflichten, wenn er sagt, dass die Möglichkeit des richtigen Nachweises von Arsen mit der Menge des verbrauchten Untersuchungsobjectes, die Möglichkeit des falschen Nachweises mit der Menge der verbrauchten Reagentien wächst. Nun handelt es sich nicht selten um den Nachweis kleinster Mengen von Arsen in ganzen Organen, und da zur »Zerstörung« dieser nach der Fresenius-Babo'schen Methode ungewöhnlich grosse Mengen von Salzsäure erforderlich sind, so hat die forensische Chemie an die Reinheit dieses Präparates nothwendiger Weise auch ausserordentlich weitgehende Anforderungen zu stellen.

Nach meinen Erfahrungen genügt die meiste Salzsäure des Handels, selbst die, welche in den Preisverzeichnissen ausdrücklich als purissimum und frei von Arsen bezeichnet wird, diesen höchsten Anforderungen nicht. Wenn man 1—2 Liter derselben (spec. Gewicht 1.12) nach Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat, zur Ueberführung des Arsens in die höchste Oxydationsstufe, im Wasserbade unter zeitweiligem Zufügen von so viel Wasser, dass das specifische Gewicht der Säure nicht über 1.104 steigt²⁾, eindampft, den Rückstand in Wasser aufnimmt und entweder ohne weiteres oder nach dem Erwärmen mit etwas reiner, verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Salzsäure in den Marsh'schen Apparat bringt, so erscheint in der Regel nach 15—30 Minuten bei lebhafter Gasentwicklung in der Reductionsröhre ein, wenn auch schwacher, so doch ganz deutlicher Arsenspiegel. Bei der Destillation einer Arsensäure enthaltenden Salzsäure von hohem specifischen Gewichte geht bekanntlich, wie die Versuche von Mayrhofer³⁾ dargethan haben, viel Arsen als Chlorarsen, neben freiem Chlor fort, und selbst eine Säure von dem specifischen Gewichte 1.104 giebt nach den Versuchen von R. Fresenius⁴⁾ bei der Destillation mit Arsensäure Spuren von Chlorarsen aus. Trotz-

¹⁾ Ueber den Nachweis von Arsenik in Gebrauchsgegenständen; Repert. d. analyt. Chem. Bd. 3, S. 17.

²⁾ Eine solche Säure siedet bekanntlich unter gewöhnlichem Luftdrucke bei etwa 110° und bildet sich schliesslich bei der Destillation sowohl aus stärkerer, als auch aus schwächerer Säure.

³⁾ Ueber das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure; Ann. Chem. Pharm. 158, 326.

⁴⁾ Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure in der Siedehitze; Zeitschrift für analyt. Chem. I, 448.

dem dürfte aber jene Methode des Arsennachweises für den vorliegenden Zweck immerhin genau genug sein, da es mir gelang, in dem unter den angegebenen Cautelen erhaltenen Rückstande der Verdunstung von 2 Litern einer 25 procentigen und mittelst des in Rede stehenden Verfahrens als arsenfrei erkannten Säure, denen nur $\frac{1}{10}$ mg arseniger Säure zugefügt war, das Arsen, wenigstens einen erheblichen Bruchtheil desselben wieder zu finden. Nur dann, wenn bestimmt behauptet werden kann, dass in einer Menge der Säure, die mindestens derjenigen gleichkommen muss, welche im Ernstfalle angewandt wurde, wie auch in den entsprechenden Mengen der sonst noch zur Verwendung gelangenden Reagentien, keine Spur von Arsen nachweisbar ist, darf das etwa gefundene Arsen als präexistirend in den Untersuchungsobjecten angesehen werden.

J. Otto und Andere haben früher angenommen, dass es möglich sei, eine Salzsäure von dem spec. Gewicht 1.10—1.12 durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff völlig zu desarseniren. Dem entsprechend empfahl ich seiner Zeit, das Präparat für forensische Zwecke aus der möglichst reinen Handelswaare, eventuell nach der Verdünnung derselben auf jenes specifische Gewicht durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, Stehenlassen an einem mässig warmen Orte, Filtration oder Decantation u. s. f. darzustellen. Zahlreiche Versuche, die ich schon gelegentlich der Bearbeitung der 5. Auflage der oben erwähnten Anleitung zur Ausmittelung der Gifte von C. Pauly ausführen und neuerdings von W. Reuss mit gleichen Resultaten wiederholen liess, haben aber dargethan, dass eine im übrigen reine Salzsäure von jenem specifischen Gewichte auf dem in Rede stehenden Wege nicht absolut frei von Arsen wird, wie ich damals meinte, weil Schwefelarsen in Salzsäure nicht völlig unlöslich ist. 500 ccm einer solchen Säure z. B., die volle sechs Monate, während welcher sie öfters filtrirt wurde, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, an einem mässig warmen Orte gestanden hatte, gaben noch, nachdem sie auf oben beschriebene Weise eingedampft waren, mit voller Sicherheit sehr kleine Mengen von Arsen mittelst des Marsh'schen Apparates zu erkennen. Von collegialischer Seite darauf aufmerksam gemacht, dass in Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten Schwefelarsen spurenweise löslich sei, habe ich bei anderen Versuchen die mit Schwefelwasserstoff behandelte Säure erst dann filtrirt, wenn sie nach längerem Stehen im offenen Gefässe eben noch nach dem Gase roch, ohne aber dadurch zu einem günstigeren Resultate zu gelangen. Ebenso wenig gelangte ich zum Ziele bei Anwendung von schwächeren Säuren; auch diesen liessen sich die letzten, minimalsten Reste von Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht entziehen, wenn die Säuren weiter keine Verunreinigungen enthielten als Spuren von Arsen. Als z. B. eine solche Säure von dem spec.

Gewicht 1.09 (ungefähr 18 procentig) acht Wochen an einem mässig warmen Orte mit dem Gase gesättigt gestanden hatte, konnte in dem Verdunstungsrückstand von 500 ccm derselben allerdings kein Arsen mehr nachgewiesen werden, aber 1000 ccm derselben liessen noch eine, wenn auch nur ganz minimale Menge der Verunreinigung erkennen.

Nachdem ich den Nachweis dafür geliefert hatte, dass dem aus den gewöhnlichen, arsenhaltigen Materialien, dem Schwefeleisen des Handels und rohen Säuren, dargestellten Schwefelwasserstoffgase regelmässig Arsenwasserstoff beigemischt ist¹⁾, und nachdem meine kritischen Versuche, die durch die Mittheilung von W. Lenz²⁾, dass sich einem arsenwasserstoffhaltigen Schwefelwasserstoffgase das Arsen durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entziehen liesse, veranlasst wurden³⁾, zu der Erkenntniss geführt hatten, dass bei Gegenwart von Luft die Salzsäure in der That Arsen aus jenem Gase fixirt, schien es geboten, die Versuche der Desarsenirung der Salzsäure unter Anwendung eines Schwefelwasserstoffs zu wiederholen, welcher nicht, wie der zu den früheren Versuchen benutzte, aus gewöhnlichem Schwefeleisen und rohen Säuren erzeugte, arsenhaltig war, sondern, aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum mittelst reiner Salzsäure entwickelt, jene Verunreinigung nicht enthielt. Auch diese Versuche blieben ohne Erfolg. Schon hatte ich die Hoffnung aufgegeben, auf dem betretenen Wege das Ziel zu erreichen, als eine Beobachtung des Hrn. Dr. Bannow, deren Ausbeutung mir derselbe bereitwilligst überliess, mich die Bedingungen erkennen liess, welche zur völligen Befreiung der Säure vom Arsen mittelst Schwefelwasserstoffs erforderlich sind.

Als Hr. Bannow zur Darstellung grösserer Mengen arsenfreier Salzsäure für mich die rohe Säure des Handels zunächst sorgfältig mit Schwefelwasserstoff behandelt hatte, um sie dann nach einem, hier irrelevanten Vorschlage vollends auf dem Wege der fractionirten Destillation zu reinigen, zeigte sich, dass in dem Präparate, unmittelbar nach jeuer Behandlung, kein Arsen mittelst des Marsh'schen Apparates mehr nachweisbar war. Anfangs glaubte ich, dass die Gegenwart der Eisensalze diesen Nachweis verhindert hätte. Da aber besondere Versuche lehrten, dass sich selbst minimalste Mengen von Arsen bei Gegenwart relativ grosser Mengen von Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalzen mit vollster Sicherheit durch das Marsh'sche

¹⁾ Ueber Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen: Diese Berichte XII, 215.

²⁾ Fresenius' Zeitschrift f. analytische Chemie XXII, 393.

³⁾ Zur Werthschätzung der Lenz'schen Methode der Desarsenirung des Schwefelwasserstoffs: Diese Berichte XVI, 2947, sowie Entgegnung: Diese Berichte XVII, 377.

Verfahren erkennen lassen, blieb nur die Annahme, dass die Säure frei von Arsen war; dann mussten aber die Verunreinigungen der rohen Säure die vollständige Entfernung des Arsens mittelst Schwefelwasserstoffs als Schwefelarsen bedingt haben.

Zahlreiche Versuche haben die Richtigkeit dieser Annahme dargethan, haben bewiesen, dass die letzten, kleinsten Reste des Arsens, welche in der reinsten Salzsäure des Handels enthalten sind, sich der Fällung als Schwefelarsen bei der Abwesenheit anderer Verunreinigungen, auf welche der Schwefelwasserstoff einwirken kann, entziehen, dass jene letzten Arsenreste sich aber leicht und völlig quantitativ als Schwefelarsen abscheiden lassen, wenn man der Säure vor der Behandlung mit dem Gase eine gewisse Menge irgend einer Substanz zusetzt, die mit dem Schwefelwasserstoff unter Bildung eines unlöslichen Körpers in Wechselwirkung tritt. Da nun in der rohen Salzsäure kein Mangel an derartigen Körpern ist — ich erinnere hier nur an Chlor, Eisenchlorid, schweflige Säure — so erklärt es sich, weshalb diese Säure im Gegensatze zu der reinen Säure des Handels, in der ausser Spuren von Arsen in der Regel jene Körper fehlen, auf dem Wege sorgfältiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff leicht und völlig desarsenirt wird.

Es möge mir gestattet sein, von den Ergebnissen der vielen Versuche, welche ich zur Begründung der entwickelten Ansicht in Gemeinschaft mit Hrn. W. Reuss angestellt habe, wenigstens einige hervorzuheben.

I. Zu je 2 Litern einer Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.12, deren auf oben angegebene Weise aus dem gleichen Volumen erhaltener Verdampfungsrückstand im Marsh'schen Apparate einen ungefähr $\frac{1}{10}$ Milligramm arseniger Säure entsprechenden Spiegel gab¹⁾, wurden hinzugefügt:

- a. 5 g einer 10procentigen Lösung von Eisenchlorid.
- b. 2 g rothes chromsaures Kalium.
- c. 2 g Sublimat.
- d. 1 g Cadmiumsulfat.
- e. 1 g Kupfersulfat.
- f. 30 g einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefliger Säure.
- g. 30 g 0.5procentigen Chlorwassers.

Alle diese Flüssigkeiten wurden nun, jede natürlich für sich, mit aus gewöhnlichem Schwefeleisen mittels roher Salzsäure entwickeltem Schwefelwasserstoff unter gelindem Erwärmen so oft, nach jedesmaliger

¹⁾ Aus der Intensität des Spiegels durch Vergleichung mit den in der mehrfach erwähnten »Anleitung« auf Seite 179 sich findenden Spiegelabbildungen geschätzt.

Entfernung des entstandenen Niederschlages behandelt, bis sie dauernd nach dem Gase rochen, dann an der Luft so lange stehen gelassen, bis sie nur noch eben den Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigten, nochmals filtrirt und schliesslich auf oben angegebene Weise auf Arsen geprüft. In keinem Falle ergab sich auch nur der geringste Arsen Spiegel. Wohl aber konnte in jedem der bei den Versuchen a., b., f. und g. erhaltenen Schwefelwasserstoff-Niederschläge mit voller Sicherheit das Arsen mittelst des Marsh'schen Apparates erkannt werden ¹⁾.

II. Selbst ein Zusatz von arseniger Säure zu der Säure bedingt die absolute Fällung auch der minimalen, ursprünglich vorhandenen Mengen der Verunreinigung, bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

2 Liter Salzsäure von der sub I angegebenen Beschaffenheit wurden nach Zusatz von 0.2 g arseniger Säure wie bei den Versuchen Ia—g mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat von der Fällung erwies sich als völlig arsenfrei!

Hiernach ergibt sich das folgende einfache Verfahren zur Darstellung arsenfreier Salzsäure. Man behandelt die rohe Säure, erforderlichenfalls nach vorangegangener Verdünnung auf das spec. Gewicht 1.12, zweckmässig unter stetem Bewegen mit gewaschenem Schwefelwasserstoff, der aus den gewöhnlichen Materialien entwickelt werden kann, bis die Säure eben danach riecht, lässt dann im geschlossenen Gefässe 24 Stunden bei 30—40° stehen, leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein u. s. w., bis die Säure den Geruch nach dem Gase dauernd zeigt. Dann lässt man sie sich durch ruhiges Stehen möglichst klären, decantirt, beseitigt die letzten Reste der suspendirten Stoffe sorgfältigst durch Filtration, und destillirt endlich die nun bereits arsenfreie, noch schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Säure zur Beseitigung der anderen Verunreinigungen. Die ersten Antheile des Destillates, welche die Spuren des Schwefelwasserstoffgases enthalten, werden vorweg genommen. Was dann übergeht, bis ungefähr nur noch $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Säuremenge in der Retorte sich befindet, ist ein völlig reines Präparat; Eisen kann darin nicht enthalten sein, da dasselbe nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur im Zustande von nicht flüchtigem Chlorür zugegen ist.

Ich glaube, dass durch solche sorgfältige Behandlung der Säure mit Schwefelwasserstoff das Arsen, wenn nicht vollständigst, wenigstens nahezu vollständig beseitigt wird. In 5 Litern eines Präparates, welches auf die angegebene Weise aus roher und absichtlich noch mit 0.1 g arseniger Säure versetzter Salzsäure dargestellt war, liess sich nicht die leiseste Spur Arsen mehr nachweisen. Grössere

¹⁾ Die bei den übrigen Versuchen erhaltenen Niederschläge auch auf Arsen zu prüfen, hielten wir nach diesen Ergebnissen für überflüssig.

Mengen Salzsäure dürften aber schwerlich jemals bei gerichtlichen Untersuchungen erforderlich sein.¹⁾

Was nun die Erklärung für die interessante Thatsache anbelangt, dass minimalste Mengen von Arsen sich der Fällung durch Schwefelwasserstoff entziehen, während sie, wie grössere Mengen ohne weiteres, dadurch bei Gegenwart gewisser Mengen anderer fällbarer Körper völlig gefällt werden, so dürfte diese keineswegs auf chemischem, sondern lediglich auf physikalischem Gebiete zu suchen sein. Ich vermute, dass hier der Flächenwirkung eine grosse Rolle zugetheilt ist; so könnte z. B. der bei der Behandlung einer Eisenchlorid enthaltenden Salzsäure mit Schwefelwasserstoff niederfallende Schwefel die minimalen Mengen der daneben entstehenden Theilchen von Arsentrisulfid, welche sonst gelöst oder suspendirt bleiben würden, mechanisch mit niederreissen. Dass solche kleinste Mengen von Körpern häufig nicht durch Reagentien abgeschieden werden, durch welche, wenn sie in grösserer Menge vorhanden oder wenn andere fällbare Verbindungen zugegen sind, ihre völlige Abscheidung möglich ist, dürfte eine längst bekannte Thatsache sein. Ich erinnere z. B. daran, dass sich kleinste Spuren von Eisen und Blei der Fällung durch Schwefelammon, resp. Schwefelwasserstoff entziehen, während grössere Mengen der Metalle sich leicht und völlig durch die Reagentien abscheiden lassen. Hr. Dr. Bannow theilte mir mit, dass nach seinen Erfahrungen Spuren von Kupfer aus Harnstofflösungen durch Schwefelwasserstoff nicht ausfielen, wohl aber nach Zusatz einer gewissen Menge eines Bleisalzes oder auch Cadmiumsalzes.

Vielleicht geben diese Mittheilungen Berufeneren Veranlassung, die hier in Betracht kommenden Verhältnisse eines eingehenderen Studiums zu würdigen. Ich will nur noch erwähnen, dass in einer schwach salzsauren Flüssigkeit, welche 0.0005 mg arseniger Säure in 500 ccm enthielt, durch Schwefelwasserstoff nach einigem Stehen noch ein ganz deutlicher Niederschlag entstand; es war also bei dieser Verdünnung die Grenze der Fällbarkeit des Arsens in jener Lösung noch nicht erreicht.

Aus der Nichtfällbarkeit minimalster Mengen von Arsen unter gewissen Bedingungen darf nicht geschlossen werden, dass sich solche bei gerichtlichen Untersuchungen dem Nachweise entziehen müssten. In der bei der »Zerstörung« der Objecte mit Salzsäure und Kaliumchlorat entstehenden Flüssigkeit, welche man bekanntlich zur Fällung der etwa vorhandenen Metalle der sogen. fünften und sechsten Gruppe mit Schwefelwasserstoff zu behandeln pflegt, kommen solche Mengen von Stoffen vor, die mit dem Gase unlösliche Körper geben, dass

¹⁾ Eine völlig arsenfreie Säure liefert zu einem äusserst mässigen Preise die bekannte Fabrik von C. A. F. Kahlbäum in Berlin.

jede kleinste etwa vorhandene Spur von Arsen unfehlbar mit gefällt werden wird. Anders liegt die Sache, wenn es sich um den Nachweis minimalster Mengen von Arsen z. B. in einer im übrigen reinen Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs handelt; da wird man aus dem Ausbleiben einer Trübung den sicheren Schluss auf die Abwesenheit von Arsen nicht ziehen dürfen.

Ich darf endlich wohl in Hinblick auf die beregten Thatsachen die Vermuthung aussprechen, dass Spuren von Arsen auch aus einer im übrigen reinen Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff nicht abscheidbar sein werden, dass sie sich wohl aber werden fällen lassen durch Zusatz einer grösseren Menge arseniger Säure oder einer anderen fällbaren Substanz.

Die Frage nach der Beschaffung einer den höchsten Anforderungen genügenden arsenfreien Schwefelsäure dürfte namentlich diejenigen Chemiker interessiren, die, wie die französischen, mit concentrirter Schwefelsäure »zerstören«; für uns, die wir bei forensischen Untersuchungen dies Reagens nur in untergeordneten Mengen zur Anwendung bringen, hat die Frage wesentlich nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

398. Peter Klason: Ueber die Bestimmung von Schwefel und Haloïden in organischen Verbindungen.

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

Ich habe schon früher eine Methode zu obengenanntem Zwecke publicirt (Zeitschr. f. anal. Chemie XXII, 177). Die hier angegebene ist eine Vereinfachung derselben.

Ein Verbrennungsrohr von der Länge des Ofens und etwa 15 mm innerem Durchmesser wird ausgezogen und der ausgezogene Theil so gebogen, dass er mit dem Rohr einen stumpfen Winkel bildet. Das andere Ende des Rohres wird durch eine Ligatur mit einem kurzen Rohre (c) verbunden, welches mit einem angeschmolzenen Seitenrohr (b) versehen ist, wie die Figur anzeigt. Es kann natürlich auch anstatt dieses Rohres ein Stopfen mit zwei Löchern angewendet werden. In das Rohr werden nun drei Platinrollen eingeschoben, welche an der Figur mit 1, 2, 3, bezeichnet sind. Die Rollen sind jede etwa 5 cm lang und aus lose zusammengerolltem Platinnetz oder dünnem Platin-