

aber wird Wert darauf gelegt werden, in wie weit die Reaktionen unabhängig sind von begleitenden Metallen, und, wenn eine Trennung erforderlich ist, welches das Grenzverhältnis ist, bei welchem die Analyse noch ausgeführt werden kann.

Die Beschreibung der Arbeitsmethoden, welche das Ergebnis der Erfahrung von einigen Jahren sind und welche mit mehreren Praktikanten im chemischen Universitätslaboratorium durchgeprüft worden sind, wird so deutlich wie möglich gegeben werden. Man bedenke aber, dass weder eine Beschreibung, noch Abbildungen imstande sein werden, alle Einzelheiten solch' einer minutiösen Art zu arbeiten, wie es bei der mikrochemischen Analyse notwendig ist, anschaulich zu machen, und dass deswegen eine Vorübung mit bekannten Gemengen notwendig bleibt, ehe man durch Anwendung der Methode bei praktischen Fällen jenes Mafs von Sicherheit erreicht, welches man braucht, um Schlüsse ziehen zu können.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Lösungen einiger Schwermetall-Salze.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Von

Hans Reckleben, Georg Lockemann und Alfred Eckardt.

Bei seinen Versuchen über katalytische Zersetzung des Arsenwasserstoffs sah sich der eine von uns¹⁾ veranlasst, nach einer brauchbaren Methode zur quantitativen Bestimmung desselben in Gasmischungen zu suchen. Die vielen sich widersprechenden Angaben über diesen Gegenstand, welche sich überall in der chemischen Literatur zerstreut finden, waren der beste Beweis, dass es noch an zuverlässigen und bequemen Methoden mangelt, und bewogen uns, die Reaktionen des giftigen Gases eingehend zu untersuchen. Dabei kam es uns hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob nicht auf Grund einer Absorption des Gases nach gewöhnlichen gasanalytischen Methoden eine schnelle und völlig einwandfreie Arsenbestimmung ausführbar ist.

Es genügt naturgemäß nicht, wenn die durch Messen der Volumänderung des Gasmischungen erhaltenen Analysen unter sich überein-

¹⁾ Lockemann, Zeitschrift f. angew. Chemie 18, 491, (1905).

stimmen, sondern es ist vor allem erforderlich, dass die Volumabnahme auch dem tatsächlichen Gehalt an Arsenwasserstoff entspricht. Zu diesem Zweck mussten wir zunächst feststellen, ob eins der bisher bekannten Verfahren wirklich einwandfreie Analysenresultate ergäbe, beziehungsweise, wie solche zu erlangen sein würden. Wir waren also gezwungen, den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf verschiedene Reagenzien eingehend nachzuprüfen.

Die genaue Kenntnis der einzelnen Reaktionen hat nicht nur theoretisches Interesse, sondern auch für die Fabrikpraxis ergeben sich daraus oft sehr wichtige Fingerzeige. Bei der ausserordentlichen Giftigkeit des Arsenwasserstoffs, welche schon in den mannigfachsten Betrieben eine grosse Zahl von Opfern¹⁾ gefordert hat, ist es sehr natürlich, dass ihm die chemische Technik erhöhte Aufmerksamkeit schenkt. Wir wollen hier nur auf die vom Reichsversicherungsamt am 24. Februar 1906 erlassenen Betriebsvorschriften²⁾, sowie auf ein Preisausschreiben der chemischen Berufsgenossenschaft³⁾ hinweisen. Da eine Verunreinigung des Wasserstoffs durch Arsenwasserstoff bei Verwendung arsenhaltiger Materialien gar zu häufig vorkommt, so ist die Zahl der hierbei in Betracht kommenden Betriebe kaum auszudenken.

Bei unseren Versuchen benutzten wir ein Gemisch von Arsenwasserstoff und Wasserstoff; auch in der Praxis kommt unvermischter Arsenwasserstoff wohl kaum vor, sondern meist ein Gemisch desselben mit Wasserstoff und bisweilen auch mit anderen Gasen. Wir haben über Arsenwasserstoff bereits im Beginn des vorigen Jahres eine Abhandlung⁴⁾ veröffentlicht; die darin mitgeteilten Resultate werden nunmehr durch die jetzt vorliegenden Versuche erweitert und vervollständigt. Daher lässt es sich nicht umgehen, der besseren Übersicht und Vollständigkeit halber einen Teil der damals veröffentlichten Versuche hier zu wiederholen.

Die in der Laboratoriumspraxis gebräuchlichen Bücher behandeln die Gase meist sehr stiefmütterlich und bringen demgemäss über den Arsenwasserstoff gewöhnlich nicht viel mehr als den Nachweis im

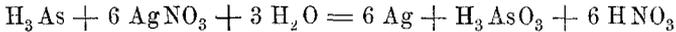
1) Vanino, Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 856, (1902).

2) Unfallverhütungsvorschriften gegen Vergiftung durch Arsenwasserstoff. Reichsanzeiger, 10. März 1906.

3) Chemische Industrie 1905, S. 512.

4) Reckleben und Lockemann, Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 275, (1906).

Marsh'schen Apparat oder nach der Gutzeit'schen Methode; eine quantitative Bestimmung ist fast nirgends angegeben. Nur Treadwell¹⁾ erwähnt gelegentlich der qualitativen Analyse, dass für die quantitative Umsetzung mit Silbernitrat nach der Formel:



die Neutralisation der entstehenden Salpetersäure durch Ammoniak notwendig ist. Ausserdem führt er in der quantitativen Analyse eine auf der Gutzeit'schen Reaktion beruhende kolorimetrische Bestimmung an, welche er selbst in Gemeinschaft mit Comment ausgearbeitet hat.

Man sollte nun meinen, die Bücher über technische Analyse oder diejenigen, welche sich ausschliesslich mit Untersuchung von Gasen befassen, würden diesen Gegenstand etwas ausführlicher behandeln. Aber hier sind Lunge²⁾ und Hempel³⁾ die einzigen, die wirklich eine quantitative Bestimmung des Arsenwasserstoffs angeben, und zwar führen beide die von Treadwell bei der qualitativen Analyse erwähnte Umsetzung mit verdünnter Silberlösung an. Lunge empfiehlt die Bestimmung des verbrauchten Silbernitrats, Hempel dagegen die gewichtsanalytische Bestimmung des in Lösung gegangenen Arsens. Ferner ist in Muspratt's Chemie⁴⁾ noch eine von Drehschmidt verfasste ausführliche Zusammenstellung enthalten, in welcher neben der gewichtsanalytischen auch die jodometrische Bestimmung der durch Absorption mit Silberlösung entstandenen arsenigen Säure erwähnt ist. Die gleichfalls hier angegebene Methode, das Gas bei Abwesenheit von Sauerstoff über erhitzten Platinasbest zu leiten und entweder die Volumzunahme oder das abgeschiedene Arsen zu bestimmen, wird wohl nur in den seltensten Fällen angewandt werden können, da ein absolut sauerstoffreies Gas sehr schwer darzustellen ist. Wir haben diese Methode deshalb ganz ausser Betracht gelassen und somit nur die auf der Reaktion mit Silbernitrat beruhenden Arbeitsweisen zu berücksichtigen. Auch in der sonstigen Literatur haben wir die Verwendung von anderen als Silberlösungen zur quantitativen Analyse nicht gefunden. Diese sind auch nach unserer Erfahrung von den Schwermetallsalzen die geeignetsten, und wir haben uns dementsprechend mit ihnen eingehender beschäftigt als mit den Salzen anderer Schwermetalle.

1) Kurzes Lehrb. d. analyt. Chemie, 4. Aufl., I, 193, (1906); II, 155, (1907).

2) Chem. techn. Unters. I, 933, (1904).

3) Gasanalyt. Meth., 3. Aufl., 220, (1900).

4) 4. Aufl., Bd. 3, S. 1129, (1891).

Wir haben auch das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegen Halogene, deren Säuren und einige andere oxydierend wirkende Reagenzien untersucht und werden darüber in einer späteren Abhandlung berichten.

Darstellung und Aufbewahrung des Gases.

Das Arsen aus der gewogenen Menge einer Arsenverbindung durch naszierenden Wasserstoff quantitativ in Arsenwasserstoff überzuführen, gelingt nur, wenn man verhältnismäßig kleine Mengen anwendet. Das so hergestellte Gasgemisch würde immer nur einen sehr geringen Prozentgehalt an Arsen enthalten und wäre daher für unsere Untersuchungen ungeeignet. Für diese war vielmehr die Verwendung eines Gases mit höherem Arsengehalt wünschenswert. Bei Darstellung eines derartigen Gases wird jedoch stets ein Teil des angewendeten Arsens aus der Lösung in fester Form abgeschieden, und wir konnten daher von vornherein nicht wissen, wieviel in Arsenwasserstoff übergeführt werden würde. Daher war eine Kontrolle unserer Analysenresultate nur dadurch gesichert, dass wir ein geeignetes Gasgemisch von möglichster Haltbarkeit längere Zeit vorrätig hielten, von welchem nach einander mehrere Analysen gemacht werden konnten. Nach Brun¹⁾ ist ein wesentlicher Faktor für die Erfüllung dieser Forderung die Abwesenheit von Sauerstoff; das wird durch unsere Erfahrungen vollkommen bestätigt. Wir verfahren daher nach einigen Vorversuchen bei der Darstellung unseres Gasgemisches folgendermaßen:

Eine Saugflasche (oder ein Erlenmeyerkolben) von etwa $\frac{1}{2}$ l Inhalt wurde mit Zink und so viel Wasser beschickt, dass das Zink davon vollständig bedeckt war. Durch einen mittels Gummistopfens auf dem Kolben luftdicht befestigten Tropftrichter, dessen obere Öffnung mit einem Kipp'schen Wasserstoffentwickler in Verbindung stand, wurde Wasserstoff eingeleitet, während der als Gasaustritt dienende seitliche Ansatz des Kolbens (oder eine zweite Durchbohrung des Gummistopfens) mit den vorgelegten zwei Waschflaschen verbunden war. Ein sorgfältiges Waschen des Gases mit Wasser ist notwendig, weil schon geringe Spuren mitgerissener Säure zersetzend wirken. Ferner müssen die Zinkstückchen vollständig mit Wasser bedeckt sein, da sonst trotz stundenlangen Durchleitens von Wasserstoff das Metall hartnäckig Sauer-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 3202, (1899).

stoff zurückhält, welcher später bei der Entwicklung des arsenhaltigen Gases dieses verunreinigt.

Die Versuche, die letzten Spuren von Sauerstoff zurückzuhalten, indem man das Gas über frisch geschmolzenen Phosphor oder gar durch geschmolzenen Phosphor hindurchleitete, wurden wieder aufgegeben, da auch hierbei meist kein haltbares Gas erzielt werden konnte. Vorversuche, die in dieser Richtung gemacht wurden, ergaben allerdings, dass die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Phosphor nur eine ganz geringe ist. Aber bei längerer Versuchsdauer überzog sich doch der Phosphor mit einer braunen Schicht, die ihn unwirksam machte; ausserdem lag die Befürchtung nahe, dass nach Soubeiran¹⁾ Phosphorwasserstoff entstände, welcher sehr unbeständig ist und bei seinem Zerfall die Zersetzung des Arsenwasserstoffs einleiten und fördern könnte.

War nun in oben geschilderter Weise sämtliche Luft aus dem Apparat verdrängt, so wurde die letzte Waschflasche mit dem Gasometer verbunden und durch Schliessen des Hahnes am Tropftrichter der Wasserstoffstrom unterbrochen. Nach Entfernung des Kipp'schen Apparates begann nun die Entwicklung des arsenwasserstoffhaltigen Gases durch tropfenweises Zufließen einer gesättigten Lösung von Arsen-trioxyd in konzentrierter Salzsäure. Gleichzeitig wurde das Entwicklungsgefäss durch Einstellen in Eiswasser gekühlt, damit sich nicht die endotherme Verbindung H_3As [ihre Bildungswärme²⁾ beträgt — 36700 Kalorien] infolge der Reaktionswärme des naszierenden Wasserstoffs schon im Entstehungszustand zum grossen Teil unter Arsenabscheidung wieder zersetzt. Ausserdem durfte die Gasentwicklung auch aus dem Grunde nicht zu stürmisch sein, weil sonst ein sorgfältiges Waschen nicht möglich gewesen wäre.

Als Aufbewahrungsgefäss für das Gasgemisch diente nun stets ein Flaschengasometer³⁾ (Fig. 37 auf Seite 675), da dieses das einzige ist, in welchem das Gas während der Aufbewahrung weder mit Glasschiffen, noch auch mit Kautschuk in Berührung ist, und da ausserdem nur durch dieses ein völlig gefahrloses Arbeiten mit dem giftigen Gase garantiert war. Bei anderen Versuchen hatte es sich herausgestellt, dass die Sperrflüssigkeit bei der Berührung mit Kautschukstopfen aus diesen Schwefel

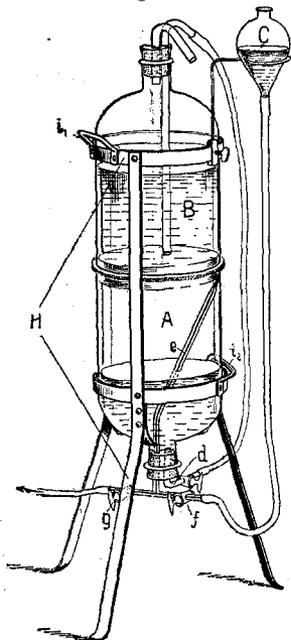
1) Annales de Chimie et de Physique **43**, 407, (1830).

2) Ogier, Annales de Chimie et de Physique [5] **20**, 17, (1880).

3) Reckleben und Lockemann, Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **1**, 238, (1906).

aufnimmt; daher wurde über den Stopfen der Glasflasche A eine etwa 2—3 mm dicke Quecksilberschicht gebracht. Somit war die Sperrflüssigkeit und dadurch auch gleichzeitig das Gas während der Aufbewahrung gegen die

Fig 37.



Einwirkung des Kautschuks vollständig geschützt. Da ausgekochtes Wasser nach kurzer Zeit doch wieder Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, so wurde als Sperrflüssigkeit wegen der geringeren Fähigkeit, Gase zu lösen, eine konzentrierte Kochsalzlösung genommen. Aber auch in dieser ist Sauerstoff nicht ganz unlöslich; daher suchten wir nach einer geeigneteren Sperrflüssigkeit.

Nach der Angabe von Moissan¹⁾ ist das Gas bei Abwesenheit von Feuchtigkeit lange unzersetzt haltbar. Es wäre also von grossem Vorteil, wenn man nicht auf Wasser oder wässrige Lösungen angewiesen wäre. Quecksilber ist nicht verwendbar, da sich Arsenwasserstoff in Berührung damit sehr schnell zersetzt. Wir richteten also unser Augenmerk auf organische Flüssigkeiten, von denen einige wegen ihres sonst indifferenten Verhaltens Berücksichtigung zu verdienen schienen, und prüften, wie sich Arsenwasserstoff diesen gegenüber verhält.

Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff waren wegen ihrer grossen Dampftension wenig geeignet. Wurde das Gas über einer dieser Flüssigkeiten aufgefangen oder damit geschüttelt, so nahm das Volum desselben stark zu, konnte aber durch Schütteln mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Mass reduziert werden. Bei längerem Stehenlassen oder Schütteln fand jedoch eine Zersetzung des Gases statt, welche daran kenntlich war, dass sich die Flüssigkeit dunkel färbte, oder sich sogar schwarze Flocken abschieden. Erfahrungsgemäss wirkt abgeschiedenes Arsen katalytisch beschleunigend auf die Zersetzung des Arsenwasserstoffs, und darauf ist es wohl zurückzuführen, dass wir beim Alkohol mitunter bedeutende Volumvermehrung des Gases beobachten

¹⁾ Traité de Chimie min. I, 817, (1904).

konnten. Ein weiterer Übelstand machte sich dadurch bemerkbar, dass der Arsenwasserstoff durch diese Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck ziemlich leicht hindurch diffundierte.

Etwas besser hielt sich das Gas über Glycerin, welches nur gelb gefärbt wurde, ohne dass es zur Abscheidung eines Niederschlages kam. Aber die Löslichkeit in Glycerin ist etwas grösser, und auch wegen seiner sonstigen Eigenschaften schien es für unsere Zwecke nicht besonders geeignet.

Brunn¹⁾ verwendet als Sperrflüssigkeit für Antimonwasserstoff frisch destilliertes Petroleum. Dieses ist aber, ebenso wie auch Benzol und Paraffinöl, für Arsenwasserstoff wenig brauchbar. Die Löslichkeit des Gases war zu gross, und nach sehr kurzer Zeit waren die Flüssigkeiten bereits durch abgeschiedenes Arsen dunkel geworden.

In allen Fällen, in welchen trotz der eingetretenen Zersetzung des Gases eine Volumvermehrung nicht stattgefunden hat, muss eine Oxydation des Arsenwasserstoffs angenommen werden. Da die betreffenden Flüssigkeiten selber nicht oxydierend wirken können, da ausserdem das zu den Versuchen verwendete Gas sauerstofffrei war, so muss der Luftsauerstoff an der Reaktion beteiligt sein. Wir verfahren in der Weise, dass wir eine abgemessene Menge des Gases in eine einfache, mit der zu prüfenden Flüssigkeit beschickte Pipette überfüllen. In der einen Kugel muss also etwas Gas von der Flüssigkeit gelöst werden, während in der anderen offenen Kugel Luft, beziehungsweise Sauerstoff aufgenommen wird. Auf diese Weise kommt innerhalb der Flüssigkeit eine Vereinigung der beiden Gase unter Arsenabscheidung zu stande, und so ist es erklärlich, warum diese Abscheidung nicht an den Glaswandungen oder der Flüssigkeitsoberfläche beobachtet werden kann.

Da es sich inzwischen herausgestellt hatte, dass eine frisch ausgekochte, konzentrierte Chlornatriumlösung unseren Anforderungen vollkommen genügte, so wurde von weiteren Versuchen mit organischen Flüssigkeiten Abstand genommen. Die Kochsalzlösung wurde noch möglichst heiss in das Flaschengasometer eingefüllt, damit sie sich nicht so leicht beim Umgiessen wieder mit Luft sättigen konnte.

Zwar zeigte sich auch bei dieser bisweilen eine ziemlich schnell auftretende Schwärzung. Aber in solchen Fällen stellte es sich dann

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 3205, (1889).

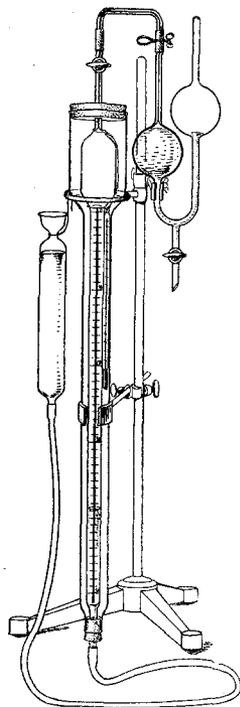
heraus, dass die Schuld nicht der Kochsalzlösung, sondern einem geringen Sauerstoffgehalt des Gases beizumessen war.

So gelang es uns, Gasgemische bis zu einem Gehalt von 26 % H_3As mehrere Monate aufzubewahren, ohne dass der Arsengehalt um mehr als 0,5 % abnahm. Um eine etwaige Einwirkung des Lichtes ¹⁾, die wir jedoch für sehr unbedeutend halten, zu vermeiden, wurde um die Gasflasche ein Stück braunes Papier gehängt.

Ausführung der Analysen.

Das Messen der Gasvolumina erfolgte in einer mit engem Wassermantel umgebenen Bürette (Figur 38) von 100—200 cc Inhalt, deren unteres, in $\frac{1}{10}$ cc geteiltes, 50 cc fassendes Rohr nach Schellbach mit

Fig. 38.



blauem Streifen auf weissem Grunde hinterlegt war. Von den früher als Niveaugefäß benutzten, am Boden tubulierten Flaschen ²⁾ sind wir jedoch wieder abgekommen; wir verwenden jetzt zylindrische Niveaugefäße, welche ein genaueres Ausgleichen des Flüssigkeitsdruckes bei der Ablesung gestatten.

Die Einwirkung der Gase auf die verschiedenen Flüssigkeiten nahmen wir, wenn es nicht anders erwähnt ist, immer in Gaspipetten vor, da wir nur so uns jederzeit die Gewissheit verschaffen konnten, ob die Reaktion beendet war, dass heisst, ob das Gasvolumen konstant blieb. Da Arsenwasserstoff ein Nichtelektrolyt ist, so ist es wohl selbstverständlich, daß die Absorption des Gases sich langsamer vollzieht, als wenn eine Ionenreaktion vorläge. Man muss daher eine möglichst ausgiebige Berührung anstreben ³⁾, und dies geschieht am zweckmäßigsten durch kürzeres oder längeres Schütteln. Ein blosses Herüber- und Hinüberdrücken des Gases würde nur in den seltensten Fällen und erst nach sehr häufiger Wiederholung zu einer quantitativen Einwirkung

¹⁾ Berthelot, Comptes rendus **93**, 615, (1881).

²⁾ Wie wir nachträglich bemerkten, ist diese Anordnung auch von Bunte und Jüptner benutzt: Diese Zeitschrift **23**, 55, (1884).

³⁾ Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie IV. Auflage, S. 86, (1904).

führen. Bei gutem Schütteln dagegen war in vielen Fällen die Absorption in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Minute beendet. Beanspruchte sie eine längere Zeit, so bedienten wir uns einer Schüttelmaschine, wie sie M. Siegfried¹⁾ für die Ausführung von Bestimmungen nach Kjeldahl empfohlen hat.

Da die Reaktionsflüssigkeit nach beendeter Absorption weiter untersucht werden sollte, so blieb vor Beginn der Arbeit die Verbindungskapillare zwischen Bürette und Pipette mit Luft gefüllt, und nach Oeffnen des Quetschhahnes an der letzteren wurde die Höhe der Flüssigkeitsoberfläche in der Pipettenkapillare durch einen Strich markiert. Erst dann wurde der Glashahn der Bürette geöffnet und das Gas in die Pipette übergefüllt, bis ein Teil der Sperrflüssigkeit in die Pipettenkapillare eingedrungen war. So war während des Schüttelns ein guter Verschluss gesichert. Je nach Bedarf wurde nun $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Minute lang gut geschüttelt, das unabsorbiert gebliebene Gas in die Bürette zurückgebracht und sein Volumen ermittelt. Blieb nach erneutem Schütteln des Gases mit dem Reagens das Gasvolumen unverändert, so betrachteten wir die Absorption für beendet. Vor der endgiltigen Ablesung des restierenden Gasvolumens überzeugten wir uns nun, dass die Flüssigkeit in der Pipettenkapillare wieder die anfängliche Höhe innehatte, kontrollierten, ob Druck und Temperatur sich während des Versuchs etwa geändert hatten, und ob die Flüssigkeit an den Büettenwandungen gut abgeflossen war (dazu waren einige Minuten erforderlich). Bei dieser Gelegenheit wollen wir auch noch erwähnen, dass das zur Ermittlung des Luftdrucks benutzte Barometer in demselben Zimmer aufgehängt war. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass bei verschieden starker Ventilation der einzelnen Räume ein und derselben Etage der Luftdruck in denselben ganz bedeutende Differenzen zeigt.

Da es sich im Laufe der Versuche herausstellte, dass von anfangs sehr gut wirkenden Lösungen häufig die letzten, quantitativ nicht mehr bestimmbareren Spuren von Arsenwasserstoff sehr schwer absorbiert wurden, so unterzogen wir zum Schlusse das Restgas einer qualitativen Prüfung, indem wir es entweder mit Hilfe einer engen Glasröhre durch einige Tropfen Silberlösung, oder gegen ein mit Silberlösung getränktes Stückchen Fließpapier strömen liessen.

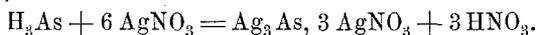
Um zwecks weiterer Untersuchung die Einwirkungsprodukte aus den Pipetten bequem und verlustlos in andere Gefäße überfüllen zu

¹⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie **41**, 1, (1903); diese Zeitschrift **43**, 325.

können, war an der tiefsten Stelle des Verbindungsrohres zwischen beiden Pipettenkugeln ein Rohr mit weit gebohrtem Hahn angesetzt. (Figur 38 auf Seite 678.)

Einwirkung auf Silbersalze.

Silbernitrat: Das empfehlenswerteste Absorptionsmittel für die Bestimmung von Arsenwasserstoff ist Silbernitrat. Seine Einwirkung ist je nach der Konzentration eine verschiedene. Bei Anwendung einer konzentrierten Silberlösung (zirka 50 %) verläuft die zuerst von Gutzeit¹⁾ angegebene, dann von R. Otto²⁾, sowie von Poleck und Thümmel³⁾ näher untersuchte Reaktion nach der Gleichung:



Der dabei entstehende, charakteristische, gelbe Niederschlag bietet ein vorzügliches Mittel zum Nachweis geringer Mengen Arsen (Gutzeit'sche Reaktion) und wurde auch von Treadwell⁴⁾ zu einer kolorimetrischen, quantitativen Bestimmung empfohlen. Für Gewichts- oder maßanalytische Methoden eignet er sich jedoch nicht⁵⁾, da er sehr leicht zersetzlich ist und von Wasser in arsenige Säure, metallisches Silber und Salpetersäure übergeführt wird.

Dieselben Produkte entstehen direkt bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf verdünnte Silberlösung, einer Reaktion, die zuerst von Soubeiran⁶⁾ genauer untersucht wurde. Er fand, daß auf 1 Molekül H_3AsO_3 6 Atome Ag abgeschieden werden. Dementsprechend stellt Lassaigue⁷⁾ die Reaktionsgleichung auf:



Das dabei ausfallende Silber bildet ebenfalls ein gutes Mittel zum Nachweis von Arsen⁸⁾, besonders bei Gegenwart von Ammoniak⁹⁾, da es dann durch die tief schwarze Farbe um so besser erkennbar ist. Selbst geringe Quantitäten Arsen lassen sich noch deutlich nachweisen, wenn

1) Pharm. Zeitung, Bunzlau 1879, S. 263.

2) Archiv d. Pharmazie **22**, 583, (1883); diese Zeitschrift **23**, 104.

3) Archiv d. Pharmazie **22**, 1—20, (1884); diese Zeitschrift **23**, 104.

4) Kurz. Lehrb. d. analyt. Chemie. Bd. II, 4. Aufl. (1907), S. 155.

5) Goode und Perkin, Journ. of the Soc. Chem. Ind. **25**, 507; Chem. Zentralbl. (1906) II, S. 630.

6) Annales de Chimie et de Physique **43**, 418, (1830); Journ. de Pharm. **16**, 347, (1830).

7) Journ. de chim. med. **16**, 685, (1840).

8) Hager, diese Zeitschr. **11**, 82, (1872); Pharm. Zentralhalle **12**, 157, (1872).

9) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **227**, 1, (1889); diese Zeitschr. **30**, 113.

man das Gaseinleitungsrohr¹⁾ beobachtet, welches sich an dem unteren Teile dunkel färbt. Nach unseren Erfahrungen wird bei Verwendung einer Kapillare als Gaseinleitungsrohr die Empfindlichkeit noch gesteigert.

Diese Reaktion ist, wie bereits eingangs erwähnt, beinahe die einzige, welche in der quantitativen Analyse Verwendung gefunden hat. A. W. Hofmann²⁾ benutzt sie zur quantitativen Trennung von Arsen und Antimon, da nach seiner Angabe aus einem Gasgemenge das Antimon als Ag_3Sb im Niederschlag bliebe und von der in Lösung gehenden arsenigen Säure leicht zu trennen wäre. Bei Verwendung eines nur aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff bestehenden Gasgemisches soll man ferner sowohl durch Wägung³⁾ des Silberniederschlages, wie auch durch Titration⁴⁾ des in einer gemessenen Silberlösung unverändert gebliebenen Silbersalzes die Menge des in Reaktion gezogenen Arsenwasserstoffs berechnen können. Ausserdem könnte man aber auch das in Lösung gegangene Arsen titrimetrisch⁵⁾ oder gewichtsanalytisch⁶⁾ bestimmen; und schliesslich liesse sich auch aus der azidimetrischen Bestimmung der frei gewordenen Salpetersäure⁷⁾ die Arsenwasserstoffmenge berechnen. Es war jedoch nicht ohne weiteres sicher, inwieweit die einzelnen Methoden Anspruch auf Genauigkeit machen können.

In erster Linie ist es nötig, dass wirklich aller Arsenwasserstoff absorbiert wird, wovon man sich allerdings durch Hintereinanderschalten mehrerer Absortionsgefässe überzeugen kann. Dann ist zu berücksichtigen, dass neben der gemäss oben angeführter Gleichung verlaufenden Reaktion noch andere Reaktionen eintreten können. Berzelius⁸⁾ macht bereits darauf aufmerksam, dass man nicht jeden Niederschlag in der Silberlösung ohne weiteres als von Arsen herrührend ansehen darf, da selbst reiner Wasserstoff nur im Dunkeln ohne Einwirkung

1) Reichardt, *Archiv d. Pharmazie* **217**, 1—23, (1880); diese *Zeitschr.* **21**, 308.

2) *Liebig's Annalen* **115**, (1860).

3) *Lassaigue, Journ. de chim. med.* **16**, 685, (1840).

4) *Mayrhofer, Bericht über die 7. Vers. d. freien Vereinigung bayr. Vertr. der angew. Chemie in Speyer 1888*, S. 141; *Pozzi, L'industr. chim.* **6**, 144, (1904); *Prauss, Lunge, Chem.-techn. Unters. II*, 304—305, (1904).

5) *Brunn, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin.* **21**, 2546, (1888).

6) *Reichardt, l. c.*

7) *Vitali, L'Orosi*, **15**, 397, (1892).

8) *Jahrb.* 1843, S. 178.

bleibe. Russell¹⁾ und Schobig²⁾ finden, dass der Abschluss von Licht ohne Bedeutung sei, dass Silbernitrat besonders in konzentrierten Lösungen auch im Dunkeln durch reinen Wasserstoff zersetzt werde. Während jedoch nach Russell diese Zersetzung erst nach einer halben Stunde beginnt und nicht sehr beträchtlich sein soll, erhält Leeds³⁾ schon nach wenigen Minuten, das heisst sobald die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, eine merkliche Einwirkung, und trotz vorausgegangener sorgfältiger Reinigung des Wasserstoffs wurden in $5\frac{1}{2}$ Stunden 0,0754 g Silber ausgeschieden und ausserdem etwas Silbernitrat gebildet.

Vitali⁴⁾ andererseits konnte weder eine Einwirkung von Wasserstoff auf Silbernitrat, noch auch das Auftreten von salpetriger Säure konstatieren. Flückiger säuert die Silberlösung an, um die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs zu verhindern.

Auch wir stellten dahingehende Versuche an und fanden, dass beim Schütteln von reinem Wasserstoff mit neutraler fünfprozentiger Silbernitratlösung sofort eine hellgraue Trübung eintrat, während sich an der Glaswandung ein dunkler Silberspiegel abschied. Mit einer angesäuerten Lösung erhielten wir die Trübung erst nach einigen Minuten. Ammoniakalische Silberlösung dagegen blieb auch nach mehrstündigem Schütteln vollständig klar. In allen drei Fällen beobachteten wir auch eine Volumenabnahme des Gases; dieselbe betrug nach dreistündigem Schütteln mit neutraler Lösung 0,9 ‰, nach 50 Stunden 1,92 ‰, bei der ammoniakalischen dagegen in gleicher Zeit 0,34 und 0,5 ‰. Da wir bei unseren Versuchen das arsenhaltige Gas nur 20—30 Sekunden mit der Silberlösung in Berührung liessen, so wurde das Resultat weder bei der gasvolumetrischen noch auch bei der gewichtsanalytischen Methode durch diese Nebenreaktion merklich beeinflusst.

Wegen der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffs macht sich Brunn⁵⁾ von dem Silberniederschlag unabhängig und titriert die in Lösung gegangene arsenige Säure. Da aber der Silberniederschlag nach Lassaigne immer arsenhaltig ist, so wird bei dieser Methode stets etwas zu wenig gefunden werden müssen. Aus den gleichen Gründen

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **6**, 1423, (1873); diese Zeitschrift **14**, 345.

2) Journ. f. prakt. Chemie **14**, 299, (1876; diese Zeitschrift **17**, 346.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, **9**, 1456, (1876).

4) L'Orosi **15**, 397 (1892).

5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, **21**, 2546, (1888).

hält Reichardt¹⁾ die Bestimmung des Arsens durch Wägen des ausgeschiedenen Silbers für unzweckmäßig. Er verwendet, ebenso wie Flückiger, eine stark salpetersaure Lösung, da der Arsenwasserstoff von neutraler Lösung nur schwer vollständig absorbiert werde, und oxydiert dann alles Arsen (auch das beim Silberniederschlag befindliche) zu Arsensäure, die er als Magnesiumsalz zur Wägung bringt. Auf diese Weise vermeidet er auch den Fehler, welcher durch die Löslichkeit des fein verteilten Silbers in der bei der Reaktion entstehenden freien Salpetersäure bedingt sein soll. Nach Russell²⁾ wird allerdings bei Abwesenheit von salpetriger Säure das Silber erst angegriffen, wenn die Konzentration der Salpetersäure 2 % überschreitet; aber Marchlewski³⁾ findet, dass einerseits eine 0,4-prozentige reine Säure schon merkliche Mengen Silber löse, andererseits aber durch die Einwirkung der arsenigen Säure auf die Salpetersäure immer etwas salpetrige Säure entstehe.

Da wir aus den Veröffentlichungen von Russell und Marchlewski nicht erkennen konnten, wie lange die Einwirkung der Salpetersäure auf das Silber gedauert hat, so haben wir ebenfalls diesbezügliche Versuche angestellt. Das durch Zink ausgefällte Silber war sehr schwer zinkfrei zu erhalten; wir verwendeten daher ein aus ammoniakalischer Lösung durch Formaldehyd reduziertes Silber. Je 1 g davon wurde mit 200 cc Salpetersäure versetzt. Die zur Verwendung kommenden Säurelösungen hatten eine Konzentration von $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{50}$ -normal. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe der Säure herausgenommen, mit Chlornatriumlösung versetzt und mit Natronlauge von geeigneter Konzentration titriert. Wir fanden dabei, dass eine deutliche Trübung bei keiner der Proben früher als nach 4 Stunden auftrat, dass aber eine messbare Titeränderung in dieser Zeit nur bei der $\frac{1}{1}$ -n-Säure (= 6,30 %) zu bemerken war. Sobald das Silber von der Salpetersäure angegriffen wurde, liess sich auch salpetrige Säure in geringen Spuren nachweisen. Es ist wohl anzunehmen, dass Silber von reiner verdünnter Salpetersäure eben so wenig gelöst wird wie Kupfer, Quecksilber und Wismut. Diese Metalle sind, wie V. H. Veley⁴⁾ nachgewiesen hat, gegen Salpetersäure vollständig beständig, so lange die Bildung von salpetriger Säure auf irgend eine Weise verhindert wird.

1) Archiv d. Pharmazie **217**, 1. (1880); diese Zeitschrift **21**, 308.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **6**, 1423, (1873).

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 2269, (1891); diese Zeitschrift **39**, 661.

4) Chem. News **59**, 303, (1889); **63**, 3, (1891).

In unserem Falle konnte die Reduktion der Salpetersäure durch die in Lösung befindliche arsenige Säure verursacht werden. Wir prüften daher auch die Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure in verdünnten Lösungen. Salpetersäurelösungen von den Konzentrationen $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{50}$ -normal wurden mit je dem vierten Teil der äquivalenten Menge einer $\frac{1}{2}$ n-Lösung von arseniger Säure versetzt; die ersten drei Proben zeigten bereits nach wenigen Minuten die Bildung von Spuren salpetriger Säure, die beiden letzten jedoch erst nach einiger Zeit, bzw. nach mehreren Stunden.

Bei unseren Schüttelversuchen kamen im ungünstigsten Falle 200 cc eines 26-prozentigen Gases zur Verwendung; dann blieben in der 250 cc fassenden Kugel der Pipette noch 50 cc Flüssigkeit, die freie Salpetersäure hätte also dabei höchstens eine Konzentration von $0,3\% = \frac{1}{20}$ n bekommen können. Nach $\frac{1}{2}$ Minute wäre sie jedoch bereits durch die übrigen 200 cc Silberlösung verdünnt, und da der Niederschlag spätestens nach einer halben Stunde abfiltriert war, so ist bei unseren Versuchen nicht zu befürchten, dass die Resultate durch die Löslichkeit des Silbers ungünstig beeinflusst werden könnten.

Anders liegt die Sache, wenn das Gas stundenlang durch die Flüssigkeit geleitet wird, und wenn dabei infolge der geringen Flüssigkeitsmenge eine grössere Konzentration der freien Säure auftreten kann. Vielleicht ist dann auch die Entstehung der salpetrigen Säure mehr begünstigt. Bei unseren Schüttelversuchen dagegen gelang es uns trotz häufiger Prüfung niemals, eine Spur derselben nachzuweisen.

Die Prüfung auf salpetrige Säure führten wir in all diesen Fällen mit dem von Hlosvay und Lunge¹⁾ empfohlenen Reagens aus. Bei dieser Gelegenheit machten wir, im Gegensatz zu Lunge, die Beobachtung, dass die Haltbarkeit der Naphtylamin-Sulfanilsäure-Lösung durch den Abschluss von Licht bedingt ist. Schon im diffusen Tageslicht nimmt das Reagens sehr bald eine gelbrote Farbe an, welche durch Zinkstaub nicht wieder weggenommen wird und die Erkennung kleiner Mengen salpetriger Säure unmöglich macht. Im Dunkeln dagegen bleibt die Lösung, auch in unvollständig gefüllten Flaschen, wochen- und monatelang völlig klar und farblos. Die Gegenwart von Salpetersäure ist für den Nachweis der salpetrigen Säure etwas störend; die Rotfärbung tritt später ein und wird meist nicht so intensiv. Diese störende Wirkung ist aber in verdünnten Lösungen nur sehr gering.

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **3**, 666, (1889); diese Zeitschrift **33**, 223.

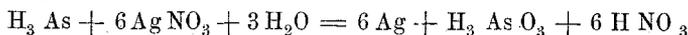
Somit hatten wir also konstatiert, dass weder die Salpetersäure noch die arsenige Säure merklich störend auf den Silberniederschlag einwirkten, und wir suchten nun zunächst die bei der Reaktion des Arsenwasserstoffs mit Silberlösungen eintretenden Volumveränderungen sowohl unter einander als auch mit den bei verschiedenen gewichts- und maßanalytischen Methoden gewonnenen Resultaten zu vergleichen. Die Zusammenstellung einiger durch Absorption mit neutraler Silberlösung gewonnenen Ergebnisse zeigt deren Übereinstimmung untereinander:

Tabelle I.

No.	I o/o	II o/o	III o/o	IV o/o	
1.	6,03	5,53	10,07	25,37	25,37
2.	6,12	5,57	10,00	25,43	25,30
3.	6,12	5,45	10,22	25,39	25,24
Durchschnitt	6,09	5,52	10,10	25,35	

Nehmen wir also an, dass die Volumabnahmen tatsächlich den Arsenwasserstoffgehalt direkt anzeigen, so müsste sich aus der Menge des in Lösung gegangenen Arsens dasselbe Quantum Arsenwasserstoff berechnen lassen.

Bei der Bestimmung des Arsengehaltes aus dem in der Pipette abgeschiedenen Silber fanden wir jedoch, trotzdem bei unserer Methode der Niederschlag nur wenige Minuten in Berührung mit der sauren Flüssigkeit blieb, stets zu wenig. Nachdem das Gas $\frac{1}{4}$ Minute mit einer 2-, 5- oder 10-prozentigen Silberlösung geschüttelt war, schien die Reaktion bereits beendet zu sein, da ein zweites Ablesen des Volumens nach abermaligem gleich langem Schütteln bereits keine Differenz mehr ergab. 5 Minuten nach Beginn der Analyse war der Pipetteninhalt bereits in ein Becherglas gespült, und es wurde mit dem Filtrieren begonnen. Nach gutem Auswaschen wurde der Niederschlag im Toluolbade getrocknet und aus seinem Gewicht nach der Gleichung



der Prozentgehalt an Arsenwasserstoff berechnet. Hierbei setzten wir das Gewicht von 1 cc Arsenwasserstoff bei 0° und 760 mm mit 3,485 mg in Rechnung.

Tabelle II.

No.	Gas cc	t	P in mm	Absorption		Ag-Nieder- schlag mg	H ₃ As ber. aus Ag %	Differenz
				cc	%			
1.	95,2	15	760	2,65	2,80	60,6	2,36	— 0,44
2.	84,2	19	739	5,08	6,03	128,7	5,94	— 0,09
3.	89,0	20	750,5	5,45	6,12	118,9	5,14	— 0,98
4.	80,3	22	744	4,92	6,12	109,3	5,33	— 0,79
5.	107,6	21,7	753,5	27,3	25,37	690,1	24,74	— 0,63
6.	112,65	21,9	753,5	28,65	25,43	721,4	24,74	— 0,69
7.	107,5	19,25	751,5	27,3	25,39	696,4	24,77	— 0,62
8.	128,6	18,0	755,5	32,35	25,15	829,9	24,40	— 0,75
9.	131,75	18,3	755,5	33,25	25,24	849,8	24,41	— 0,83

Von einer titrimetrischen Bestimmung des nicht verbrauchten Silbers sahen wir ab, denn bei der Verwendung von Gaspipetten waren wir gezwungen, mit grösseren Flüssigkeitsmengen zu arbeiten. Da wir meistens 100 bis 200 cc Gas für die Versuche benutzten, so mussten wir die in Betracht kommende Pipettenkugel so gross nehmen, dass sie etwa 250 cc fasste.

Aus diesem Grunde stiessen wir auch auf Schwierigkeiten bei der gravimetrischen Bestimmung des gelösten Arsens. Die titrimetrische Arsenbestimmung ergaben folgende Werte:

Tabelle III.

H ₃ As — Prozentgehalt, bestimmt durch:									
Titration der H ₃ As O ₃	22,72	22,53	23,33	22,93	12,56	12,74	11,87	11,84	
Absorption	25,37	25,43	25,39	25,37	15,12	15,11	14,35	14,30	

In allen Fällen wurde also in der Lösung zu wenig arsenige Säure gefunden.

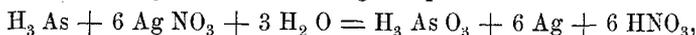
Die anfangs gehegten Bedenken, dass ein Teil der arsenigen Säure infolge von Adsorption bei dem als Chlorid ausgefallenen, überschüssigen Silber verbleiben könnte, wurde durch spezielle Versuche widerlegt, indem gemessene Mengen $\frac{1}{10}$ -n arsenige Säure, mit einem grösseren Quantum Silbernitrat versetzt und nach Ausfällung des Silbers titriert, gut stimmende Resultate ergaben. Demnach bleibt nur der Schluss übrig, dass sich das in der Lösung fehlende Arsen bei

dem abgeschiedenen metallischen Silber befindet. Lassaigne¹⁾ wies bereits darauf hin, dass dieser Niederschlag arsenhaltig sei. Es wurde daher eine Reihe von Analysen in der Weise gemacht, dass die Silberabscheidung in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,48 gelöst, das Silber als Chlorid und die Arsensäure als Magnesiumsalz bestimmt wurde.

Tabelle IV.

	mg H ₃ As berechnet aus:				% H ₃ As berechnet aus:			
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
Titration	89,6	91,2	80,6	80,0	21,86	21,76	12,56	12,74
As beim Ag	11,0	4,6	15,3	4,9	2,68	1,05	2,38	0,78
Absorption	103,1	105,9	97,1	94,9	25,15	25,24	15,12	15,11

Wenn auch auf diese Weise noch keine befriedigenden Resultate erzielt waren, so geht doch aus diesen Analysen hervor, dass der Arsengehalt des Silberniederschlags mitunter sehr erheblich ist. Es ist also sicher, dass die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Silberrnitrat nicht glatt der Gleichung entspricht:



und wir mussten darnach trachten, den Verlauf derselben weiter aufzuklären.

Zunächst war die Farbe des Silberniederschlags auffallend. Wir beobachteten häufig, dass sich in der Gaspipette zuerst ein fast schwarzer Niederschlag bildete, der sich bald zu Boden setzte und sich in dem vom unteren Teil abzweigenden Hahnrohr sammelte. Die obere Schicht desselben, sowie die später noch abgeschiedenen Anteile waren jedoch immer bedeutend heller. Beim Absaugen im Gooch'schen Tiegel verschwand die dunkle Farbe häufig wieder, meistens blieb sie jedoch bestehen. Trocknen im Toluolbade veränderte sie wenig, beim Glühen verschwand sie vollkommen und machte der rein weissgrauen Silberfarbe Platz. O. v. d. Pfordten²⁾ hält ganz allgemein bei Reduktion von Silberlösungen entstehende schwarze Niederschläge für Hydrate. Das schien uns aber mit dem soeben beschriebenen und von ihm auch schon beobachteten Verhalten hier

¹⁾ Journ. de chim. med. **16**, 685, (1840).

²⁾ Ber. der deutschen chem. Ges. zu Berlin, **21**, 2292, (1888).

nicht zutreffend, da sich ein Hydrat nicht beim Absaugen, wohl aber beim Trocknen zersetzen würde. Wir vermuteten vielmehr, dass (besonders bei einem Gase mit grossem Arsenwasserstoffgehalt) die Einwirkung des Silbernitrats zum Teil eine andere ist, nämlich, dass die oxydierende Wirkung des Silbersalzes sich zunächst nur auf den Wasserstoff des Arsenwasserstoffs erstreckt unter gleichzeitiger Bildung von Arsensilber. Dieses wirkt dann weiter auf die überschüssige Silberlösung ein oder wird beim Glühen durch den Luftsauerstoff oxydiert, und so wäre die Änderung der Farbe zu erklären. Eine Einwirkung des Arsensilbers auf das überschüssige Silbernitrat würde in derselben Weise erfolgen müssen, wie sie von Senderens ¹⁾ für metallisches Arsen angegeben ist; es würde unter gleichzeitiger weiterer Silberabscheidung eine Oxydation des Arsens zu arseniger Säure stattfinden. Danach würden die Resultate der Analysen besser ausfallen müssen, wenn die Reaktionsprodukte erst einige Zeit sich selbst überlassen blieben. Wir liessen dementsprechend einige Analysen nach erfolgter Absorption zwei Tage stehen und fanden nun in der Lösung noch 1,03 und 1,18 % Arsen zu wenig. Eine andere Analyse, bei der die Titration sofort ausgeführt wurde, die aber sonst unter ganz gleichen Bedingungen vorgenommen wurde, zeigte 2,66 % As zu wenig.

Nunmehr machten wir eine Reihe von Analysen, bei denen wir, wie sonst auch, die Volumenabnahme maßen und nach dem Abfiltrieren des Silberniederschlags die in Lösung gegangene arsenige Säure bestimmten. Wir legten aber jetzt gleichzeitig besonderes Gewicht auf die Ermittlung des abgeschiedenen Silbers, indem wir den Niederschlag in konzentrierter Salpetersäure lösten und nach der Methode von Volhard titrierten. Nachstehende Tabelle Va zeigt die dabei erhaltenen Resultate:

Tabelle Va.

Nr.	Gasgemisch <i>cc</i>	<i>t</i>	P in <i>mm</i>	Vol. Abnahme <i>cc</i>	Im Nieder- schlag Ag <i>mg</i>	Im Filtrat H ₃ As O ₃ <i>mg</i>
1.	107,50	19,25	751,5	27,3	681,4	127,8
2.	198,90	12,8	765,5	28,8	766,6	142,9
3.	198,95	13,0	765,5	28,95	766,1	142,0
4.	198,65	14,0	765,5	28,5	725,0	125,3
5.	199,70	14,8	765,5	28,55	728,7	125,3
6.	198,75	15,3	765,5	30,80	775,5	138,2

¹⁾ Comptes rendus 104, 175, (1887).

Nach Soubeiran entsprechen einem Molekül $H_3 As O_3$ in der Lösung 6 Atome Ag im Niederschlag; wir können also aus der gefundenen arsenigen Säure berechnen, wieviel Silber bei der Entstehung derselben ausgefallen sein müsste. Dabei zeigte es sich, dass bei der Titration des Silbers stets mehr gefunden wurde, als aus dieser Rechnung sich ergeben würde, und die Differenz musste das Silber anzeigen, das eventuell an Arsen gebunden war. Ferner berechneten wir die Differenz zwischen dem aus der Absorption und dem aus der Titration gefundenen Arsen und erfuhren daraus, wieviel Arsen in dem Niederschlag geblieben sein musste. Diese beiden Differenzen geben uns darüber Aufschluss, ob ausser dem der Lassaigne'schen Gleichung entsprechenden metallischen Silber ein nach einfachem, atomistischem Verhältnis zusammengesetzter arsenhaltiger Niederschlag entstanden war.

Tabelle V b.

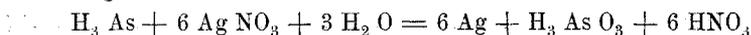
No.	Im Niederschlag Ag <i>mg</i>	Ag, entspr. $H_3 As O_3$ <i>mg</i>	Differenz Ag <i>mg</i>	As aus Absorption <i>mg</i>	As aus $H_3 As O_3$ <i>mg</i>	Differenz As <i>mg</i>
1	681,4	656,9	24,5	82,64	76,12	6,52
2	766,6	734,3	32,3	91,56	85,07	6,49
3	766,1	729,8	36,3	91,94	84,55	7,39
4	725,0	644,0	81,0	90,07	74,62	15,45
5	728,7	644,0	84,7	89,98	74,62	15,31
6	775,5	710,2	65,3	96,76	82,25	14,51

Atom-Verhältnis.

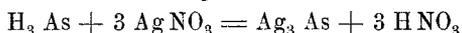
No.	Differenz Ag : Differenz As
1	2,6 : 1
2	3,5 : 1
3	3,4 : 1
4	3,6 : 1
5	3,8 : 1
6	3,5 : 1

Durchschnitt 3,4 : 1

Nach Abzug der der arsenigen Säure entsprechenden Silbermenge berechnet sich also das Verhältnis zwischen Silber und Arsen ungefähr wie 3 : 1. Das entspräche derselben Verbindung $\text{Ag}_3 \text{As}$,¹⁾ welche als Mineral Huntolith auf der »Silver Islet Mine, Lake Superior« von Wurtz²⁾ gefunden wurde. Genau stimmen die Werte allerdings nicht überein. Aber das ist ja auch nicht zu erwarten; sind doch jedesmal die beiden Analysen, deren Differenz genommen wurde, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. Ausserdem handelt es sich überall nur um einige Milligramme. Demnach haben wir bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf verdünnte Silbernitratlösung ein Reaktionsgemisch erhalten, von welchem der grössere Teil nach der Gleichung :

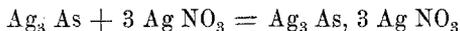


und der Rest nach der Gleichung:

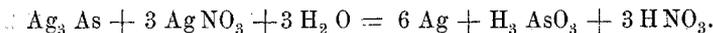


entstanden ist.

Vielleicht ist es aber richtiger, die letztgenannte Gleichung als die primäre Reaktionsgleichung zu bezeichnen. Je nach der Konzentration der Silberlösung setzt sich dann das $\text{Ag}_3 \text{As}$ entweder nach Vitali³⁾ mit überschüssigem Silbernitrat zu der gelben Doppelverbindung um



oder es entsteht in unserem Falle arsenige Säure bei gleichzeitiger Abscheidung von metallischem Silber:



Da aber die weitere Umsetzung des Arsensilbers selbst bei längerer Versuchsdauer meist sehr unvollständig ist, so ist es nicht zulässig, aus der Bestimmung nur eines der Reaktionsprodukte die Quantität des Arsens abzuleiten. Auf das Verhalten des Arsensilbers werden wir im Anschluss an die Versuche mit ammoniakalischer Silberlösung noch einmal zurückkommen.

Berechnen wir die obigen Analysen unter Zugrundelegung der von uns abgeleiteten Reaktionsgleichungen, so ergibt sich folgende Zusammenstellung :

1) Künstlich erhalten von Descamps durch Reduktion von Silberarseniat: Comptes rendus 86, 1023, (1878).

2) Zeitschrift f. Krist. 3, 599, (1879); Eng. a. Mining. Journ. 27, 55, (1879).

3) L'Orosi 15, 397, (1892); Chem. Zentralblatt 1893, 1, S. 466.

Tabelle Vc.

No.	H ₃ As aus Titration der H ₃ AsO ₃ %	H ₃ As aus Ag ₃ As %	Summa	H ₃ As aus Absorption %
1.	23,39	1,74	25,13	25,39
2.	13,46	1,18	14,64	14,48
3.	13,38	1,33	14,71	14,55
4.	11,88	2,99	14,87	14,35
5.	11,86	3,12	14,98	14,30
6.	13,16	2,42	15,58	15,50

Bevor wir so die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf neutrale oder schwach saure Silberlösung genügend aufgeklärt hatten, hielten wir es für nötig zu untersuchen, ob die Reaktionsprodukte unter sich oder mit Arsenwasserstoff weiter reagieren können. Da wir salpetrige Säure nicht nachweisen konnten, so schied die Salpetersäure aus diesen Betrachtungen aus. Von der arsenigen Säure kann auch etwas Silber gelöst werden, doch zeigten diesbezügliche Versuche, dass dies in noch bedeutend geringerem Mafse der Fall ist als bei der Salpetersäure.

Wie Reichardt¹⁾ angibt, wird arsenige Säure durch überschüssiges Silbernitrat in neutraler, mehr aber noch in saurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Silber teilweise zu Arsensäure oxydiert. Aber auch diese Oxydation geht so langsam vor sich, dass sie für die kurze Zeit, welche unsere Schüttelversuche beanspruchen, vollständig ausser Acht gelassen werden kann. Ebenso ist auch die Reaktionsfähigkeit der arsenigen Säure und der Salpetersäure gegen Arsenwasserstoff in der stark verdünnten Lösung zu gering, als dass dadurch die Analyse beeinflusst werden könnte.

Dagegen zeigte das fein verteilte Silber ein eigentümliches Verhalten: Reiner Wasserstoff verhielt sich zunächst indifferent, arsenhaltiges Gas wurde langsam absorbiert; durch diese Absorption erlangte das aufgeschlämmte Silber die Fähigkeit, auch reinen Wasserstoff zu absorbieren. Vielleicht rührt dies daher, dass das Gas unter dem

1) Archiv d. Pharmazie 217, 9, (1880); diese Zeitschrift 21, 308.

Einfluss des fein verteilten Silbers durch die in dem Wasser gelöste und von aussen immer wieder hinein diffundierende Luft ¹⁾ oxydiert wird. Bei einigen anderen Lösungen haben wir diesen Vorgang für Arsenwasserstoff experimentell bewiesen; in diesem Falle gelang es uns nicht. Als Erklärung dafür, dass erst nach erfolgter Einwirkung des Arsenwasserstoffs der vorher indifferente, reine Wasserstoff eine Volumabnahme erfuhr, können wir mit Williamson ²⁾ annehmen, dass der Wasserstoff in wässrigen Lösungen leichter löslich ist als in reinem Wasser.

Da wir bei diesen Versuchen mit grösseren Mengen Silber (5—10 g) operierten, um fassbare Resultate zu erhalten, und da wir das Schütteln nicht in der Gaspipette, sondern in einem tubulierten Kolben vornahmen, um das Gas auch wirklich mit der Suspension in Berührung zu bringen, so gestatten diese Resultate nicht ohne weiteres einen Schluss auf den Vorgang bei der gasometrischen Methode. Bei dieser ist die Menge des ausgefällten Silbers niemals so bedeutend; es setzt sich in der Gaspipette schnell ab, kommt also während des Schüttelns nicht in so intensive Berührung mit dem Gase.

Der Arsenwasserstoff wird von dem Silbernitrat so schnell zersetzt, dass für ihn gar keine andere Reaktionsmöglichkeit bleibt. Wenn aber der beigemengte Wasserstoff in der Gaspipette durch die Flüssigkeit hindurch mit dem Luftsauerstoff reagieren sollte, so ist infolge der kurzen Versuchsdauer und des weiteren Weges, welchen das Gas in der Flüssigkeit zurücklegen müsste, der dadurch bedingte Fehler so minimal, dass das Resultat davon nicht beeinflusst wird. (Vergl. Tabelle I und V c.)

Silberazetat: Ausgehend von dem Gedanken, durch Wägung des Silberniederschlags den Arsengehalt des Gases zu bestimmen, suchten wir anfangs die lösende Kraft der Salpetersäure dadurch zu eliminieren, dass wir das Silber als Azetat anwendeten. Wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes war es nicht möglich, konzentriertere Lösungen zu benutzen, und dementsprechend verlief die Reaktion etwas langsamer als in der salpetersauren Lösung. Im Übrigen haben wir einen Unterschied zwischen beiden in keiner Weise konstatieren

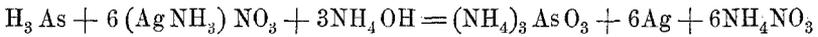
¹⁾ Vergl. Stock u. Nielsen. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3389, (1906).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **6**, 1424, (1873).

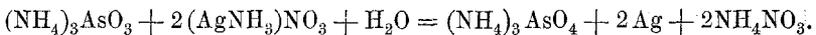
können, höchstens dass wir durch Berechnung aus dem Gewicht des Niederschlages, da er noch mehr Arsen enthielt, einen noch geringeren Prozentgehalt des Gases fanden.

Ammoniakalische Silberlösung: Pozzi¹⁾ sucht die Löslichkeit des Silbers in der Salpetersäure dadurch zu vermeiden, dass er eine ammoniakalische Silberlösung benutzt und aus der Menge des verbrauchten Silbers das Arsen berechnet. Da er den Niederschlag nicht zur Wägung bringt, sondern von einer gemessenen Silberlösung den Ueberschuss zurücktitriert, glaubt er den Arsengehalt des Niederschlages unberücksichtigt lassen zu dürfen. Aber wie wir bei den Arbeiten mit neutraler Silberlösung gefunden haben, ist die Menge des abgeschiedenen Silbers um so geringer, je grösser der Arsengehalt des Niederschlages ist, und schon aus der dunklen, beziehungsweise schwarzen Farbe dieses Niederschlages geht hervor, dass er noch mehr Arsen enthält als das in saurer Lösung gefällte Silber. Wenn man jedoch glaubt, unter Berücksichtigung der mit neutraler Lösung gemachten Erfahrungen sofort zu guten Resultaten zu gelangen, so wird man bald finden, dass hier neue Schwierigkeiten zu überwinden sind.

Schon die Berechnung des Arsengehaltes aus dem Niederschlag nach der Gleichung:



würde stets zu hohe Resultate ergeben. Noch höhere Werte würde man erhalten, wenn man berücksichtigt, dass das entstehende Arsensilber auf 1 As 3 Ag enthält, während bei dem Uebergang in arsenige Säure 1 As 6 Ag äquivalent ist. Wir begannen also wieder damit, die im Filtrate befindliche arsenige Säure zu bestimmen. Dazu schien uns der von Leopold Mayer²⁾ empfohlene Weg der geeignetste; wonach Arsenit durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung unter Silberabscheidung sich zu Arseniat oxydiert:



Wir hatten also nach der Absorption des Arsenwasserstoffs den dabei entstandenen Niederschlag abzufiltrieren und das Filtrat, welches ja noch einen genügenden Ueberschuss von Silber enthielt, unter öfterem Ersatz des verdampfenden Ammoniaks eine halbe Stunde zu kochen. Die hierdurch erhaltenen Zahlen für den Arsengehalt der Lösung erschienen uns jedoch viel zu niedrig, so dass wir glaubten, der Methode

1) L'ind. chim. **6**, 144, (1904).

2) Journ. f. prakt. Chem. **22**, 103, (1880); diese Zeitschrift **21**, 268.

von Leopold Mayer hatte irgend ein Fehler an. Aber Kontrollversuche mit gemessenen Mengen eingestellter Arsenlösung zeigten eine befriedigende Genauigkeit bei Verwendung einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, während eine Chlorsilberlösung sich für diese Methode als unbrauchbar erwies. Da wir zunächst nur ein Gemisch von Silbernitrat mit der eben ausreichenden Menge Ammoniak zur Absorption benutzt hatten, so musste der Fehler an anderer Stelle zu suchen sein. Die Bestimmung des Silbers und des Arsens im Niederschlage (siehe Tabelle VII) zeigte, wie zu erwarten war, dass auch hier nicht das gesamte, zu wenig gefundene Arsen stecken konnte.

Bei der Bestimmung der Volumabnahmen stellten sich anfangs Unregelmässigkeiten ein, als deren Ursache aber alsbald die Gegenwart der Ammoniakdämpfe erkannt wurde. Nach dem Ansäuern der Sperrflüssigkeit waren die bei verschiedenen Proben desselben Gases erhaltenen Volumprocente konstant. Von je 100 cc hatten wir anfangs 8,6 und 8,8 cc Volumabnahme gefunden; nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur Sperrflüssigkeit ergaben sich 9,7 und 9,9 cc, übereinstimmend mit mehreren anderen Absorptionen, über die wir später berichten werden.

Da die Volumenabnahme mit dem in dem Reaktionsgemisch sowohl als Arsensilber, wie auch als arsenige Säure gefundenen Arsen nicht übereinstimmte, vergewisserten wir uns zunächst, dass der Gesamtarsengehalt der Reaktionsprodukte dem aus der Volumenabnahme berechneten entsprach.

Wegen der grossen Menge von überschüssigen Silbersalzen waren die Analysenergebnisse zunächst ziemlich mangelhaft. Aber bei Verwendung einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung, welche als Absorptionsmittel ebenso reagiert, wurden sehr gute Resultate erhalten, wenn das in Lösung gegangene Arsen nach dem Verfahren von Rohmer¹⁾ abdestilliert und im Destillate in geeigneter Weise bestimmt wurde. Ausserdem ermittelten wir die Menge des Arsens in dem Silberniederschlage und dabei erhielten wir folgende Resultate:

Tabelle VI.

Gas- gemisch cc	t	P	Volumen- abnahme		% Arsenwasserstoff		Sa.
			cc	%	berechnet aus As i d. Lösung	aus As i. Niederschl.	
198,9	16,0	753,5	30,0	15,08	14,36	0,51	14,87
195,6	15,8	753,4	29,6	15,12	14,50	0,48	14,98

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 33, (1901).

Da die aus der Volumenabnahme berechnete und die in der Reaktionsflüssigkeit gefundene Gesamtarsenmenge übereinstimmte, die Titration der arsenigen Säure aber stets zu niedrig ausfiel, so blieb nur noch die Möglichkeit, dass ein Teil des Arsens in der Flüssigkeit als Arsensäure vorhanden war. Dies würde der Beobachtung von Preis und Raymann¹⁾ entsprechen, dass Arsenwasserstoff von ammoniakalischer Silberlösung direkt zu Arsensäure oxydiert wird. Wir hätten dann anzunehmen, dass das Arsen in drei verschiedenen Verbindungen in dem Reaktionsgemisch vorhanden ist, von denen jede eine andere Oxydationsstufe darstellt, also auch zur Abscheidung anderer Silbermengen geführt hat. Wie wir gelegentlich der Arbeiten mit neutraler Silberlösung festgestellt haben, sind zur Bildung von Arsen Silber auf 1 Molekül Arsenwasserstoff 3 Moleküle Silbernitrat erforderlich, zur Oxydation bis zur arsenigen Säure deren 6. Zur Überführung des Arsenwasserstoffs in Arsensäure wäre aber die Abscheidung von 8 Atomen Silber nötig, wie in folgendem gezeigt werden wird.

Wir haben demgemäß eine Reihe von Analysen ausgeführt, von denen einige in der Tabelle VII zusammengestellt sind. Das in dem Niederschlage enthaltene Arsen (f) wurde gewichtsanalytisch bestimmt. Da dasselbe voraussichtlich, ebenso wie beim Arbeiten mit neutraler Silberlösung, in Form von Arsen Silber ausgefallen war, so berechnet sich das dazu gehörige Silber (l) nach dem Atomverhältnis $1\text{As} : 3\text{Ag}$. Ferner wurde, wie oben erwähnt, das als Arsenit in Lösung gegangene Arsen (g) nach der Methode von Leop. Mayer ermittelt, und nach dem Atomverhältnis $1\text{As} : 6\text{Ag}$ das dadurch bei der Absorption ausgefallte Silber (k) berechnet. Die Gesamtmenge des an der Reaktion beteiligten Arsens (e) erfuhren wir aus der Gasvolumenabnahme, diejenige des abgeschiedenen Silbers (i) durch Titration des in konzentrierter Salpetersäure gelösten Niederschlages. Auf diese Weise konnten wir feststellen, wieviel Arsen in Arsensäure übergeführt (h), und wieviel Silber (m) dabei reduziert war; in beiden Fällen war die Summe der erstgenannten Resultate von der Gesamtmenge abzuziehen. Somit muss es also möglich sein, das atomistische Verhältnis (n) von diesem Arsen und Silber (h : m) festzustellen.

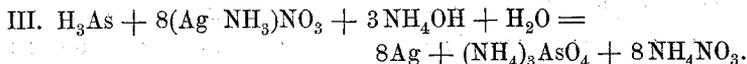
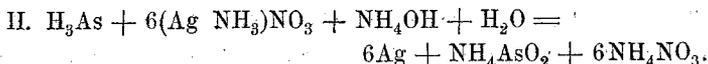
¹⁾ Listy Chem. **11**, 34, (1887).

Tabelle VII.

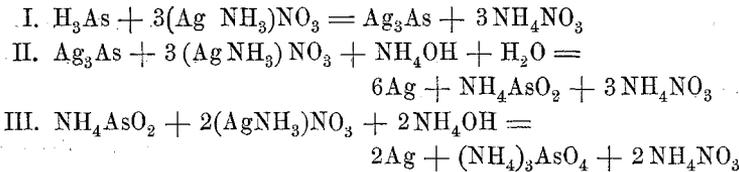
	1.	2.	3.
a. Kubikzentimeter Gasgemisch	199,95	197,6	195,4
b. t	16,0	15,3	17,5
c. P	753,4	753,5	752,5
d. Kubikzentimeter Absorption	30,25	30,4	29,1
e. Milligramm As gefunden aus der Absorption	93,37	94,21	89,06
f. Milligramm As in der Abscheidung	7,91	5,11	7,22
g. Milligramm As, gefunden als H_3AsO_3	52,83	41,36	35,38
h. Milligramm As [= e - (f + g)], welches zu H_3AsO_4 oxydiert ist	32,63	47,74	46,46
i. Milligramm Ag in der Abscheidung	897,7	919,4	919,4
k. Milligramm Ag, berechnet aus der H_3AsO_3	456,0	357,0	305,4
l. Milligramm Ag, berechnet aus As-Gehalt der Abscheidung	34,2	22,1	31,2
m. Milligramm Ag [= i - (k + l)], die zur Bildung der H_3AsO_4 geführt haben	407,5	540,3	582,8
n. Atomverhältnis As : Ag (= h : m)	1 : 8,6	1 : 7,9	1 : 8,7

Wie aus den Zahlen unter n hervorgeht, ist das Atomverhältnis zwischen dem zu Arsensäure oxydierten Arsen und dem dabei ausgeschiedenen Silber annähernd 1:8. Wir sehen darin eine Bestätigung der oben gemachten Annahme und zugleich auch eine Erklärung dafür, weshalb nach der bisher üblichen Formel die Berechnung des Arsenwasserstoffs aus der Silberabscheidung in ammoniakalischer Lösung stets zu hohe Werte liefert.

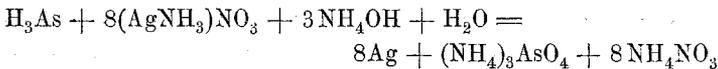
Bei der Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung verlaufen also neben einander folgende drei Reaktionen:



Oder wenn wir wieder annehmen, dass die beiden letzten Reaktionen erst sekundärer, bzw. tertiärer Natur sind, so haben wir nach einander folgende Reaktionen:



Danach wären sowohl Ag_3As wie auch H_3AsO_3 nur als Zwischenprodukte und H_3AsO_4 als Endprodukt anzusehen. Wenn wir also alle drei neben einander in der Reaktionsflüssigkeit finden, so ist dies ein Zeichen dafür, dass die Reaktion noch nicht beendet ist. Da es jedoch bei der quantitativen Analyse stets darauf ankommt, eine Reaktion bis zu ihrem Ende durchzuführen, so versuchten wir dieses auch in dem vorliegenden Falle zu erreichen. Die Beobachtung, dass die Verbindung Ag_3As gegen überschüssiges Silbernitrat wenig beständig ist (s. u.), wies uns einen geeigneten Weg. Nach erfolgter Absorption wurde, ohne vorher zu filtrieren, die gesamte Reaktionsflüssigkeit mit konzentriertem Ammoniak versetzt und unter öfterem Ersatz des verdampfenden Ammoniaks eine halbe Stunde gekocht. Das abgeschiedene Silber, welches nunmehr eine weissgraue Farbe aufwies, wurde dann abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Dabei zeigte es sich, dass in der Tat die einzelnen Zwischenprodukte vollkommen verschwunden waren und nach der Gleichung:



durch 1 Molekül H_3As 8 Atome Ag ausgeschieden waren.

Tabelle VIII.

	1	2	3	Durchschnitt
Kubikzentimeter Gasgemisch .	197,2	195,8	198,2	
t	20,0	20,0	22,8	
P	753,0	753,0	753,5	
Volumenabnahme	29,2	29,0	29,2	
Daraus berechnet Milligramme				
H_3As	91,79	91,16	90,57	
Milligramme Ag abgeschieden	1005,0	1000,0	995,0	
Molekularverhältn. $H_3As : Ag$.	1 : 7,91	1 : 7,92	1 : 7,93	1 : 7,92
% H_3As , ber. aus Absorpt. .	14,81	14,85	14,73	14,80
Desgl. aus Ag	14,69	14,67	14,62	14,66

Aus unseren Versuchen geht also hervor, dass die Volumabnahme bei Absorption mit Silberlösung in allen Fällen tatsächlich den Arsenwasserstoffgehalt des Gasgemisches anzeigt.

Wenn auch durch die mitgeteilten Analysenzahlen der Reaktionsverlauf aufgeklärt erschien, so glaubten wir doch für das Verhalten des Arsensilbers noch weitere experimentelle Belege bringen zu müssen. Dieser Aufgabe unterzog sich auf unsere Veranlassung Herr Gütlich.

Die Reindarstellung des Arsensilbers, der chemischen Verbindung Ag_3As , gelang wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht. Daher verfuhr man in der Weise, dass in eine gemessene Menge ammoniakalischer Silberlösung von bekanntem Gehalt (a) Arsenwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, das überschüssige Gas durch Wasserstoff verdrängt, der entstandene Niederschlag im Wasserstoffströme abgesaugt und ausgewaschen wurde. Durch halbstündiges Kochen mit überschüssiger ammoniakalischer Silberlösung wurde der anfangs tief schwarze Niederschlag vollständig silbergrau; er wurde wieder abfiltriert, bei 105° getrocknet und gewogen (b). In allen Fällen betrug nun das Gewicht dieses Niederschlages b mehr, als der Silbermenge a der zuerst angewendeten Lösung entsprach, es war also aus der zweiten Lösung noch Silber (c) abgeschieden. Das erste Filtrat erwies sich stets frei von Silber; anderenfalls hätte natürlich das darin gefundene Silber von dem Silbergehalt der ersten Lösung in Abzug gebracht werden müssen.

Das in dem ursprünglichen Silberniederschlage enthaltene Arsen (d) war durch das Erwärmen mit der überschüssigen ammoniakalischen Silberlösung quantitativ in Arsensäure übergeführt. Die gewichtsanalytische Bestimmung musste also darüber Aufklärung verschaffen, ob die Menge dieses in Lösung gegangenen Arsens der Gewichtszunahme des Silberniederschlages proportional sei, und welches atomistische Verhältnis sich daraus ableite.

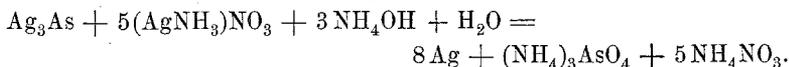
Dieselben Versuche wurden auch mit Niederschlägen angestellt, welche in neutraler Silberlösung erhalten worden waren. In den Versuchen 1 und 3 der Tabelle IX wurden zehnprozentige, in den Versuchen 2 und 4 fünfprozentige Lösungen verwendet.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Tabelle IX.

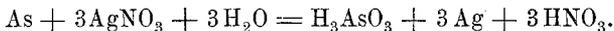
	a.	b.	c = b - a.	d.	e = d : c.	
	Silbergehalt der ursprüngl. Lösung	Gesamt- Silbernieder- schlag	Silber- zunahme	Arsen- gehalt	Atom- verhältnis As:Ag	
	g	g	g	g		
Versuche mit ammoniak. Silberlösg.	1)	1,0996	1,3946	0,2950	0,0453	1 : 4,53
	2)	0,6708	0,9408	0,2700	0,0375	1 : 5,01
mit neutraler Silberlösg.	3)	0,9593	1,4064	0,4471	0,0617	1 : 5,03
	4)	0,6731	0,9958	0,3227	0,0452	1 : 4,96

Hieraus ergibt sich, dass zur Oxydation des im Arsen Silber enthaltenen Arsens 5 Moleküle Silbersalz erforderlich sind. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:



Es war jedoch nicht ausgeschlossen, dass Arsen und Silber nicht in Form einer chemischen Verbindung, sondern als ein Gemenge der freien Metalle in den Niederschlägen enthalten seien. Daher prüften wir auch, wie sich metallisches Arsen gegen ammoniakalische Silberlösung verhält.

Retgers¹⁾ hat ammoniakalische Silberlösung zur qualitativen Charakterisierung des Arsens in verschiedenen Abscheidungsformen (As, HAs) benutzt. Senderens²⁾ stellt für die Einwirkung von Arsen auf neutrale Silberlösung die Formel auf:



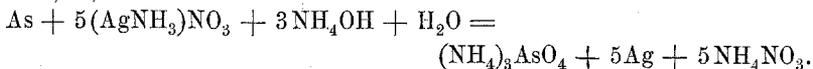
Es war also zu erwarten, dass durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung, ebenso wie beim Arsen Silber, das Arsen in Arsensäure übergeführt und die fünffache molekulare Menge Silbersalz reduziert werden würde.

Von fein gepulvertem Arsen wurden 0,1114 g mit ammoniakalischer Silberlösung eine halbe Stunde gekocht. Der Niederschlag war in

1) Zeitschrift f. anorg. Chemie **4**, 429, (1893); diese Zeitschrift **39**, 719.

2) Comptes rendus **104**, 175, (1887).

kurzer Zeit silbergrau; er wurde abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen = 0,7876 g arsenfreies Silber. Aus diesen Mengen berechnet sich das atomistische Verhältnis zwischen angewendetem Arsen und ausgeschiedenem Silber wie 1 : 4,91. Somit ergibt sich die Reaktionsgleichung:



In beiden Fällen war also dieselbe Menge Silbersalz reduziert, und wir würden auch dann, wenn das Arsen als freies Metall in dem Niederschlage vorhanden wäre, zu denselben Resultaten gelangen.

Einwirkung von Ammoniak auf Arsenwasserstoff.

Um über alle Einwirkungen, denen der Arsenwasserstoff beim Zusammentreffen mit ammoniakalischer Silberlösung unterworfen ist, orientiert zu sein, untersuchten wir auch sein Verhalten gegenüber Ammoniak. Man sollte eigentlich nicht annehmen, dass Arsenwasserstoff und Ammoniak mit einander reagieren könnten; trotzdem erhielten wir eine Einwirkung. Nach dreistündigem Schütteln mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit war das Volumen des 8,9-prozentigen Gases um 4,77%, und nach 50 Stunden um 6,6% zurückgegangen. In dem Ammoniak war ein fein verteilter schwarz-brauner Niederschlag bemerkbar, der wegen seiner leichten Löslichkeit in Natriumhypochlorit als Arsen angesprochen wurde. Ein Teil des Arsens war aber auch in die Lösung übergegangen, und zwar bestand dieser vorwiegend aus Arsensäure neben geringen Mengen arseniger Säure.

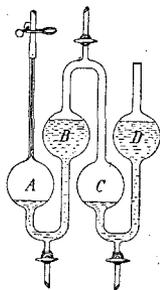
Bei Wiederholung des Versuches beobachteten wir eine weitere auffällige Erscheinung. In der Pipette hatte sich bereits ziemlich viel Arsen abgeschieden, und das Gas wurde, um sein Volumen zu messen, in die Bürette übergefüllt. Beim Zurückdrücken des Gases in die Pipette gelangte ein Teil des Niederschlages mit dem überschüssigen Ammoniak in die offene Kugel der Pipette, verschwand aber beim Schütteln sofort, so dass die vorher schmutzig-braune Flüssigkeit wieder wasserklar wurde. Daraus zogen wir den Schluss, dass die Oxydation des abgeschiedenen Arsens zu arseniger Säure und Arsensäure durch den Sauerstoff der von aussen hinein diffundierenden Luft zu Stande kommt.

Zur Kontrolle wurde etwas Arsen, welches aus einer Arsen-trichloridlösung durch Zinnchlorür ausgefällt war, nach sorgfältigem Auswaschen in einem Kölbchen mit konzentriertem Ammoniak einige

Zeit geschüttelt und kurz absetzen lassen; dann wurden einige Kubikzentimeter der durch die feineren Arseneteilchen getrübten Flüssigkeit in ein anderes Kölbchen abgegossen und in diesem unter Zusatz von noch etwas konzentriertem Ammoniak weitere 4 Stunden geschüttelt. Auch nachdem das Gemenge bis zum nächsten Tage gestanden hatte, war die Trübung noch nicht verschwunden. Aber bei einer Prüfung der Lösung ergab es sich, dass in dieser ein Gemenge von Arsenit und Arseniat enthalten war. Obgleich es uns also nicht gelang, eine klare Lösung zu erhalten, so haben wir doch den Beweis der Löslichkeit des Arsens in Ammoniak erbracht. Dass der aus Arsenwasserstoff entstandene Niederschlag sich so sehr viel leichter löste (selbst grössere Mengen waren spätestens in 5 Minuten vollkommen verschwunden), mag seinen Grund in einer feineren Zerteilung haben, wenn man nicht annehmen will, dass die anfängliche Abscheidung aus einer andern Modifikation oder aus festem Wasserstoffarsen besteht. Bekanntlich wird feuchtes Arsen von der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu arseniger Säure oxydiert¹⁾. Im übrigen erinnert diese Löslichkeit des Arsens in Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff an das analoge Verhalten von metallischem Kupfer.

Wenn wir nun auch so die Entstehung des Arsenits und Arseniats aus dem abgeschiedenen Arsen aufgeklärt hatten, so blieb doch noch die Frage offen, in welcher Weise überhaupt eine Arsenabscheidung zustande kommen konnte. Eine Zersetzung des Arsenwasserstoffs in Arsen und Wasserstoff konnte nicht stattgefunden haben, da in diesem Falle das Gas eine Volumvermehrung hätte erfahren müssen. Wir haben aber stets nur eine Volumverminderung konstatieren können. Auch ein Gehalt der Ammoniakflüssigkeit an gelöstem Sauerstoff konnte nicht so gross sein, wie er zur Oxydation des Gases notwendig gewesen wäre. Es bleibt uns daher nur die Annahme, dass in der Flüssigkeit bei längerem Schütteln sich immer neue Mengen Luftsauerstoff lösen, in demselben Masse, wie dieser durch das auf der andern Seite sich lösende Arsenwasserstoffgas wieder weggenommen wird. Wir stellten daher jetzt neue Versuche an, bei welchen die mit den Gasen zu schüttelnde Flüssigkeit auf der andern

Fig. 39.



¹⁾ Boullay, Journ. de Pharm. **13**, 433 (1827). Schwabe, Brandes Arch. **11**, 262 (1825). Büchner, Brandes Arch. **19**, 258; (1826). Hirschsohn, Russ. Zeitschr. f. Pharm. 1892, S. 612.

Seite nicht mit Luft, sondern mit Wasserstoff in Berührung war. Hierzu bedienten wir uns einer Doppelpipette (Fig. 39, S. 701), bei welcher zwecks bequemerer Füllung an die Verbindungsstücke der Kugeln Rohre mit Hähnen angesetzt waren. Die Pipette wurde zunächst vollständig mit konzentriertem Ammoniak gefüllt, dann der Inhalt der Kugel B durch Wasserstoff verdrängt. Nach dem Einfüllen des arsenhaltigen Gases in die Kugel A war also das mit diesem in Berührung stehende Ammoniak auf der anderen Seite von dem jetzt in der Kugel C befindlichem Wasserstoff begrenzt. Nunmehr blieb selbst bei längerem Schütteln das Ammoniak in den Kugeln A und B hellgelb gefärbt, ohne dass ein Niederschlag zu sehen gewesen wäre. Es zeigte sich aber, dass Arsenwasserstoff sich nicht nur in Ammoniak löst, sondern durch die Flüssigkeit hindurch diffundiert und der ursprünglich reine Wasserstoff der Kugel B, beziehungsweise C, stark arsenhaltig wurde, wie sich leicht durch Silbernitrat nachweisen liess. Daher wurde auch das Ammoniak in der Kugel C gefärbt, und zwar dunkler als das in A. Die Flüssigkeit in der Kugel D, welche mit der Luft in Berührung stand, blieb wieder vollständig farblos. Das Ammoniak der ersten beiden Kugeln, welches also nicht mit Luft in Berührung gewesen war, enthielt etwas arsenige Säure, dagegen fast gar keine Arsensäure. In den beiden anderen Kugeln war die Arsensäure vorherrschend. Dass auch in diesem Falle bereits in den beiden ersten Kugeln eine Reaktion stattfinden konnte, findet seine Erklärung darin, dass etwas Sauerstoff schon von Anfang an in dem Ammoniak gelöst war und durch die äussere Flüssigkeit neuer Sauerstoff hinein diffundierte¹⁾.

Die beträchtliche Löslichkeit des Arsenwasserstoffs in Ammoniak wurde ausserdem dadurch nachgewiesen, dass der Inhalt sowohl der beiden ersten wie auch der beiden letzten Kugeln mit Silberlösung einen intensiv schwarzen Niederschlag gab.

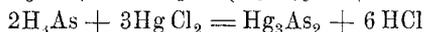
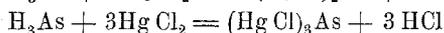
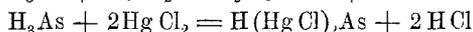
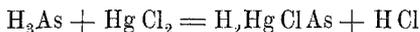
Es zeigte sich überhaupt, dass Arsenwasserstoff ziemlich leicht durch verschiedene Reaktionsflüssigkeiten hindurch diffundiert, und zwar um so leichter, je grösser die Dampftension der betreffenden Flüssigkeit ist. Auf diese Weise können leicht geringe Fehler entstehen, wenn der Arsenwasserstoff zu langsam mit dem Absorptionsmittel reagiert.

¹⁾ Ueber die Diffusion etc. vergl. Stock u. Nielson, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, **39**, 3389, (1906).

Einwirkung auf andere Metallsalze.

Von den übrigen Metallsalzen sind die wichtigsten und am häufigsten als Reagens für Arsenwasserstoff benutzten die Quecksilber- und Kupfersalze. Weiter führte die Anwendung von Bleisalzen zu Resultaten, die den bisher in der Literatur aufgeführten direkt widersprechen. Schliesslich wurden noch Stanni- und Ferrisalze, die ja häufig als Oxydationsmittel fungieren, zur Untersuchung herangezogen.

Quecksilbersalze: Quecksilberchlorid wird nach den Silberzalzen am meisten zum Nachweis von Arsenwasserstoff empfohlen. Dumas¹⁾ und Stromeyer²⁾ geben zuerst an, dass das Quecksilberchlorid zersetzt wird und der letztgenannte erwähnt als Einwirkungsprodukte arsenige Säure und Quecksilberchlorür. Mayençon und Bergeret³⁾ dagegen finden neben Quecksilberchlorür eine Abscheidung von metallischem Arsen. Nach den Untersuchungen von Partheil und Amort⁴⁾ sind diese Produkte jedoch aus dem beim Einleiten von stark verdünntem Arsenwasserstoff zuerst gebildeten $H_2(HgCl)As$ durch Einwirkung von überschüssigem Quecksilberchlorid entstanden. Bei weiterem Einleiten (oder direkt beim Einleiten eines konzentrierteren Gases soll $H(HgCl)_2As$ entstehen, das zuerst von Franceschi⁵⁾ dargestellt und analysiert wurde. Dieses soll sich mit weiterem Arsenwasserstoff zu $(HgCl)_3As$ umsetzen, dessen Zusammensetzung Rose⁶⁾ und Lohmann⁷⁾ feststellten, und schliesslich erhielt als Endprodukt Partheil⁴⁾ Hg_3As_2 . Bei allen diesen Reaktionen entsteht ausserdem noch Salzsäure.



Danach schien uns Quecksilberchlorid nicht geeignet zu sein, um auf die Untersuchung der Reaktionsprodukte eine gewichts- oder mafsanalytische Bestimmung zu begründen. Da wir stets die Reaktions-

1) Annales de Chimie et de Physique (2) **33**, 357, (1826), **44**, 289, (1830).

2) Comm. Soc. Gott. 1826, S. 141.

3) Comptes rendus **79**, 118, (1874); diese Zeitschrift **14**, 95.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch zu Berlin **31**, 594, (1898), Archiv d. Pharmazie. **237**, 121, (1899).

5) L'Orosi **13**, 289, (1890).

6) Poggendorff's Annalen **51**, 423, (1840).

7) Pharm. Zeitung 1891, S. 95; diese Zeitschrift **31**, 361.

flüssigkeit in grossem Ueberschuss anwendeten, war ja doch nur ein Gemenge von mehreren der genannten Einwirkungsprodukte zu erwarten. Wir beschränkten uns darauf, die gasometrische Bestimmung auszuführen. Die Absorption war nicht so schnell wie bei Silberlösungen, war aber doch nach einer halben bis einer Minute fast ganz beendet. So wurden von einem 13-prozentigen Gase nach einer halben Minute durch Schütteln mit einer gesättigten Quecksilberchloridlösung 12,3, nach einer Minute 12,56⁰/₁₀ absorbiert, ebenso wirkte auch eine 1- und 3-prozentige Lösung. Die letzten Spuren Arsenwasserstoffs liessen sich jedoch trotz halbstündigen Schüttelns weder mit verdünnter noch mit konzentrierter Quecksilberchloridlösung absorbieren. Das Volumen blieb während dieser Zeit konstant und das Gas war immer noch arsenhaltig.

Lemoult¹⁾ erhielt bei Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Kalium-Quecksilberjodid einen Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{HgI})_3\text{As}$; W. R. H.²⁾ verwendet Quecksilbercyanid.

Wir haben ebenfalls beide Reagenzien in das Bereich unserer Untersuchung gezogen, aber dieselben sofort wieder fallen gelassen, da ihre Einwirkung bedeutend langsamer und unvollkommener ist, als die vom Quecksilberchlorid. Kalium-Quecksilberjodid absorbierte bei 2 Minuten langem Schütteln in neutraler, wie in alkalischer Lösung (Nessler's Reagens) 13¹/₂⁰/₁₀ eines 16,4-prozentigen Gases, während eine 5-prozentige Quecksilbercyanidlösung in gleicher Zeit nur die Hälfte des vorhandenen Arsenwasserstoffs aufnahm.

Auch mit Mercuronitrat machten wir einen Versuch. Es entstand ebenfalls sofort ein brauner Niederschlag, aber die Wirkung ist schwächer als die von Mercurichlorid; von einer 25-prozentigen Lösung war nach einer Minute noch nicht aller Arsenwasserstoff absorbiert.

Kupfersalze: Kupfersulfat ist ein vielfach³⁾ benutztes Reagens auf Arsenwasserstoff; seine Wirksamkeit ist aber bedeutend schwächer als die der Silbersalze. E. Cohen⁴⁾ fand, dass 5⁰/₁₀ des Gases zu wenig absorbiert wurden.

1) Comptes rendus **139**, 478, (1904).

2) Chem. News **34**, 167, (1876): Jahresber. 1876, S. 197.

3) Soubeiran, Ann. de chim. et phys. (2) **43**, 418, (1830). Dumas, Ann. de chim. et phys. (2) **33**, 355, (1826). Simon, Poggendorff's Annalen **42**, 564, (1836). v. d. Pfordten, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 2899, (1884). Hager, N. Jahrb. d. Pharm. **35**, 92, (1871). Lionet, Comptes rendus **89**, 440; diese Zeitschrift **19**, 344, (1880).

4) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 483, (1898).

Durch Kupfersulfat lässt sich nicht nur Arsenwasserstoff oxydieren, sondern auch der Wasserstoff wird langsam absorbiert. So wurden bei einem 14,6-prozentigen Gase in einer Minute 14,93 % und in einer halben Stunde 16,96 % absorbiert; obgleich aber bereits mehr absorbiert war, als dem Arsenwasserstoff entspricht, war das Restgas doch noch nicht arsenfrei. Auch alkalische Kupferlösungen untersuchten wir.

Fehling'sche Lösung hatte nach einer Minute erst die Hälfte des vorhandenen Arsens absorbiert; nach 5 Viertelstunden war die Reaktion noch nicht beendet. Statt 13,0 waren erst 11,4 % absorbiert und das Gas war noch arsenhaltig.

Ammoniakalische Kupferlösung absorbierte zwar in einer Stunde von demselben Gase 13,1 %, aber dasselbe enthielt nachher noch viel Arsen. Es muss also ein Teil der Absorption auf den Wasserstoff entfallen.

Eine Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure wurde ebenfalls als Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff angewandt. Es trat, ebenso wie auch bei den übrigen Kupferlösungen, sofort eine Schwärzung durch einen aus Arsen und Kupfer bestehenden Niederschlag ein. Nach einer halben Minute waren von dem 13-prozentigen Gase bereits über 8 % absorbiert, nach anderthalb Minuten betrug die Volumenabnahme bereits 14,3 %, und trotzdem enthielt das Gas noch sehr viel Arsen, wie eine Probe mit Silberlösung bewies. Dowzard¹⁾ hatte dagegen überhaupt keine Einwirkung erhalten.

Bleisalze. Nach Simon²⁾ wirkt Bleiazetat auf Arsenwasserstoff nicht ein. Da es aber ein vorzügliches Mittel ist, um Schwefelwasserstoff zurückzubalten, so wird es von Polenske³⁾, Kühn und Säger⁴⁾ Dowzard⁵⁾, Kirkby⁶⁾ und anderen⁷⁾ benutzt, um das beim Marsh'schen Apparat störende Schwefelwasserstoffgas unschädlich zu machen. Auf Grund der Arbeiten von Kirkby ist auch eine dahin gehende Vor-

1) Proc. of the chem. Soc. **17**, 92, (1901); diese Zeitschrift **43**, 415.

2) Poggendorff's Annalen **42**, 564, (1837).

3) Arbeiten des Kais. Gesundheitsamts **5**, 353, (1889); diese Zeitschr. **39**, 663.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 1798, (1890); diese Zeitschrift **39**, 667.

5) Proc. of the chem. Soc. **17**, 92, (1901).

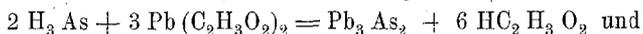
6) Journ. of the Soc. chem. Industr. 1901, S. 281.

7) Zum Beispiel Mai und Hurt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Gen.-Mittel **9**, 197 (1905); diese Zeitschrift **44**, 321; Mayrhofer, Ber. über die 7. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chemie, Speyer 1888, S.141.

schrift in die »chemisch-technischen Untersuchungsmethoden« von Lunge (1904 Bd. 1, S. 378) aufgenommen.

Da wir nun fanden, dass durch Arsenwasserstoff Bleilösung sofort geschwärzt wird, so unterzogen wir das Verhalten des Bleiazetats gegen Arsenwasserstoff einer genaueren Prüfung. Dabei stellte es sich heraus, dass durch ein 3 bis 4-stündiges Schütteln sogar der ganze Arsenwasserstoff absorbiert wurde. Das Restgas gab mit Silbernitrat keine Schwärzung mehr, und die Volumabnahme des Gases stimmte mit dem nach anderen Methoden ermittelten Prozentgehalt überein. 188,35 cc erlitten eine Volumabnahme von 30,3 cc gleich 16,10 %, während durch andere zuverlässige Absorptionsmittel 16,15 % absorbiert wurden.

Bei der Einwirkung des Gases auf die Bleilösung trat stets sofort eine Dunkelfärbung ein, und nach wenigen Minuten schieden sich tief schwarze Flocken ab. Der Niederschlag war arsenhaltig, im Filtrat liess sich arsenige Säure nachweisen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Reaktion ähnlich derjenigen mit Silberlösungen verläuft. Nur scheint die Bildung von Arsenblei Pb_3As_2 vorzuherrschen. Das würde folgenden Gleichungen entsprechen:



Um ganz sicher zu sein, ob nicht etwa ein Teil der von uns beobachteten Reaktion, speziell ob nicht etwa die sofortige Trübung der Flüssigkeit einer Verunreinigung unseres Gases durch Schwefelwasserstoff zuzuschreiben sei, wurde dasselbe einer besonderen Prüfung unterworfen. Etwa 200 cc wurden bis zur beendeten Absorption mit Bromwasser geschüttelt, dann in einer Schale das überschüssige Brom durch Eindampfen entfernt und nun die kochende Lösung mit Chlorbaryum geprüft. Etwa vorhandener Schwefelwasserstoff würde durch Brom zu Schwefelsäure oxydiert werden, und diese müsste mit Chlorbaryum einen Niederschlag geben. Die Flüssigkeit blieb jedoch vollkommen klar, und somit ist die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff in unserem Gase bewiesen.

Mai und Hurt¹⁾ verwenden eine alkalische Bleilösung, um arsenhaltiges Gas von Schwefelwasserstoff zu befreien. Sie verweisen auf

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel **9**, 197 (1905); diese Zeitschrift **44**, 321.

die Vorschrift von Mayrhofer¹⁾, die einzusehen uns bisher nicht möglich war. Wir haben nunmehr sowohl eine alkalische Bleitartrat-Lösung wie auch eine Natriumplumbit-Lösung in das Bereich unserer Untersuchung gezogen.

Bleitartrat absorbierte in einer halben Minute beinahe die Hälfte, in einer Minute etwas mehr als die Hälfte des vorhandenen Arsenwasserstoffs. Natriumplumbit-Lösung war in seiner Wirkung genau gleich stark, obgleich der Bleigehalt infolge geringerer Löslichkeit bedeutend niedriger war. Die Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass einerseits in der im Laboratorium gebräuchlichen $\frac{1}{1}$ n-Bleiazetat-lösung etwas Weinsäure gelöst und die eben erforderliche Menge $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge zugefügt wurde, und andererseits die $\frac{1}{1}$ n-Bleiazetat-lösung mit so viel $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge versetzt wurde, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder löste.

Stannisalze:²⁾ Zinnchlorid, hergestellt durch Lösen von Natriumstannat (20⁰/₀) in konzentrierter Salzsäure, absorbierte beim Schütteln mit Arsenwasserstoff in einer halben Minute 3,25, in einer halben Stunde 8,7⁰/₀ des 13-prozentigen Gases.

Eine 20-prozentige wässrige Lösung von Natriumstannat hatte genau dieselbe Wirksamkeit. Die Lösungen wurden bald gelb und nach sehr kurzer Zeit schwarz, worauf sich ein dunkler Niederschlag abschied.

Ferrisalze: Eine neutrale Lösung von Eisenchlorid wirkte sehr langsam. Nach einstündigem Schütteln erlitt ein 25-prozentiges Gas nur eine Abnahme von anderthalb Prozent. In saurer Lösung war die Absorption bedeutend schneller, aber nach vierstündigem Schütteln immer noch nicht quantitativ. Das in Lösung gegangene Arsen war zu Arsensäure oxydiert.

Eine alkalische Ferritartrat-lösung zeigte nur eine ganz geringe Gasabsorption und eine dunklere Färbung der Lösung.

1) Ber. über die 7. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertreter d. angew. Chem. Speyer, 1888, S. 141.

2) Soubeiran [Annales de chim. et phys. **43**, 347, (1830)] fand Abscheidung von Zinn.

Zusammenfassung.

1. Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Glycerin, Petroleum, Benzol, Paraffin sind teils wegen ihrer zersetzenden Wirkung, teils wegen ihrer hohen Dampftension oder anderer Eigenschaften als Absperrflüssigkeiten für Arsenwasserstoff ungeeignet.

Am besten hat sich hierfür frisch ausgekochte, möglichst konzentrierte Chlornatriumlösung bewährt.

2. Weisser Phosphor wirkt sowohl in festem wie in geschmolzenem Zustande nur in geringem Mafse zersetzend auf Arsenwasserstoff ein.

3. Durch Silbernitratlösungen wird Arsenwasserstoff schnell und vollkommen absorbiert, während Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Stanni-, Ferri-Salze langsamer wirken und für eine quantitative Bestimmung weniger oder nicht geeignet sind.

4. Die Reaktion mit Silbernitrat in verdünnter neutraler oder schwach saurer Lösung verläuft nicht quantitativ gemäss der Lassaigue'schen Gleichung:

$$\text{H}_3\text{As} + 6 \text{AgNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6 \text{Ag} + 6 \text{HNO}_3,$$

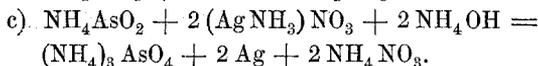
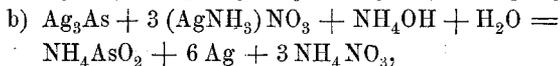
sondern zum Teil auch nach der Gleichung:



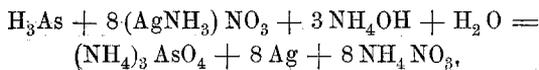
Das abgeschiedene Arsensilber ist gegen überschüssiges Silbernitrat wenig beständig, es reagiert damit allmählich in folgender Weise:



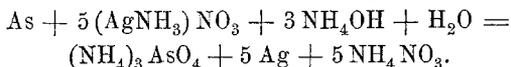
5. In verdünnter ammoniakalischer Silberlösung verlaufen 3 Reaktionen neben-, beziehungsweise nacheinander:



Bei längerem Erhitzen mit überschüssiger ammoniakalischer Silberlösung verläuft die Gesamtreaktion gemäss der Gleichung:



6. Metallisches Arsen wird beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung zu Arsensäure oxydiert nach der Gleichung:



7. Die quantitative Bestimmung der arsenigen Säure nach der Methode von Leop. Mayer lässt sich wohl mit ammoniakalischer Silbernitrat-, nicht aber mit ammoniakalischer Silberchloridlösung ausführen.

8. In ammoniakalischen Flüssigkeiten wird bei Zutritt von Luft Arsenwasserstoff sehr leicht (unter intermediärer Abscheidung von Arsen) bis zu Arsensäure oxydiert.

9. Reiner Wasserstoff scheidet aus Silbernitrat in neutraler Lösung ziemlich schnell, in saurer Lösung langsamer metallisches Silber aus; in ammoniakalischer Lösung erfolgt keine sichtbare Reaktion.

10. Fein verteiltes Silber wird von verdünnter Salpetersäure in geringerer Konzentration als $\frac{1}{1}$ -normal (6,3%) bei gewöhnlicher Temperatur binnen vier Stunden nicht merklich angegriffen.

11. Verdünnte Salpetersäure wird in geringerer Konzentration als $\frac{1}{10}$ -normal von einem Viertel der äquivalenten Menge arseniger Säure bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit zu salpetriger Säure reduziert.

12. Das Reagens von Ilosvay und Lunge zum Nachweis der salpetrigen Säure ist sehr lichtempfindlich; es muss im Dunklen aufbewahrt werden, hält sich dann aber auch in unvollständig gefüllten Flaschen.

Leipzig, Juli 1907.