

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Gute Reaction auf Antimon.

Von

R. Fresenius.

Bereits in die 9te Auflage meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse habe ich eine neue Reaction auf Antimon aufgenommen, welche ebenso empfindlich als charakteristisch ist. Ich gehe im Folgenden genauer und mit Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze auf die Sache ein.

Giesst man eine mit Salzsäure angesäuerte Auflösung eines Antimonsalzes in die Höhlung eines blanken Platintiegel-Deckels oder ein anderes kleines Platingefäss und legt ein Stückchen Zink hinein, so schlägt sich bei irgend concentrirteren Lösungen sofort, bei sehr verdünnten aber erst nach einiger Zeit das Antimon auf der Platinfläche nieder und überzieht dieselbe mit einem bei sehr dünnen Schichten braunen, bei dickeren braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag.

Diese Erscheinung ist so charakteristisch und tritt bei so kleinen Antimonmengen ein, dass sie sehr geeignet ist, dieses Metall, selbst wenn es nur in kleinen Spuren zugegen ist, nachzuweisen. Zum Beweis des Gesagten mögen die folgenden Versuche dienen. Sie wurden angestellt mit Flüssigkeiten von genau bekannten Gehalten. Zu jedem Versuche wurden 2 CC. verwendet; jedesmal wurden 2—4 Tropfen Salzsäure zugefügt und ein Stückchen Zink von der Grösse einer Erbse.

I. Verhalten einer reinen Antimonchlorürlösung.

1. Eine Lösung, welche 1 Theil Antimon in 1000 Theilen Flüssigkeit, also 0,002 Grm. Antimon in 2 CC. enthält, gibt nach sehr kurzer

Zeit einen anfangs braunen, bald fast schwarzen Ueberzug. Derselbe haftet so fest am Platin, dass er von einem Wasserstrahle nicht abgespült wird. Kalte und selbst kochende Salzsäure lösen ihn bei kürzerer Einwirkung nicht, kalte Salpetersäure löst ihn langsam, kochende sogleich.

2. Eine Lösung, welche 1 Theil Antimon in 10000 Theilen, also 0,0002 Grm. in 2 CC. enthält, gibt nach etwa 2 Minuten einen bräunlichen, sich bald vermehrenden, nach 10 Minuten sehr deutlichen und starken dunkelbraunen Ueberzug.

3. Bei dem Verhältnisse 1 : 20000 beginnt die Reaction erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde deutlich sichtbar zu werden. Die Menge des Antimons beträgt bei dieser Verdünnung, wenn man 1 CC. Lösung verwendet, welche Quantität vollkommen genügt, 0,00005 Grm. Eine so verdünnte Antimonchlorürlösung gibt mit Schwefelwasserstoff anfangs nur eine Färbung und erst bei längerem Stehen einen höchst geringen Niederschlag.

4. Bei dem Verhältnisse 1 : 30000 tritt die Reaction ebenfalls noch deutlich, doch erst nach einer halben Stunde ein. — Schwefelwasserstoff färbt eine kleine Menge einer so verdünnten Lösung zwar noch gelblich, aber selbst nach 12 Stunden bemerkt man keinen Niederschlag.

5. Bei dem Verhältnisse 1 : 40000 war die Reaction auch nach längerem Stehen zweifelhaft und bei 1 : 50000 nicht mehr bemerkbar.

Zu diesen Reactionen bemerke ich noch Folgendes:

a) Neben Salzsäure kann die Lösung auch andere Säuren enthalten, nur Salpetersäure ist zu vermeiden. b) Die höheren Sauerstoffverbindungen des Antimons verhalten sich wie das Oxyd. c) Zink muss bei der Reaction immer im Ueberschuss sein. d) Verwendet man ältere Platindeckel, so beobachtet man stets, dass sich der Antimonniederschlag zuerst an den rauheren Stellen bildet.

Da es sich bei analytischen Untersuchungen gewöhnlich darum handelt, Antimon neben Zinn, auch wohl neben Arsen zu erkennen, insofern alle drei Metalle zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ähnliches Verhalten zeigen, und die beiden ersten zusammen erhalten werden, wenn man die Schwefelmetalle mit salpetersaurem und kohlenisaurem Natron schmelzt und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, — oder wenn man sie mit rauchender Salzsäure erwärmt, oder wenn man sie mit kohlenisaurem Ammon digerirt oder mit saurem schwefligsauren Kali behandelt, so erschien es nothwendig, zu untersuchen, wie sich unter den bei der Antimonreaction gegebenen Bedingungen Zinnlösungen, wie sich Arsenlösungen und wie sich Flüssigkeiten verhalten, welche neben Antimon Zinn oder Arsen enthalten.

II. Einfluss des Zinn's auf die Antimonreaction.

1. Bringt man eine Auflösung von Zinnchlorür oder Zinnchlorid in salzsäurehaltigem Wasser, welche 1 Theil Zinn in 1000 Theilen enthält, in einen Platintiegeldeckel und legt ein Stückchen Zink hinein, so überzieht sich das Platin bald mit einem matten grauen Zinn-Ueberzug ziemlich von der Farbe des Platins, welcher mit dem braunschwarzen Antimonniederschlag nicht verwechselt werden kann. Der Zinnniederschlag löst sich in kalter Salzsäure etwas langsam, in erhitzter aber sofort zu Chlorür.

2. Eine Lösung, enthaltend 1 Theil Antimon und 1 Theil Zinn in 2000 Theilen Flüssigkeit, lieferte fast sofort einen charakteristisch braunschwarzen Ueberzug.

3. Eine Lösung, enthaltend 1 Theil Antimon und 10 Theile Zinn in 10000 Theilen Flüssigkeit, lieferte nach $\frac{1}{2}$ —1 Minute eine sehr deutliche Antimonreaction.

4. Auch bei den Verhältnissen 1 Theil Antimon und 20 Zinn in 20000 Theilen und 1 Theil Antimon und 20 Zinn in 40000 Theilen Flüssigkeit wurden grauschwarze Ueberzüge erhalten, welche sich von dem reinen Zinnniederschlage deutlich unterscheiden liessen.

Es ist somit unverkennbar, dass Anwesenheit von Zinn die Antimonreaction nicht allein nicht beeinträchtigt, sondern in Betreff ihrer Empfindlichkeit bedeutend steigert. Behandelt man die Ueberzüge mit Salzsäure kalt oder in gelinder Wärme, so löst sich das Zinn zu Chlorür (in der Lösung durch Quecksilberchlorid leicht nachweisbar), während das Antimon als schwarzes Pulver ungelöst bleibt. Ich bemerke in Betreff der Zinnreaction noch, dass man auch dann metallisches Zinn erhält, wenn man Metazinnsäure mit etwas verdünnter Salzsäure in ein Platinschälchen bringt und Zink hineinlegt. Man ersieht daraus, dass man, in angegebener Art operirend, einen Gehalt von Antimonoxyd oder Antimonsäure in Metazinnsäure rasch und auf empfindliche Weise entdecken kann. Auch den aus antimonsaurem Natron und aus in Salzsäure schwer löslichem Zinnoxid bestehenden Rückstand, welchen man bei der qualitativen Analyse erhält, wenn man die Schwefelmetalle mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron schmelzt und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, prüft man am einfachsten in der Art weiter, dass man ihn auf einem Platintiegeldeckel mit verdünnter Salzsäure erwärmt und nach dem Erkalten — unbekümmert darum, ob sich Alles gelöst hat oder nicht — Zink einlegt. Das Antimon gibt sich dann sogleich, das Zinn aber dann zu erkennen, wenn man nach beendigter Ausfällung

das ungelöste Zinkstückchen herausnimmt, den Ueberzug auf dem Platin mit Salzsäure erwärmt und die Lösung mit Quecksilberchlorid prüft.

III. Einfluss des Arsens auf die Antimonreaction.

Bringt man eine Lösung von arseniger Säure in Wasser, angesäuert mit Salzsäure, in einen Platintiegel-Deckel und legt ein Stückchen Zink hinein, so entwickelt sich Arsenwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas und Arsen scheidet sich aus. Letzteres legt sich entweder fest an das Zink an oder es findet sich in schwarzen Flocken in der Flüssigkeit. An der Platinfläche haftet es nicht, letztere erscheint daher, mit Wasser abgespült, blank. — Bei Anwesenheit von Arsensäure ist die Abscheidung von Arsen weit geringer und selbst bei dem Verhältnisse 1 Arsen zu 100 Wasser umgibt sich nur das Zink damit.

Es verhält sich somit arsenige wie Arsensäure gegen Platin und Zink wesentlich anders als Antimon, und es ist eine Verwechselung beider bei der angegebenen Reaction nicht wohl möglich, ebenso wenig beeinträchtigt die Anwesenheit von Arsen die Reaction auf Antimon, wie folgende Versuche lehren,

2 CC. Flüssigkeit, enthaltend 1 Antimon, 9 Arsen (als arsenige Säure) und 10000 Wasser, gaben eine eben so deutliche Reaction, als ob Arsen nicht vorhanden gewesen wäre.

2 CC. Flüssigkeit, enthaltend 1 Antimon, 100 Arsen (als Arsensäure) 20000 mit Salzsäure angesäuertes Wasser, wurden auf einem Platindeckel, und 2 CC. Flüssigkeit, enthaltend die gleiche Menge Antimon, Wasser und Salzsäure, aber kein Arsen, auf einem zweiten zu gleicher Zeit mit Zink in Berührung gebracht. Nach 15—20 Minuten waren an beiden Platinflächen braunschwarze Anflüge von gleicher Stärke bemerkbar.

Auch wenn Zinn- und Arsenlösung zusammen auf Platin der Einwirkung des Zinks ausgesetzt werden, tritt keine Erscheinung ein, welche zu Verwechselung Veranlassung gibt.

2 CC. einer Flüssigkeit, welche enthielt 1 Zinn (als Chlorid), 1 Arsen (als Arsensäure) und 200 salzsäurehaltiges Wasser, lieferten, auf Platin mit Zink in Berührung, eine hellgraue reichliche Zinnausscheidung. Nach dem Erwärmen mit Salzsäure erschien die Platinfläche blank.

Ist aber Antimon neben Zinn und Arsen vorhanden, so tritt die Reaction sogleich und zwar in ähnlicher Weise ein, als ob nur Zinn neben dem Antimon vorhanden gewesen wäre.

2 CC. einer Flüssigkeit, enthaltend 50 Zinn (als Chlorid) 50 Arsen (als Arsensäure), 1 Antimon (als Chlorür) und 20000 salzsäure-

haltiges Wasser, lieferten in der That nach etwa einer halben Stunde eine unverkennbare Reaction. Die Zinnausscheidung war entschieden schwärzlich. Beim Erwärmen mit Salzsäure erschien die Platinfläche, nachdem eben alles Zinn gelöst war, schwärzlich, auch konnten deutlich ungelöst gebliebene Antimonflöckchen wahrgenommen werden.

Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure in der Siedhitze.

Von

R. Fresenius.

Die jetzt am meisten gebräuchliche Methode, organische Materien zu zerstören, wenn in solchen Arsen oder andere Metallgifte nachgewiesen werden sollen, besteht bekanntlich darin, dass man die Masse mit verdünnter Salzsäure erwärmt und chlorsaures Kali einträgt, bis der Zweck der Auflösung und Entfärbung erreicht ist.

Obgleich nun von v. Babo und mir ¹⁾ schon vor langer Zeit nachgewiesen worden ist, dass sich aus einer siedenden Mischung von Arsensäure in verdünnter Salzsäure kein Arsen verflüchtigt, so taucht doch immer von Zeit zu Zeit die gegentheilige Befürchtung auf, so dass einige Chemiker empfohlen haben, die Operation in einer Retorte vorzunehmen, wodurch sie offenbar an Einfachheit bedeutend verliert.

Um nun in dieser Beziehung alle Zweifel zu beseitigen, musste der Ausdruck «verdünnte Salzsäure» näher präcisirt werden. Ich bat daher Herrn A. Souchay in dieser Hinsicht einige entscheidende Versuche anzustellen und theile nachstehend die Art der Ausführung und die erhaltenen Resultate mit.

1. 10 Grm. krystallisiertes arsensaures Natron, welches keine Spur von arseniger Säure enthielt, 100 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und 200 CC. Wasser wurden in eine tubulirte Retorte gebracht; der schräg aufwärts gerichtete Hals derselben war mit einem gläsernen Kühlapparat und dessen Ende mit einer Vorlage verbunden.

¹⁾ Fresenius und v. Babo über ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittlung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen, Annal. d. Chem. u. Pharm. 49. 296.