Metallgifte I.

Die Untersuchung des in Ammoniak-Schwefelammonium löslichen Teiles vom Schwefelwasserstoffniederschlage.

Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer.

Der nach den obigen Angaben mit Hilfe einer heissen Ammoniak-Schwefelammoniummischung hergestellte, durch gelöste organische Stoffe [1]) meist stark dunkelbraun gefärbte Auszug des »Schwefelwasserstoffniederschlags« wird in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der bleibende Rückstand nach dem Erkalten mit rauchender Salpetersäure durchfeuchtet, dann wiederum eingedampft. Der hierbei bleibende Rückstand wird mit etwa der dreifachen Menge [2]) einer Mischung aus zwei Teilen Natronsalpeter und einem Teil trockener Soda innig verrieben, dieses Gemisch auf dem Wasserbade gut ausgetrocknet, dann in kleinen Mengen in einen glühenden Porzellantiegel, der wenig geschmolzenen Natronsalpeter enthält, allmählich eingetragen. Ist das ganze Gemisch in den Tiegel eingetragen, so wird dieser, eventuell unter Zugabe von wenig Natronsalpeter, noch kurze Zeit erhitzt, bis nämlich der Inhalt des Tiegels zu einer, meist farblosen Flüssigkeit zusammengeschmolzen ist. Bei Vorhandensein von Kupfer ist die Schmelze durch entstandenes Kupferoxyd grau oder schwarzgrau gefärbt. Die erhaltene Schmelze, welche arsensaures, pyroantimonsaures und zinnsaures Natrium sowie Zinnoxyd und Kupferoxyd enthalten kann, weicht man nach dem Erkalten mit heissem Wasser auf, spült sie in eine Kochflasche und fügt zu der so erhaltenen klaren oder trüben, Flüssigkeit wenig Natriumbikarbonat, um die kleinen Mengen von etwa gelöstem zinnsaurem Natrium zu zersetzen und das gesamte Zinn als Zinnsäure (Zinnoxyd) zur Abscheidung zu bringen; alsdann filtriert man ab.

Das Filtrat (A) enthält dann etwa vorhandenes Arsen als arsensaures Natrium, AsO_4Na_2H, während

der Filterrückstand (B) pyroantimonsaures Natrium, $Sb_2O_7Na_2H_2$, Zinnoxyd und Kupferoxyd enthalten kann [3]).

---

[1]) Es ist beachtenswert, dass bei derartigen toxikologischen Untersuchungen in der salzsauren Lösung — auch bei Abwesenheit von Metallen — durch Schwefelwasserstoff in den meisten Fällen ein dunkel gefärbter Niederschlag entsteht (s. oben), der durch die stets noch vorhandenen organischen Substanzen veranlasst wird, und der meistens in dem heissen Ammoniak-Schwefelammonium-Gemisch mit dunkelbrauner Farbe löslich ist.

[2]) Bei Uebungsbeispielen werden in den meisten Fällen 3 g einer Mischung aus 2 g Natronsalpeter und 1 g Soda genügen. Ein grosser Ueberschuss von Salpeter ist zu vermeiden.

[3]) Auch bei Abwesenheit der unter B angeführten Stoffe erhält man in der Regel einen geringen, wasserunlöslichen Rückstand, der vom Porzellantiegel herrühren kann, dessen Glasur durch die Salpeter-Sodaschmelze teilweise aufgeschlossen wird.

Die Untersuchung des erhaltenen Filtrats A auf Arsen.

Der Nachweis des Arsens beruht bei toxikologischen Untersuchungen im allgemeinen darauf, dass man das Arsen als solches, also im elementaren Zustande, zur Abscheidung bringt, wodurch der einwandsfreie Nachweis über das Vorhandensein dieses Giftstoffes geliefert werden kann. Von den verschiedenen Methoden, welche dies bezwecken, haben besonders zwei in der gerichtlichen Chemie Eingang gefunden, nämlich die Methode von Berzelius-Marsh und diejenige von Fresenius-v. Babo. Beide Verfahren zeichnen sich durch grosse Genauigkeit aus und schliessen zudem eine Verwechslung des Arsens mit dem, in mancher Hinsicht ähnlichen Antimon vollkommen aus.

Ueber den äusserst empfindlichen Nachweis des Arsens auf biologischem Wege mit Hilfe bestimmter Schimmelpilze und über die elektrolytische Abscheidung des Arsens an der Kathode als Arsenwasserstoff finden sich nähere Angaben im fünften Hauptabschnitt des Buches.

1. Das Verfahren von Berzelius-Marsh.

Prinzip. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass die Sauerstoffverbindungen des Arsens, die arsenige Säure und Arsensäure sowie die Arsenite und Arseniate, durch naszierenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff, AsH_3, übergeführt werden:

$$\begin{matrix} As_2 & O_3 \\ 6H & 6H \end{matrix} = 2AsH_3 + 3H_2O. \quad - \quad \begin{matrix} [As_2 & O_5 . 3OH_2] \\ 6H & 10H \end{matrix}\ ^{1)} = 2AsH_3 + 8H_2O,$$

der in der Glühhitze in seine Elemente zerfällt, also unter Abscheidung von metallischen Arsen: $AsH_3 = As + 3H$. — Bildung eines Arsenspiegels.

Entzündet man ferner Arsenwasserstoff enthaltenden Wasserstoff, so verbrennt er mit bläulichweisser Flamme (α); hält man in diese Flamme eine kalte Porzellanschale, so verbrennt nur der Wasserstoff und das Arsen schlägt sich auf der Schale im metallischen Zustande nieder (β). — Bildung von Arsenflecken:

$$\alpha.\ \begin{matrix} 2As & H_3 \\ 3O & 3O \end{matrix} = As_2O_3 + 3H_2O. \quad - \quad \beta.\ \begin{matrix} 2As & H_3 \\ & 3O \end{matrix} = 2As + 3H_2O.$$

Leitet man arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoff in eine verdünnte Silbernitratlösung, so wird metallisches Silber als schwarzer Niederschlag gefällt und arsenige Säure geht in Lösung:

$$AsH_3 + 3(O|H_2) + 6(NO_3|Ag) = AsO_3H_3 + 6HNO_3 + 6Ag.$$

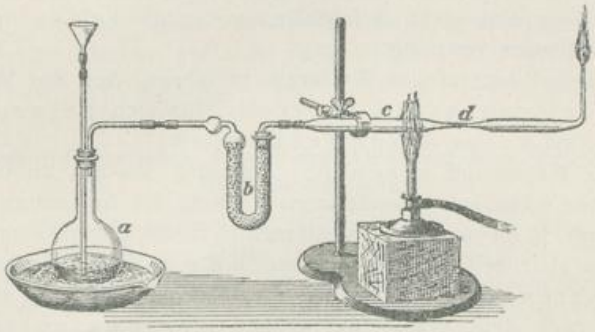
Ausführung. Die nach den obigen Angaben (S. 133) bereitete Lösung der Schmelze, also das Filtrat A, welches arsensaures Natrium enthalten kann, säuert man mit arsenfreier verdünnter Schwefelsäure an, dampft es dann in einem Porzellanschälchen auf einer Asbestplatte über kleiner Flamme ein, versetzt den Rückstand zur vollständigen Entfernung

---

[1]) $2AsO_4H_3$ kann dualistisch geschrieben werden $[As_2O_5 . 3OH_2]$.

von etwa noch vorhandener Salpetersäure mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt nun weiter, bis reichlich die schweren weissen, senkrecht in die Höhe steigenden Dämpfe der Schwefelsäure auftreten. Der Rückstand[1]) im Porzellanschälchen bildet dann eine dicke, farblose, stark sauer reagierende Flüssigkeit, die etwa vorhandenes Arsen als Arsensäure AsO_4H_3 enthält, und die häufig beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Die Lösung dieses Rückstandes in Wasser wird im Marshschen Apparate auf einen Gehalt an Arsen untersucht. — Diese Lösung eignet sich auch vorzüglich für den elektrolytischen Nachweis des Arsens (vergl. die betr. Angaben im V. Abschnitt des Buches).

Fig. 13.



Apparat von Marsh zum Arsen- und Antimonnachweis.
a Entwicklungsflasche; *b* Chlorcalciumröhre; *c* Kaliglasröhre; *d* Arsenspiegel.

Marshscher Apparat. Man bringt in die Entwicklungsflasche *a* des Apparates (Fig. 12) arsenfreies Zink[2]), gekörnt oder in kleineren Stangen, in einer Menge von 25 bis 30 g und giesst durch die Trichterröhre eine mässig verdünnte kalte Schwefelsäure (mit 15 bis 16 Proz. SO_4H_2)[3]) dazu. Die Wasserstoffentwicklung darf keine allzu lebhafte sein, weil sonst die Flüssigkeit in der Entwicklungsflasche sich zu stark erwärmen könnte; in diesem Fall kann nämlich die Schwefelsäure zum Teil zu schwefliger Säure und weiterhin zu Schwefelwasserstoff reduziert

[1]) Um sicher zu sein, dass alle Salpetersäure entfernt ist, untersuche man einige Tropfen dieses Rückstandes nach dem Vermischen mit konz. Schwefelsäure mit Hilfe von Ferrosulfatlösung auf Salpetersäure.

[2]) Ein Zink, von welchem 15 bis 20 g mit arsenfreier Schwefelsäure während einer Stunde in der stark erhitzten Kaliglasröhre *c* des Marshschen Apparates keinen Anflug von Arsen, also keine Spur eines Arsenspiegels liefert, ist praktisch genommen arsenfrei!

[3]) Eine für den Marshschen Apparat geeignete Säure erhält man durch Mischen von 5 Vol. Wasser mit 1 Vol. arsenfreier konzentrierter Schwefelsäure.

werden, wodurch dann der Nachweis des Arsens mehr oder weniger beeinträchtigt wird.

Wird daher die Entwicklungsflasche *a* zu heiss, so muss sie durch Einstellen in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale gut gekühlt werden. Beim Operieren mit dem Apparat von Marsh hat man folgende Vorsichtsmassregeln zu beobachten:

1. Man hat sich zunächst davon zu überzeugen, dass der Apparat vollkommen dicht ist.

2. Der Wasserstoff muss vor dem Entzünden möglichst frei von Luft sein; dies ist der Fall, wenn das in einem trockenen Reagensglase aufgesammelte Wasserstoffgas beim Entzünden ohne Detonation verbrennt; der aus der Kaliglasröhre *c* ausströmende Wasserstoff kann dann, ohne jede Gefahr einer Explosion des Apparates, entzündet werden! Ist der Apparat dicht und die Wasserstoffentwicklung eine nicht zu lebhafte, so ist die Luft im Apparate in etwa acht Minuten verdrängt.

3. Man hat hierauf den Nachweis zu führen, dass der Wasserstoff völlig frei von Arsen ist: er darf für sich keinen Arsenspiegel und keine Arsenflecke geben.

Ist der Wasserstoff arsenfrei befunden worden, so bringt man die erhaltene wässerige, schwefelsaure Lösung, die Arsensäure enthalten kann (S. 135), in kleinen Mengen, allmählich in die Entwicklungsflasche *a*, indem man gleichzeitig die Reduktionsröhre *c* an der bezeichneten Stelle zur stärksten Rotglut erhitzt. Ist die fragliche Lösung arsenhaltig, so mischt sich dem Wasserstoff alsbald Arsenwasserstoff bei, und es bildet sich, unter Umständen schon nach einigen Minuten, in der Kaliglasröhre *c*, nämlich hinter der stark erhitzten Stelle, ein glänzender, mehr oder weniger schwarzer Arsenspiegel. Sind nur minimale Spuren von Arsen vorhanden, so scheidet sich im engeren Teil der Reduktionsröhre erst nach längerer Zeit ein brauner oder schwarzbrauner Anflug von Arsen ab. Hält man hinter den Arsenspiegel ein Stück weisses Papier, so ist selbst ein minimaler Arsenanflug noch deutlich zu erkennen. — Nimmt man hierauf den Bunsenbrenner von *c* weg, so färbt sich die Wasserstoffflamme bei Vorhandensein von Arsen bläulichweiss, und es steigen gleichzeitig aus der Flamme weisse Dämpfe von Arsentrioxyd auf. Hält man jetzt in die Wasserstoffflamme eine kalte Porzellanschale, so entsteht auf ihr ein glänzender, schwarzer Fleck, ein sog. Arsenfleck, wenn Arsen zugegen ist. Auch an seinem charakteristischen Knoblauchgeruche kann der Arsenwasserstoff leicht erkannt werden, wenn man die Wasserstoffflamme auslöscht und das Gas ausströmen lässt. Sind dem Wasserstoff selbst nur Spuren von Arsenwasserstoff beigemengt, so macht sich der letztere durch seinen Geruch bemerkbar.

Auf einem dritten Wege kann das Arsen mit Hilfe des Marshschen Apparates nachgewiesen werden, wenn man den fraglichen Wasserstoff, nachdem die Flamme ausgelöscht ist, in eine verdünnte, neutrale Silber-

nitratlösung einleitet. Ist der Wasserstoff arsenhaltig, so färbt sich die Silbernitratlösung erst dunkel, und es scheidet sich alsbald ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber ab, während arsenige Säure und freie Salpetersäure in Lösung gehen (Gleichung S. 134). Filtriert man das ausgeschiedene Silber durch ein Doppelfilterchen ab und fügt zum klaren Filtrat, zur Neutralisation der freien Säure, mit Hilfe eines Glasstabes wenige Tröpfchen stark verdünnte Ammoniakflüssigkeit hinzu, so kann man den gelblichweissen, flockigen Niederschlag von arsenigsaurem Silber, AsO_3Ag_3, hervorrufen. Da dieser Niederschlag in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich, kann er nur in einer neutralen Lösung entstehen.

Hält man über die Oeffnung der Reduktionsröhre *c*, nachdem die Flamme gelöscht ist, einen Papierstreifen, der mit einer konzentrierten Silbernitratlösung (1 + 1) befeuchtet ist, so färbt er sich gelb, wenn der ausströmende Wasserstoff Arsenwasserstoff enthält; wird der gelbe Flecken auf dem Papierstreifen mit Wasser befeuchtet, so färbt er sich schwarz. Gutzeitsche Arsenprobe (vergl. S. 140).

Unterschiede zwischen Arsen- und Antimonflecken, Arsen- und Antimon-Spiegeln.

Der Antimonwasserstoff, SbH_3, der durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf verschiedene Antimonpräparate (wie $SbCl_3$, Sb_2O_3, $HSbO_3$, Brechweinstein) entsteht, verhält sich im Marshschen Apparate ähnlich wie der Arsenwasserstoff, d. h. er bildet Flecke und Spiegel und fällt aus einer Silbernitratlösung einen schwarzen Niederschlag, der freilich nicht aus metallischem Silber, sondern aus Antimonsilber, ($SbAg_3$), besteht.

Obwohl das Arsen nach dem angegebenen Verfahren vom Antimon getrennt wird und somit ein antimonhaltiges Arsen bei der Prüfung im Apparate von Marsh so gut wie ausgeschlossen ist, so scheint es doch angezeigt zu sein, an dieser Stelle die Unterschiede von Arsen und Antimon anzugeben, zumal es stets nötig sein wird, erhaltene Arsenflecke und Arsenspiegel als solche näher zu charakterisieren. — Auch ist es in vielen Fällen geboten, besonders wenn man glaubt, Antimon gefunden zu haben, mit der vermutlich antimonhaltigen Flüssigkeit im Marshschen Apparate Antimonflecke und Antimonspiegel zu erzeugen, um die Anwesenheit des Antimons weiter zu bestätigen. (Siehe bei Antimon.)

Die folgenden Unterschiede zwischen Arsen- und Antimonflecken, Arsen- und Antimonspiegeln sind bemerkenswert:

a) Der Arsenspiegel ist stark metallisch-glänzend, schwarzbraun und leicht beweglich, d. h. er lässt sich infolge seiner grossen Flüchtigkeit durch Erhitzen im Wasserstoff leicht weiter sublimieren. — Der Antimonspiegel ist direkt hinter der erhitzten Stelle, wo er zusammenschmilzt, silberweiss, in den der Flamme entfernteren Lagen fast schwarz und wenig glänzend; da Antimonwasserstoff schon bei niedrigerer Temperatur zersetzt wird, als Arsenwasserstoff, scheidet sich das Antimon auch vor der erhitzten Stelle aus. Der Antimonspiegel ist bei höherer Temperatur flüchtig und lässt sich daher weniger leicht sublimieren.

b) Der Arsenfleck ist glänzend, schwarzbraun, an weniger dichten Stellen schön braun und in Natriumhypochloritlösung zu arseniger Säure leicht löslich:

$$3H_2O + 2As + 3(O|NaCl) = 2AsO_3H_3 + 3NaCl.$$

Der Antimonfleck ist nicht glänzend, matt, sammetschwarz, auch in dünnen Schichten niemals braun, sondern dunkel, graphitartig und in Natriumhypochloritlösung unlöslich.

c) Der Arsenfleck wird von einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure oder von feuchtem Chlor leicht zu Arsensäure gelöst; setzt man hierauf Silbernitrat hinzu und neutralisiert mit Ammoniak, so bildet sich ein rötlicher Niederschlag von Silberarseniat, AsO_4Ag_3.

Der Antimonfleck verschwindet gleichfalls durch Salpetersäure oder feuchtes Chlor; Silbernitrat gibt aber keinen gefärbten Niederschlag.

d) Ein Arsenspiegel, der sich in der Kaliglasröhre befindet, gibt bei gelindem Erhitzen im trockenen Schwefelwasserstoffstrome gelbes Arsentrisulfid; ein Antimonspiegel färbt sich unter denselben Bedingungen braunrot (Kermesfarben) bis schwarz unter Bildung von Antimontrisulfid.

e) Auch in dem Verhalten gegen verdünnte Silbernitratlösung zeigen sich Arsen- und Antimonwasserstoff verschieden; in beiden Fällen entstehen schwarze Niederschläge. Durch Arsenwasserstoff wird aber metallisches Silber gefällt und im Filtrate davon lässt sich arsenige Säure nachweisen; der Antimonwasserstoff dagegen fällt Antimonsilber (Ag_3Sb), und in der abfiltrierten Flüssigkeit ist keine Spur von Antimon zu finden. Zum Nachweise des Antimons wird der schwarze Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und mit einer 10 bis 15%igen Weinsäurelösung tüchtig ausgekocht, wobei das Antimon vollständig in Lösung geht, während das Silber als grauweisser Rückstand bleibt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit verdünnter Salzsäure versetzte weinsaure Antimonlösung wird orangerotes Schwefelantimon gefällt.

2. Das Verfahren von Fresenius-v. Babo.

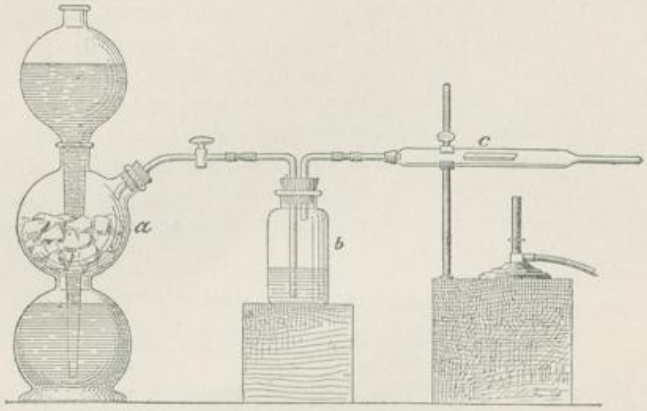
Prinzip. Diese Methode gründet sich darauf, dass die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Arsens beim Zusammenschmelzen mit Soda und Cyankalium unter Bildung eines Arsenspiegels reduziert werden; das Cyankalium wird hierbei in cyansaures oder sulfocyansaures Kalium übergeführt:

$$As_2O_3 + 3KCN = As_2 + 3CONK$$
$$As_2S_3 + 3KCN = As_2 + 3CNSK.$$

Ausführung. Die nach dem obigen Verfahren erhaltene, wässerige, schwefelsaure Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthält (S. 135), wird zur Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure, mit einigen ccm schwefliger Säure so lange erhitzt, bis der Geruch nach der letzteren vollständig verschwunden ist. In diese mit Wasser verdünnte Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoff ein, sammelt einen entstandenen Niederschlag (As_2S_3) auf einem Filterchen, löst ihn nach dem Auswaschen auf dem Filter in wenig heissem Ammoniak auf, dampft die Lösung im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade ein

und erhitzt den Rückstand mit konzentrierter Salpetersäure. Nach dem vollständigen Verdampfen der letzteren wird der Rückstand mit wenig Wasser befeuchtet, mit trockener Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt, dann, nach dem vollständigen Austrocknen auf dem Wasserbade, mit dem mehrfachen Volumen einer Mischung aus 3 Teilen trockenem Natriumkarbonat und 1 Teil reinem Cyankalium fein zerrieben.

Fig. 14.

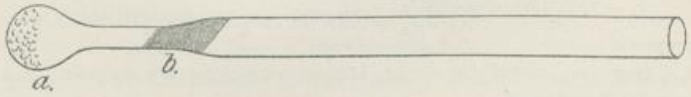


Reduktionsapparat zum Nachweis von Arsen nach Fresenius-v. Babo.

a. Kohlensäureentwickler; *b.* Trockenflasche mit reiner konzentrierter Schwefelsäure; *c.* Kaliglasröhre mit Schiffchen.

Dieses Gemisch wird in einem Porzellanschiffchen, das sich in einer schwer schmelzbaren Kaliglasröhre befindet, im Kohlensäurestrom erhitzt (vergl. Fig. 14); die Kohlensäure ist mit Hilfe von arsenfreier konzentrierter Schwefelsäure zu trocknen. Die Kaliglasröhre wird an der Stelle, wo das Schiffchen liegt, zuerst nur gelinde erhitzt, um etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen, schliesslich bis zur stärksten Rotglut; an dem kälteren Teile der Röhre entsteht dann ein Arsenspiegel, falls das Untersuchungsobjekt arsenhaltig ist.

Fig. 15.



a. Substanzmischung; *b.* Arsenspiegel.

Weit einfacher gestaltet sich der Nachweis des Arsens mit Cyankalium, wenn man die völlig trockene, arsenhaltige Substanz (As_2O_3, As_2S_3) in einem zur Kugel ausgezogenen Glühröhrchen (Fig. 14) mit einer trockenen Mischung aus Soda und Cyankalium bis zum Schmelzen des Inhalts stark glüht. In dem verengten Teil des Glühröhrchens erhält man einen Arsenspiegel.

Weitere Verfahren des Arsennachweises.

1. Der Arsennachweis der Pharm. Germ. ed. IV — Bettendorffsche Arsenprobe — beruht darauf, dass eine konzentrierte Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure aus der arsenigen Säure schon in der Kälte, aus Arsensäure erst beim Erhitzen oder bei längerem Stehen metallisches Arsen abscheidet. Zweckmässig verwendet man für diese Reaktion die Solutio Stanni chlorati[1]) des Arzneibuches. Bei minimalen Mengen von Arsen tritt nur eine Rot- bis Braunrotfärbung der Flüssigkeit ein; sind mehr als Spuren von Arsen vorhanden, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Arsen ab:

$$\begin{array}{l} As_2\left|O_3\right| \\ \quad 6(H\left|Cl\right) + 3SnCl_2 = 2As + 3H_2O + 3SnCl_4 \\ [As_2\left|O_5\right| . 3OH_2] \\ \quad 10(H\left|Cl\right) + 5SnCl_2 = 2As + 8H_2O + 5SnCl_4. \end{array}$$

Für diese Probe eignet sich die oben erhaltene, wässerige, schwefelsaure Lösung, die etwa vorhandenes Arsen als Arsensäure enthält. — Die Bettendorffsche Arsenprobe ist nicht so empfindlich, wie diejenige von Marsh.

2. Der Arsennachweis der Pharm. Germ. ed. II. — Die Gutzeitsche Arsenprobe. Die geringsten Spuren von arseniger Säure und Arsensäure, sowie deren Salze, lassen sich nach Gutzeit[2]) noch sicher erkennen, wenn man in einer Probierröhre aus arsenfreiem Zink und verdünnter, reiner Salzsäure Wasserstoff entwickelt, zur Beseitigung von etwa vorhandener schwefliger Säure oder von anwesendem Schwefelwasserstoff einige Tropfen Jodlösung (Jodwasser) bis zur Gelbfärbung, alsdann das zu untersuchende Objekt zusetzt und schliesslich die Oeffnung des Röhrchens mit einem Baumwollpfropfen lose verschliesst. Legt man auf die Oeffnung des Röhrchens einen Papierstreifen, der mit einer konzentrierten Silbernitratlösung (1 : 1) befeuchtet ist, so färbt sich dieser bei Vorhandensein von Arsen zitronengelb, indem eine molekulare Verbindung von Arsensilber mit Silbernitrat entsteht:

$$3AgNO_3 + \begin{array}{l} 3Ag\left|NO_3\right. \\ \quad As\left|\ H_3\right. \end{array} = [AsAg_3 . 3AgNO_3] + 3NO_3H.$$

---

[1]) Ueber die Darstellung dieser Lösung vergleiche die Angaben unter »Die Bereitung der Reagentien«.

[2]) Gutzeit, Pharm.-Zeitung 1879. 263 und Th. Poleck und K. Tümmel, Berichte d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 2435 (1883).

Um den gelben Fleck bildet sich allmählich ein schwarzbrauner Rand und beim Befeuchten mit Wasser färbt er sich infolge Ausscheidung von metallischem Silber sofort schwarz:

$$3\left(\begin{matrix}[As\\HO\end{matrix}\middle|\begin{matrix}Ag_3 . 3Ag\\\\\end{matrix}\middle|\begin{matrix}NO_3]\\H)\end{matrix}\right) = AsO_3H_3 + 6Ag + 3NO_3H.$$

Die Empfindlichkeit dieser Arsenprobe ist sehr gross; einen Tropfen einer 0,1%igen Kaliumarsenitlösung färbt das Silberpapier noch deutlich gelb; es lassen sich demnach mit der Gutzeitschen Probe noch 0,00005 g As_2O_3 nachweisen. Für die Gutzeitsche Arsenprobe eignet sich die wässerige, schwefelsaure Lösung, welche vorhandenes Arsen als Arsensäure enthält. (Siehe S. 135.)

Die Gutzeitsche Arsenprobe ist bei Weitem nicht so charakteristisch für Arsen, wie die von Marsh, da auch Antimon- und Phosphorwasserstoff, der bei einem Phosphorgehalt des Zinks auftreten kann, und selbst Kohlenwasserstoffe eine Färbung des Silbernitratpapieres hervorrufen können. — Auch trockener Schwefelwasserstoff verursacht auf dem mit konzentrierter Silbernitratlösung befeuchteten Papier einen gelben oder gelbgrünen Fleck, der sich mit einem schwarzen Rande umgibt und von diesem aus allmählich vollständig schwarz wird. Nach Poleck (a. a. O.) hat die gelbe Verbindung die Zusammensetzung ($Ag_2S . NO_3Ag$).

Die Untersuchung des Filterrückstandes B auf Antimon, Zinn und Kupfer.

Der oben erhaltene, in Wasser unlösliche Rückstand (B) der Schmelze, der pyroantimonsaures Natrium, Zinnoxyd und Kupferoxyd enthalten kann, wird auf dem Filter mit heisser, mässig verdünnter Salzsäure (gleiche Teile konzentrierte Säure und Wasser) wiederholt übergossen, bis fast alles in Lösung gegangen ist. War die Schmelze und der Filterrückstand B grau oder schwarz gefärbt, so untersucht man zunächst einen Teil der erhaltenen salzsauren Lösung mit überschüssigem Ammoniak (Blaufärbung) und mit Ferrocyankalium (braunroter Niederschlag oder braunrote Färbung) auf Kupfer. — Den übrigen Teil der salzsauren Lösung dampft man in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade bis auf wenige Tropfen ein und bringt 2 oder 3 Tropfen davon auf einem Platinblech mit einem Stäbchen Zink zusammen; bei Gegenwart von Antimon entsteht auf dem Platinblech ein schwarzer Fleck. — Zinn bewirkt einen grauen und Kupfer einen dunkelrotbraunen Fleck auf dem Platinblech. Beide Flecken können nicht gut mit dem Antimonfleck verwechselt werden. — Den noch vorhandenen Rest der salzsauren Lösung vom Filterrückstand B verdünnt man mit etwas Wasser, fügt ein Stückchen Zink hinzu und lässt so lange stehen, bis die Wasserstoffentwicklung beendigt ist. Schwarze Metallflocken, die sich hierbei ausscheiden, werden auf einem Filterchen gesammelt, gut ausgewaschen,

dann mit wenig konzentrierter Salzsäure gelinde erwärmt und eventuell filtriert. Antimon bleibt hierbei ungelöst, während Zinn als Zinnchlorür ($SnCl_2$) in Lösung geht, das sich also im Filtrate vorfindet und durch die folgenden Proben erkannt wird:

Zinn. a) Einen Teil des Filtrates versetzt man mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung; enthält es Zinn, so entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der beim Erwärmen in graues, metallisches Quecksilber übergeht, falls Zinnchlorür im Ueberschusse vorhanden ist.

b) Ein anderer Teil des Filtrates gibt, falls dieses zinnhaltig ist, mit einigen Tropfen einer verdünnten Mischung aus Ferrichlorid und Ferricyankalium einen blauen Niederschlag von Berlinerblau.

Diese Probe ist nicht charakteristisch für Zinn, da es viele Substanzen gibt, die Ferri-Ferricyanid zu Ferri-Ferrocyanid, also zu Berlinerblau, reduzieren.

Zum weiteren Nachweis des Antimons werden die in Salzsäure ungelöst gebliebenen schwarzen Flocken in einigen Tropfen heissem Königswasser gelöst, dann wird die überschüssige Säure auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Liegt nicht zu wenig Antimon vor, so wird hierbei weisses Antimonoxychlorid gefällt, das sich in wenig verdünnter Salzsäure leicht wieder löst. Den einen Teil dieser salzsauren Lösung prüft man mit Schwefelwasserstoff auf Antimon, den andern Teil bringt man in den Apparat von Marsh, um Antimonflecke und Antimonspiegel zu erzeugen, bezw. um den Antimonwasserstoff mit Silbernitrat nachzuweisen. Vergl. Vorhergehendes (S. 137 und 138).

Metallgifte II.

Die Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Teiles vom Schwefelwasserstoffniederschlage.

Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium, Wismut.

Der in Schwefelammonium unlösliche Teil des Schwefelwasserstoffniederschlages, welcher die Sulfide von Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium und Wismut enthalten kann, lässt sich fast immer direkt nach dem allgemeinen qualitativ-analytischen Gange verarbeiten. Liegt nur wenig Niederschlag vor, so übergiesst man ihn auf dem Filter wiederholt mit einigen ccm heisser, mässig verdünnter Salpetersäure. (1 Vol. konz. Säure und 2 Vol. Wasser.) Quecksilbersulfid bleibt hierbei ungelöst, während die Sulfide von Blei, Kupfer, Wismut und Kadmium als salpetersaure Salze in Lösung gehen.

Die Untersuchung des Filterrückstandes auf Quecksilber.

Quecksilber. Ein Rückstand, der beim Behandeln des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Salpetersäure bleibt, muss stets auf Quecksilber untersucht werden, auch wenn er nicht schwarz gefärbt ist!