

werden; denn sind die Resultate vor der Neutralisation falsch, so sind sie es auch nach derselben.

Leider konnte ich nicht so gut übereinstimmende Resultate finden als Winkler, und ich bin daher gezwungen, die Methode als unbrauchbar zu erklären, da sie bei magnesiahaltigem Wasser vollständig falsche Resultate liefert. Ich bin der Meinung, dass wir durch Combination der Wartha- und Pfeifer-Methode sowohl Kalk als Magnesia bestimmen können, und diese bieten uns noch den grossen Vortheil, dass durch Bestimmung der Alkalität sämtliche Daten zur Berechnung der zur Reinigung nothwendigen Chemikalien ermittelt sind.

Budapest, Laboratorium d. K. ung. Staatseisenbahnen.

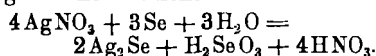
## Ueber eine maassanalytische Bestimmungsmethode des Selens.

Von K. Friedrich.

(Mittheilung aus dem Metallurg. Laboratorium der Kgl. Bergakademie Freiberg)

In der Analyse gelangt das Selen meist in metallischer Form zur Abscheidung, und es erfolgt im Anschluss daran seine Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege. Wie jede Bestimmung auf tarirtem Filter, so ist auch diese zeitraubend und mit Mängeln behaftet.

In den letzten Jahren ist nun eine Reihe von Methoden<sup>1)</sup> bekannt geworden, welche das Selen auf maassanalytischem Wege zu bestimmen gestatten. Von diesen unterscheidet sich die im Nachstehenden beschriebene Methode dadurch, dass sie die maassanalytische Bestimmung des in metallischer Form abgeschiedenen Selens ermöglicht, ohne dass es hierbei nöthig ist, dasselbe zuvor in Lösung zu bringen. Die Methode gründet sich auf das Verhalten von metallischem Selen zu einer Lösung von Silbernitrat. Filhol und Senderens<sup>2)</sup> fanden, dass pulverisirtes Selen Silbernitratlösung leicht bei Siedehitze unter Bildung von Selen Silber, seleniger Säure und freier Salpetersäure zerlegt. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Über die Vollständigkeit der Reaction finden sich an genannter Stelle keine genaueren Angaben, und entstand also zunächst

die Aufgabe, nach dieser Richtung Untersuchungen anzustellen.

Zur Darstellung von reinem Selen war käufliches Selen nach bekannten Methoden auf Selendioxyd verarbeitet worden, und erhielt man aus der salzsauren Lösung desselben das Selen durch Fällern mit schwefliger Säure. Wo eine besondere Angabe nicht erfolgt, wurde das Metall in Form feinsten Pulvers angewandt. Bezüglich des Verfahrens, welches man bei den Untersuchungen einschlug, sei bemerkt, dass man eine gewogene Menge Scheidesilber, dessen Gehalt an Silber durch die Gay-Lussac-Probe ermittelt worden war, auf dem Wasserbade in Salpetersäure löste, die Lösung aus später zu erwähnenden Gründen ammoniakalisch machte und einige Minuten lang nach Zugabe des bei 110° getrockneten, gewogenen Selens kochte. Das gebildete Selen Silber wurde nach dem Filtriren und Auswaschen mit ammoniakhaltigem heissen Wasser in Salpetersäure gelöst, und bestimmte man nun sowohl in dieser Lösung als auch zur Controle im ammoniakalischen Filtrate nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Silber mit Hülfe der Volhard-Probe. Selenige Säure stört hierbei nur dann, wenn es an einem entsprechenden Überschuss an Salpetersäure fehlt und sich selenigsaures Silber abscheidet.

Die Untersuchungen nun führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Es ist unbedingt erforderlich, dass das Selen in sehr feiner Vertheilung zur Anwendung kommt. Während man bei fein pulverisirtem Selen ein Ausbringen bis zu 99,7 Proc. erzielte, erhielt man unter sonst gleichen Umständen mit Selen, welches man aus stark concentrirter Lösung gefällt hatte, wobei es zusammenballte, eine Ausbeute von nur 84 Proc., ja einmal sogar von 46 Proc.

2. Die Reduction erfolgt vollständiger und rascher in ammoniakalischer als in ursprünglich neutraler Lösung. Bei der Zerlegung von Silbernitrat durch Selen entsteht freie Salpetersäure. Nun sind Selen und Selen Silber in verdünnter kochender Salpetersäure merklich löslich. 2 g Selen wurden 1 Stunde lang einmal mit  $\frac{1}{10}$ , dann mit  $\frac{5}{10}$  N.-Salpetersäure gekocht, wobei man natürlich Sorge trug, dass während dieser Zeit das Volumen der Flüssigkeit das gleiche blieb. Im ersten Falle fand man im Filtrate Spuren von Selen, im zweiten ergab die Gewichtsabnahme des Selens einen Verlust von 1,9 Proc. Selen Silber wurde dargestellt durch Kochen einer grösseren Menge Selen mit einem grossen Überschuss an Silbernitrat. Das leichte Selen geht hierbei

<sup>1)</sup> Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie, 1901, S. 189 ff.

<sup>2)</sup> Comptes rendus 104 (1887), S. 175.

alsbald unter sichtbarer Volumenzunahme über in schwarzes, schweres, sich rasch zu Boden setzendes Selen Silber. Nebenbei entsteht aus der Einwirkung des überschüssigen Silbernitrats auf die gebildete selenige Säure Silberselenit, welches sich während des Kochens am Boden des Becherglases als festhaftender weisser Belag, beim Abkühlen der Lösung in Form weisser Krystallnadeln abscheidet. Während nun selenigsaures Silber ausserordentlich leicht löslich ist in Ammoniak, erwies sich Silberselenid darin auch beim Kochen als vollkommen unlöslich, und wurde dies Verhalten zur Trennung beider Körper benutzt.

Von besonderer Wichtigkeit war die Feststellung der Löslichkeitsverhältnisse von Selen Silber in Salpetersäure. Die Untersuchungen wurden ausgeführt mit Säuren verschiedener Concentration bei Zimmertemperatur und Siedehitze. Aus nachstehender Tabelle sind die Versuchsverhältnisse und die Ergebnisse ersichtlich.

Tabelle 1.

No	Ange- wandt g Ag <sub>2</sub> Se	Temperatur	Digerirt bez. gekocht	HNO <sub>3</sub> g pro l	Gelöst mg Ag
1	2,5	Zimmer- temperatur	16 Std.	6,3	—
2	2,5		4 -	31,5	—
3	2,0		16 -	31,5	0,3
4	2,0		5 -	63,0	8,0
5	1,4	Siedehitze	3 Min.	6,3	—
6	1,0		15 -	6,3	—
7	1,4		2 -	12,6	Spur
8	1,0		15 -	18,9	6,0

Da also Selen und Selen Silber schon von verdünnter Salpetersäure beim Kochen in kurzer Zeit merklich angegriffen werden, während sie in Ammoniak unlöslich sind, stand zu erwarten, dass die Reduction in ammoniakalischer Lösung vollständiger erfolgen würde als in ursprünglich neutraler Lösung. In der That ist dies der Fall, wie folgende in Tabelle 2 verzeichnete Versuche beweisen. Angewandt wurden hierbei 0,15 g Selen und ca. 0,43 g Silber. Das Volumen der Lösung, in welcher die Umsetzung erfolgte, betrug 60 ccm. Aus der Tabelle 2

Tabelle 2.

No.	Tem- peratur ° C.	Digerirt bez. gekocht Minuten	Umsetzung in Proc.	
			in ursprüngl. neutraler Lösung	in ammo- niakalischer Lösung
1	17,5	10	0,8	6,7
2	47	10	1,4	19,3
3	70	10	15,1	32,9
4	88	10	51,1	92,2
5	Siede- hitze	3	83,1	98,5
6		5	94,5	99,2
7		15	97,3	nicht ausgeführt

Ch. 1902.

ist zugleich der Einfluss der Temperatur auf die Vollständigkeit der Umsetzung zu ersehen.

Es geht also die Reduction in ammoniakalischer Lösung vollständiger und rascher von Statten als in ursprünglich neutraler.

3. Es ist nöthig, die ammoniakalische Lösung mindestens 5 Minuten im Kochen zu erhalten (Tab. 2).

4. Zu möglichst vollständiger Reduction ist ein grosser Überschuss an Silbernitrat erforderlich. In diesem Falle erfolgt die Reduction vollständig auch in sehr verdünnten Lösungen. Über den Silberüberschuss giebt Tabelle 3, über die Concentrationsverhältnisse Tabelle 4 Aufschluss. Bei allen Proben wurde 5 Minuten lang gekocht, der Silberüberschuss betrug bei den in Tabelle 4 verzeichneten Versuchen das Doppelte der theoretischen Menge.

Tabelle 3.

No.	Ange- wandt g Se	Ag g pro l	Überschuss an Ag, bezogen auf die theoretische Menge	Ge- funden g Se	Differenz
1	0,0520	2,37	—	0,0482	— 0,0038
2	0,0565	3,21	1/4 fach	0,0541	— 0,0024
3	0,0541	3,28	1/2 -	0,0522	— 0,0019
4	0,0519	3,77	1 -	0,0506	— 0,0013
5	0,0497	5,45	2 -	0,0495	— 0,0002

Tabelle 4.

No.	Angewandt g Se	Ag g pro l	Gefunden g Se	Differenz
1	0,0425	2,57	0,0422	— 0,0003
2	0,0484	1,71	0,0482	— 0,0002
3	0,0459	1,07	0,0454	— 0,0005

Unter Berücksichtigung sämtlicher bisheriger Ergebnisse wurde nun eine Bestimmung mit 0,2510 g Selen ausgeführt. Hierzu wurden gelöst 1,40575 g Silber, das Volumen der Lösung betrug 200 ccm (entsprechend 7,03 g Ag pro l), gekocht wurde 10 Minuten. Die Rechnung ergab für 0,2510 g Selen: 0,4566 g Ag, gefunden wurde 0,4552 g. Mithin beträgt die Ausbeute 99,7 Proc.

Das angeführte Zahlenmaterial dürfte zur Genüge beweisen, dass sich auf das Verhalten von Selen zu Silbernitrat bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen sehr wohl eine Bestimmungsmethode des ersteren gründen lässt.

Es lag nun der Gedanke nahe, das Eingangs beschriebene, immerhin noch umständliche Verfahren in der Weise abzukürzen, dass man ein gemessenes Volumen einer 1/10 N.-Silbernitratlösung der Reduction unterwirft, sodann nach dem Abkühlen, ohne vorher abzufiltriren, die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure ansäuert und nach

Zugabe einiger ccm Eisenlösung den verbliebenen Überschuss an Silber mit Rhodan ammonium ermittelt.

Um zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen dies Verfahren zulässig ist, wurde zunächst das Verhalten der hierbei in Betracht kommenden Körper zu einander im Einzelnen einer Prüfung unterzogen. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende:

1. Silberselenid wird von einer Lösung von Eisenoxydammoniakalaun angegriffen, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur und je stärker die Concentration der Lösung ist. Über das Nähere giebt Tabelle 5 Aufschluss.

Tabelle 5.

No.	Ange wandt g Ag <sub>2</sub> Se	Tem peratur	Concentration der Eisenlösung	Digerirt bez. gekocht	Gelöst mg Ag
1	1,000	} Zim- mer- temp. 57° C. Siedehitze	1:10	30 Min.	0,3
2	1,000		1:10	2 Std.	0,6
3	1,000		{ gesättigte Eisenlös. }	15 Min.	0,5
4	0,500			20 Min.	2,1
5	1,000			1 Min.	4,2

Aus diesen Zahlen ist aber auch ersichtlich, dass für das geplante Bestimmungsverfahren ein nachweisbarer Fehler nicht zu befürchten ist, wenn man pro 100 ccm Lösung etwa 2 ccm Eisenlösung zusetzt und hiernach sofort titrirt.

2. Bezüglich der Löslichkeit von Silberselenid in Salpetersäure wird auf Tabelle 1 verwiesen. Hiernach hat das Ansäuern der ammoniakalischen Lösung erst nach dem Erkalten und mit einer Säure zu erfolgen, welche ungefähr 31,5 g HNO<sub>3</sub> pro Liter enthält.

3. Selen Silber stört nicht bei der Titration mit Rhodan ammonium. Bei grösseren Mengen vermag es wohl den Eintritt der Braunfärbung etwas zu verdecken, lässt man aber den Niederschlag absitzen, was sehr rasch (im Verlaufe von einer halben Minute) geschieht, so ist der Farbumschlag in der überstehenden Lösung mit genügender Schärfe zu erkennen.

4. Da man das bei der Analyse abgeschiedene Selen vom Filter nicht trennen kann, so müssen Reduction und Titration bei Gegenwart des Filters ausgeführt werden. Nun wirkt unter den bei der Reduction obwaltenden Verhältnissen neben dem Selen bekanntlich auch die Filtersubstanz reducierend auf Silberniträt.

Die Untersuchungen ergaben, dass die Menge des auf diese Weise abgeschiedenen Silbers abhängig ist ausser von der Beschaffenheit und der Temperatur der Lösung von der Qualität der Cellulose, der Grösse

des Filters, der Zeit und den Concentrationsverhältnissen.

Die im Nachstehenden angegebenen Zahlen repräsentiren die Maximalwerthe aus einer grossen Reihe von Untersuchungen.

Die Reduction erfolgt in neutraler und ammoniakalischer, nicht in schwefelsaurer und salpetersaurer Lösung. Sie geht äusserst langsam bei Zimmertemperatur, rascher bei Siedehitze von Statten.

Welche Rolle die Qualität der Cellulose spielt, zeigen folgende Daten. Nach 10 Minuten langem Kochen mit  $\frac{1}{10}$  N.-Silberniträt in ammoniakalischer Lösung wurden reducirt von

1,0 g	ungebleichter Sulfitcellulose	0,0130 g Ag
1,0 -	- Natroncellulose	0,0165 -
1,0 -	Filterpapier, Marke Schleicher u. Schüll 597	0,0015 -
1,0 -	- Marke Schleicher u. Schüll 589 <sup>1</sup>	0,0015 -
1,0 -	- Marke Munktel 1	0,0020 -

Zur Bestimmung des Silbers warf man das gebräunte Filter nach dem Filtriren und Auswaschen in dasselbe Becherglas zurück, in welchem die Reduction erfolgt war, löste das Silber mit Salpetersäure und bestimmte dasselbe mit Hülfe der Volhard-Probe. Filtersubstanz stört nicht bei der Titration mit Rhodan ammonium.

Über den Einfluss der letztgenannten drei Factoren giebt Tabelle 6 Aufschluss. Die Untersuchungen wurden in ammoniakalischer Lösung mit der Marke Schleicher und Schüll 597 ausgeführt.

Tabelle 6.

No.	Durchmesser des Filters in cm	Gekocht Min.	Concentr. der AgNO <sub>3</sub> -Lösung	Reducirt mg Ag
1	12 $\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{10}$ Normal	0,4
2	12 $\frac{1}{2}$	5	$\frac{1}{10}$ -	0,8
3	12 $\frac{1}{2}$	10	$\frac{1}{10}$ -	1,5
4	12 $\frac{1}{2}$	10	$\frac{1}{1}$ -	3,8
5	9	10	$\frac{1}{10}$ -	0,9

Aus diesen Untersuchungen geht unter Berücksichtigung der für die Vollständigkeit der Reaction bereits früher festgestellten Bedingungen hervor, dass der auf Rechnung der Filtersubstanz allein entfallende Betrag an reducirtem Silber kaum die Höhe von 0,9 mg (entsprechend 0,5 mg Selen) erreichen wird.

Der hierdurch entstehende Fehler aber wird im Laufe der weiteren Operationen wieder beseitigt; denn fein vertheiltes Silber ist ohne Anwendung von Wärme<sup>3)</sup> leicht löslich nicht nur in concentrirter, sondern auch in sehr verdünnter Eisenoxydammoniakalaunlösung.

<sup>3)</sup> Vergl. Zeitschr. für anorg. Chemie 3, S. 182.

Der Versuch ergab, dass 7,7 mg durch Filtersubstanz reducirtes Silber beim Behandeln mit einer Lösung des genannten Salzes, welche im Verhältniss 1 : 100 verdünnt war, bei Zimmertemperatur binnen 5 Minuten gelöst wurden.

5. Endlich entstand noch die Frage, ob Filtersubstanz und das durch dieselbe abgetrennte Silber unter den erwähnten Verhältnissen reducirend auf selenige Säure wirken. Diese Frage ist zu verneinen, denn es konnte eine Reduction durch genannte Körper beobachtet werden in salzsaurer und schwefelsaurer, nicht in ammoniakalischer und salpetersaurer Lösung. Somit stehen der Ermittlung des Silberüberschusses mit Rhodanammonium ohne vorhergehende Entfernung des Selen-silbers sammt Filter Bedenken nicht entgegen und ergibt sich folgender

#### Gang des Verfahrens:

Das aus möglichst verdünnter Lösung in der üblichen Weise gefällte Selen wird nach dem Filtriren und sorgfältigen Auswaschen sammt Filter in dasselbe Becherglas zurückgebracht, in welchem die Fällung erfolgte. Nach Zusatz von etwa 10 ccm Ammoniak lässt man aus einer Bürette ca. 25 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Silbernitratlösung zufließen und erhitzt die stark nach Ammoniak riechende Lösung über freier Flamme bei aufgedecktem Uhr-gläse zum Kochen. Die rothe Farbe des fein vertheilten Selen geht alsbald über in die schwarze Farbe des Selen-silbers. In dem Maasse nun, als beim Kochen die Lösung an Ammoniak verarmt (meist nach 2—3 Minuten), scheidet sich Silber-selenit in Form eines am Boden des Becherglases haftenden weissen Belags ab. Diese Abscheidung tritt nicht ein, wenn die Selen-mengen gering sind (etwa unter 5 mg), oder wenn Silbernitrat nicht im Überschuss vorhanden ist. Welche von beiden Ursachen vorliegt, erkennt man auf Zusatz einiger ccm Silbernitrat aus der noch bereitstehenden Bürette. Entsteht hierbei keine Trübung, so ist wenig Selen vorhanden gewesen, tritt dagegen eine solche (von Silber-selenit) auf, so hat es an Silbernitrat gefehlt. Dann muss man mindestens das Doppelte des Anfangs zugefügten Volumens noch zusetzen, um eines grossen Überschusses sicher zu sein. Für die bei den Analysen vorkommenden Selenmengen genügt meist ein Zusatz von insgesamt 25—30 ccm. Die wiederum mit 10 ccm Ammoniak versetzte Lösung erhitzt man von Neuem zum Kochen und erhält darin im Ganzen 5 bis 10 Minuten, wobei man nöthigenfalls noch einmal Ammoniak zugeibt. Hierauf kühlt man die

noch stark nach Ammoniak riechende Lösung rasch in kaltem Wasser auf Zimmertemperatur ab und säuert mit einer Salpetersäure an, welche ca. 31,5 g  $\text{HNO}_3$  pro l enthält. Hierbei tritt bei Annäherung an den Neutralisationspunkt bei irgend grösseren Mengen von Selen (von einigen mg an) eine Abscheidung von Silber-selenit in Form einer weissen Trübung ein, welche aber auf weiteren Zusatz von Salpetersäure wieder verschwindet. Da man um so mehr Salpetersäure braucht, je mehr freies Ammoniak in der Lösung enthalten war, ist es zweckmässig, beim Kochen nicht mehr Ammoniak, als unbedingt erforderlich ist, zuzusetzen, um das Volumen der Lösung nicht unnöthig zu vergrössern. Bei richtigem Arbeiten kann man in einem Becherglas von etwa 700 ccm Inhalt bequem noch 0,25 g Selen bestimmen. Nach Zusatz von 2—5 ccm Eisenlösung schreitet man endlich zur Titration mit Rhodanammonium, wobei man zur besseren Erkennung der Beendigung der Reaction nach dem Umrühren den Niederschlag etwas absitzen lässt.

1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Silbernitrat entspricht 5,914 mg Selen. Umsetzung und Titration sind in 15 bis höchstens 25 Minuten beendet.

Zur folgenden Versuchsreihe diente eine wässrige Lösung von Selendioxyd, deren Gehalt an Selen gewichtsanalytisch bestimmt war.

Tabelle 7.

No.	Angewandt g Se	Volumen der Lösung, aus welcher d. Selen gefällt wurde ccm	Gefunden g Se	Differenz
1	0,0011	100	0,0011	$\pm 0,0000$
2	0,0056	100	0,0054	$- 0,0002$
3	0,0278	200	0,0276	$- 0,0002$
4	0,0556	300	0,0554	$- 0,0002$
5	0,0834	200	0,0827	$- 0,0007$
6	0,1112	250	0,1102	$- 0,0010$
7	0,1390	250	0,1398	$+ 0,0008$
8	0,1390	250	0,1381	$- 0,0009$

Tellur und Schwefel dürfen nicht zu-gegen sein, da sich dieselben ähnlich wie Selen verhalten.

Da mit steigenden Selenmengen die Schwierigkeit wächst, das Selen beim Fällen in feinsten Vertheilung zu erhalten, so ist die beschriebene Methode für grössere Selen-mengen (etwa von 50 mg ab), wenn es eine genaue Bestimmung gilt, nicht geeignet. Für Zwecke der Praxis indessen, wobei es weniger auf hohe Genauigkeit der Resultate als auf rasche Durchführung der Analyse ankommt, behält sie auch in diesem Falle ihren Werth. Meist aber handelt es sich um die Bestimmung viel geringerer Selen-mengen. Während nun die Resultate der ge-wichtsanalytischen Methode verhältnissmässig

um so ungenauer werden, je geringer die Selenmengen sind, findet bei der beschriebenen Methode das Gegentheil statt. Es ist bei geringen Mengen viel leichter, das Selen beim Fällen als sehr feines Pulver zu erhalten, und machen dann die der Methode anhaftenden Unsicherheiten nur Bruchtheile eines Milligramms aus.

Nach des Verfassers bisherigen Erfahrungen liefert die neue Methode für Selenmengen bis mindestens 20 mg so zuverlässige Resultate, dass sie für solche Bestimmungen nicht nur wegen ihrer raschen Durchführbarkeit, sondern auch wegen ihrer Genauigkeit den Vorzug vor dem gewichtsanalytischen Verfahren verdient.

### Ueber den Arsenwasserstoff.

Von Dr. L. Vanino.

Über die Entdeckung und Bildung des Arsenwasserstoffs liegen verschiedene widersprechende Angaben in der Litteratur vor. In seiner Abhandlung „Zur Casuistik der Arsenwasserstoffintoxicationen“ giebt J. Becker an, dass Gehlen, Professor der Chemie zu München, der Entdecker des Arsenwasserstoffgases sei. Auch Eulenburg bezeichnet in seiner Real-Encyclopädie der gesammten Heilkunde den vorerwähnten Forscher als den Entdecker des tückischen Gases. In den meisten grösseren Lehr- und Handbüchern der Chemie finden wir Scheele als den Entdecker angegeben, so in Dammer's Handbuch, Graham Otto, Kopp. Nach Angabe Dammer's soll derselbe 1755 den Arsenwasserstoff gefunden haben, nach Kopp und verschiedenen anderen Autoren 1775. Bei näherer Durchsicht der Litteratur ergibt sich nun, dass wir in der That die erste Kenntniss einer Wasserstoffverbindung des Arsens Karl Wilhelm Scheele verdanken, und dass die Entdeckung desselben nicht in das Jahr 1755, sondern in das Jahr 1775 fällt<sup>1)</sup>. Er fand denselben bei seinen klassischen Untersuchungen des Arseniks und dessen Säure und erhielt ihn bei der Einwirkung von Zink auf Arsensäure. Proust<sup>2)</sup> zeigte dann 1799, dass Arsenwasserstoff auch entsteht, wenn Zink und verdünnte Schwefelsäure sich mit arseniger Säure in Berührung finden, oder wenn Schwefelsäure auf arsenikhaltige

Metalle einwirkt. Souberain und Pfaff<sup>3)</sup> gewannen ihn zuerst im reinen Zustande. Bloxam<sup>4)</sup> zeigte, dass sich Arsenwasserstoff auch bildet, wenn man den galvanischen Strom durch eine Lösung von Arsenioxyd oder Arsensäure leitet, Selmi<sup>5)</sup> wies die Entstehung aus arsenhaltigen Tapeten durch das Wachsen von Schimmelpilzen nach, welche sich dadurch erklären lässt, dass sich bei der Schimmel- und Pilzvegetation freier Wasserstoff bildet, und endlich lässt sich Arsenwasserstoff zum Unterschied von Antimonwasserstoff auch aus alkalischer Quelle darstellen.

Ob auch Eisen mit Säuren Arsenwasserstoff entwickelt, diese Frage wurde von J. Thiele<sup>6)</sup> erledigt, der beobachtete, dass sich aus beiden Ausgangsmaterialien das Gas bildet. Derselbe Forscher zeigte, dass die Empfindlichkeit mit Eisen viel zu wünschen übrig lässt und dass dieselbe ohne Antimonchlorür über 0,1 mg Arsen nicht getrieben werden könnte. Thiele wies also das Auftreten von Arsenwasserstoff experimentell nach, während Buchner<sup>7)</sup> in einer Arbeit über Arsenik-Reductionen die Ansicht ausspricht, dass bei Anwesenheit von Eisen wenigstens der gewöhnlichen kohlenstoffhaltigen Drehspähne der entweichende Wasserstoff keinen Arsenik aufnimmt. Buchner machte diese Beobachtung, als er das von James Marsh<sup>8)</sup> beschriebene neue Verfahren zum Nachweis von Arsen einer Nachprüfung unterzog. Es möge hier nicht unerwähnt bleiben, dass Marsh, der für die Ausarbeitung dieser Methode die grosse goldene Medaille erhielt, sich eines Apparates ähnlich den Döbereiner'schen Wasserstoffgas-Reservoirs bediente, während L. A. Buchner<sup>9)</sup> jun. die Bestimmung in einem Apparat ausführte, der sich von dem jetzigen sog. Marsh'schen Apparat wenig unterschied.

Die Frage, ob Zinn mit Säuren in der Kälte ohne weiteren Zusatz wie Platinchlorid etc. Arsenwasserstoff entwickelt, ist noch eine offene. L. A. Buchner lässt die Bildungsweise des Gases bei Anwendung von reinem Zink dahingestellt. Er schreibt: „Beim Verbrennen des Gases konnte ich wohl manchmal einen sehr schwachen knoblauchartigen Geruch wahrnehmen, niemals aber, selbst

<sup>1)</sup> C. W. Scheele. Om Arsenik och dess Syra. Kongl. Svensk. Vetenskaps Akademiens Handlingar Ar 1775, Vol. XXXVI. S. 265—294, ferner Von dem Arsenik und von dessen Säure. Scheeles Werke deutsch von Sigism. Friedr. Hermbstädt. 2 Bd. 1793. S. 136.

<sup>2)</sup> Kopp, Geschichte der Chemie Bd. IV.

<sup>3)</sup> Annal. Chim. et Phys. 23, S. 307 (2).

<sup>4)</sup> Pharm. Centralhalle Bd. 27, S. 609.

<sup>5)</sup> Berichte der deutschen Chem. Ges. 7, S. 1642.

<sup>6)</sup> Annal. der Chem. u. Physik 265, S. 55.

<sup>7)</sup> Rep. f. d. Pharmacie Bd. IX, Heft 1, S. 236, 1837.

<sup>8)</sup> Rep. f. d. Pharmacie Bd. IX, Heft 1, S. 220, 1837. Edinburgh new Philos. Journ. Oct. 1836, S. 229.

<sup>9)</sup> Rep. f. d. Pharmacie Bd. IX, Heft 1, 236, 1837.