

In Schwefelalkalien löslicher Theil des Schwefelwasserstoff-Niederschlags.

Methode 1. [Beruht darauf, dass beim concentrirten Salzsäure As_2S_3 nicht verändert, Sb_2S_3 aber unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff als Sb_2Cl_3 und $SnCl_4$ als $SnCl_2$ löst.]

Man kocht die durch Salzsäure gefällten und ausgewaschenen Sulfide so lange mit concentrirter Salzsäure, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, und filtrirt die saure Lösung ab.

Rückstand enthält gelbes **Arsensulfid** und Schwefel.

Wenn Arsen nicht bei den Vorproben entdeckt wurde, prüft man den Rückstand (nach dem Lösen in HCl und ClO_4K und Verjagen des überschüssigen Chlor) im Apparat von Marsh, oder man fügt zur Lösung desselben in Königswasser NH_4OH , NH_4Cl und $MgCl_2$. Weisser krystallinischer Niederschlag: $AsO_3Mg(NH_4)$.

Lösung enthält **Antimon** und **Zinn**. Man verdampft den grössten Theil der überschüssigen Salzsäure und wirft etwas Zinn in die Lösung. Die sich auscheidenden Metallfloeken werden von der Flüssigkeit getrennt, mit H_2O gewaschen und mit HCl gekocht.

Rückstand besteht aus **Antimon**. Man lässt in Königswasser,engt die Flüssigkeit durch Verdampfen ein, setzt etwas H_2O zu und fällt mit H_2S .

Orangerother Niederschlag: Sb_2S_3 .

Lösung kann enthalten: $SnCl_4$. Man versetzt dieselbe mit $HgCl_2$. Weisser, granularer Niederschlag: Sn anwesend.
($SnCl_4 + 2HgCl_2 = SnCl_2 + 2HgCl_2$)
 $2HgCl_2 + SnCl_4 = SnCl_2 + 2Hg_2Cl_2$

Methode 2. [Die Alkalien der Thioalkalien $As_2S_3H_2$, $Sb_2S_3H_2$ und SnS_2H_2 (beziehungsweise $As_2S_3H_2$ und $Sb_2S_3H_2$) werden durch Säuren — und auch durch schwächere Säure — unter Bildung von Schwefelmetallen zerlegt. Bei Anwesenheit von $KHSO_4$ wird gleichzeitig das As_2S_3 resp. As_2S_3 in lösliches AsO_3K verwandelt (unter Abscheidung von Schwefel, der sich zum Theil mit SO_2KH zu S_2O_3KH umsetzt; $2As_2S_3 + 16SO_2KH = 4AsO_3K + 6S_2O_3K + 78SO_2 + S_8 + 8H_2O$), während die Metallsulfide des **Antimons** und **Zinns** nicht weiter verändert werden.]

Die Schwefelmetalle werden in möglichst wenig **Mehrfach-Schwefelkalium** gelöst und die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter schwächlicher Säure gekocht, bis letztere vollkommen verjagt ist.

Niederschlag: Orangerother Sb_2S_3 oder gelbes SnS_2 (resp. ein Gemisch beider) und Schwefel. Trennung nach Methode 1.

Lösung enthält AsO_3K . Anäuern mit HCl , Einleiten von H_2S . Gelber Niederschlag: As_2S_3 .

Methode 3. [Schwefelarsen wird durch concentrirte Ammoniumcarbonat-Lösung in der Wärme als $AsS_4(NH_4)_3$ und $AsO_3(NH_4)_3$ gelöst, während Sb_2S_3 und SnS_2 durch dieses Reagens nicht angegriffen werden. $4As_2S_3 + 12(NH_4)_2CO_3 = 6AsS_4(NH_4)_3 + 3AsO_3(NH_4)_3 + 12CO_2$. Der Niederschlag von As_2S_3 , Sb_2S_3 und SnS_2 wird mit concentrirter Ammoniumcarbonat-Lösung wiederholt digerirt und die Lösung abfiltrirt.]

Rückstand ¹⁾ gelb bis orangeroth: Sb_2S_3 , SnS_2 . Trennung und Nachweis von Sb und Sn nach Methode 1.

In **Lösung** ²⁾ findet sich das Arsen. Man säuert mit HCl an. Gelber Niederschlag: As_2S_3 . Bestätigung wie unter Methode 1, oder man erhitzt das As_2S_3 mit einem trocknen Gemenge von Soda und Cyankalium im einseitig geschlossenen Glasrohr zum Schmelzen. Metallisch glänzender Spiegel, löslich in $NaOH$: As .

¹⁾ Der Rückstand enthält Maximalen Spuren von As_2S_3 , die durch Ammoniumcarbonat nicht gelöst werden sind.

²⁾ In der Lösung befinden sich nicht selten kleine Mengen von **Antimon** und **Zinn** als $Sb_2S_3(NH_4)_3$ u. $SnS_2(NH_4)_3$ beziehungsweise $SnS_2(NH_4)_3$ und $SnS_2(NH_4)_3$.

Methode 4. [Beruht auf der Löslichkeit des **arsensauren** und **antimonischen** Natrium in weingeisthaltigem Wasser, in welchem das **pyroantimonische** Natrium ($Sb_2O_3Na_2H_2$) unlöslich ist.]

Man digerirt die getrockneten Schwefelmetalle mit raschender HNO_3 , bis aller Schwefel oxydirt ist ¹⁾, verdampft zur Trockene und schmelzt bei nicht hoher Temperatur den Rückstand mit 8 Th. festem **Antimon** in einem Silbertiegel. Die Schmelze rührt man wiederholt mit warmem Wasser an, dem man $\frac{1}{4}$ Vol. Alkohol zugesetzt hat.

Rückstand: $Sb_2O_3Na_2H_2$. Man löst in HCl und leitet Schwefelwasserstoff ein. Orangerother Niederschlag: Sb_2S_3 .

Lösung enthält AsO_3Na und SnO_3Na . Man leitet nach dem Auslaugen mit HCl Schwefelwasserstoff in die Lösung und trennt die ausgeschiedenen Sulfide nach Methode 1 oder 2.

¹⁾ Wenn die Metalle viel freies S beigemengt enthalten, so kann beim Digeriren mit HNO_3 Explosion eintreten; freier Schwefel muss deshalb vorher aus der getrockneten Masse durch Ausreiben mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von As und Sn bildet sich bei der Oxydation mit HNO_3 ein unlösliches As_2O_3 , sondern in Wasser unlösliches $(AsO_3Na)_2$; daher lassen sich As und Sn nicht durch diese Digestion mit HNO_3 voneinander trennen.

Methode 5. [Beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Salpeter werden die Schwefelverbindungen des **Arsens** und **Antimons** in lösliches AsO_3Na und unlösliches $Sb_2O_3Na_2H_2$ verwandelt. Man vergliche Methode 4.]
Man erhitzt die mit 1 Theil entwässelter Soda und 3–4 Theilen Salpeter gemischten, trocknen Sulfide im Porzellantiegel einige Zeit zum Schmelzen, nimmt die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser und Weingeist ($\frac{1}{2}$ Vol.) auf, filtrirt und wäscht mit Weingeist aus.

Rückstand: $Sb_2O_3Na_2H_2$. Nachweis des Sb wie unter Methode 4.

Lösung, in welcher sich das Arsen als AsO_3Na befindet, wird nach Verjagen des Alkohols mit HCl neutralisirt, und das As als $AsO_3Mg(NH_4)_3$ gefällt.

¹⁾ Diese Methode ist auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von **Arsen**, **Antimon** und **Zinn** brauchbar, in diesem Falle jedoch weniger bequem, weil bei zu langem oder zu heftigem Erhitzen der Schmelze leicht etwas Na_2O in Na_2CO_3 verwandelt wird und als solches sich mit dem AsO_3Na löst.