

Schwefelarsen in wässriger Lösung;

von

Hans Schulze.

Bekanntlich vermag Schwefelwasserstoff eine rein wässrige Auflösung von arseniger Säure nicht oder doch nicht vollständig auszufällen. Nach meiner Kenntniss ist Berzelius der Einzige, welcher die Frage nach der Ursache dieser auffallenden Erscheinung in's Auge gefasst hat. Wenigstens ist die darauf bezügliche kurze Darlegung in seinem Lehrbuche¹⁾, die übrigens mehr dazu bestimmt scheint, zum Studium des Gegenstandes anzuregen, als denselben endgiltig zu erledigen, bis jetzt die einzige originelle geblieben.

Berzelius berichtet, dass das durch Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelarsen in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich sei, und dass man diese Lösung am besten durch Zerlegung wässriger arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff erhalte. Die Lösung sei indess wohl mehr als eine Suspension von durchsichtigen Theilen zu betrachten, da sich das Schwefelarsen aus ihr allmählich abscheide. Nach Versuchen von Pfaff²⁾ sei zu vermuthen, dass im Anfange der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs eine Verbindung von arseniger Säure mit Arsensulfür entstehe. Wende man zur Fällung einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff an, und lasse man hierauf die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche stehen, so erhalte man nur Arsensulfür. Dasselbe finde statt, wenn man die Lösung zuvor mit Salzsäure versetze, weil dann die arsenige Säure von dieser bis zu ihrer Zerlegung zurückgehalten werde.

Aus dieser Darlegung ist nicht mit genügender Klarheit zu ersehen, ob Berzelius in der Entstehung eines Oxy-sulfuretes die Ursache für die Unvollständigkeit der Ausfällung des Schwefelarsens aus neutralen Lösungen zu suchen

¹⁾ Wöhler's Uebersetzung. 5. Aufl. Bd. II. S. 269.

²⁾ Dieselben scheinen nicht veröffentlicht worden zu sein.

geneigt ist, oder ob er überhaupt nur die für Beurtheilung dieser Frage ihm wichtig scheinenden Thatsachen zu registriren beabsichtigte. Das „Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie“ ist das einzige Werk, welches nächst dem die angeregte Frage berührt, und zwar geschieht dies mit den Worten:

„beim Sättigen gelöster arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit gelb, ohne dass sich ein Niederschlag bildet, so dass die nicht zersetzte arsenige Säure die Abscheidung von der Flüssigkeit zu verhindern scheint.“¹⁾

Die Unbestimmtheit dieser aus genannter Quelle hergeleiteten Auffassung liegt klar zu Tage. Auch tragen die von Berzelius angeführten Thatsachen keineswegs den Charakter der Abgeschlossenheit an sich. Warum — muss man sich fragen — geht die arsenige Säure nicht bereits bei einfacher Sättigung ihrer wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig in Sulfür über und warum erst beim Stehen in geschlossenem Gefässe? Worin beruht der im selben Sinne wirksame Einfluss eines Zusatzes von Salzsäure? Welche Eigenschaften kommen der problematischen Verbindung von arseniger Säure mit Arsensulfür zu, und warum widersteht diese der weiteren Einwirkung des Schwefelwasserstoffs? Auf alle diese Fragen bleiben wir ohne Antwort. Die bei der Zersetzung neutraler Lösungen von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff auftretenden Erscheinungen und Produkte sind eben niemals eingehender experimenteller Prüfung unterworfen worden.

Bei den ersten Versuchen, durch eigenes Studium tieferen Einblick in die bei dieser so einfachen Reaction in's Spiel kommenden Verhältnisse zu gewinnen, bediente ich mich einer wässrigen Auflösung krystallinischer arseniger Säure, die im Liter genau 10 Grm. der letzteren enthielt. Leitet man in eine solche Lösung Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich schon nach Eintritt weniger Blasen des Gases gelb; dann verliert sie mehr und mehr ihre Klarheit;

¹⁾ Neues Handw. Bd. I. S. 292.

an der Oberfläche bilden sich äusserst dünne, goldgelbe Häutchen, die in der bewegten Flüssigkeit untersinken und dann als zarte Flocken in derselben kreisen, in der Ruhe aber grösstentheils zu Boden sinken. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung ist rothgelb gefärbt und trübe. Beim Filtriren läuft sie auch durch mehrfache Papierlagen unverändert trübe durch, wie es scheint, nur von dem erwähnten zartflockigen Sulfüre befreit, dessen Menge übrigens unbedeutend ist. Sie beträgt nach mehreren, mit Hilfe gewogener Asbestfilter ausgeführten Bestimmungen nur 1—1,5% von derjenigen Quantität, die bei vollständiger Umwandlung der arsenigen Säure in Schwefelarsen entstehen würde. Das abfiltrirte Sulfür hat nach dem Trocknen talkig-schuppige Beschaffenheit und lässt sich zufolge seiner feinen Zertheilung wie Talkpulver auf die Haut einreiben; im Uebrigen zeigt es alle bekannten Eigenschaften des Arsentrisulfides.

Das trübe Aussehen der von ihm abfiltrirten Lösung scheint von einer überaus feinen, jedem Filter spottenden Suspension von Schwefelarsentheilchen herzuführen. Die Trübung ist jedoch nur eine scheinbare. Im durchfallenden Licht ist die Flüssigkeit vollständig klar, wie sich an den im Trichterhalse niederfliessenden Tropfen, am besten aber in Gefässen mit planparallelen Wänden erkennen lässt. Ihr trübes Aussehen im reflectirten Lichte aber verdankt sie einer ausgezeichneten Fluorescenz, vermöge welcher sie im auffallenden Lichte röthlichgelb und undurchsichtig, im durchfallenden klar und gelbroth erscheint. Dass wir es hier nicht mit einer sogenannten falschen, durch Reflexion entstandenen Fluorescenz zu thun haben, wie wir sie an Flüssigkeiten beobachten, die äusserst fein vertheilte feste Partikelchen enthalten (z. B. an Goldlösungen, die in stark verdünntem Zustande durch schweflige Säure reducirt wurden und im auffallenden Lichte braun, im durchfallenden blau und fast klar erscheinen), lehrt die mikroskopische Prüfung, bei der unsere Lösung ein gelbes klares Gesichtsfeld und durchaus keine festen Partikel erkennen lässt. Stärker verdünnte Flüssigkeiten besitzen die rein gelbe Farbe der Kaliumchromatlösungen und in engen Gefässen keine Fluorescenz

434 Schulze: Schwefelarsen in wässriger Lösung.

mehr. Dies mag der Grund sein, weshalb diese interessante Eigenschaft bisher der Beobachtung entging. Berzelius glaubt die gelben Lösungen nicht als wahre Lösungen, sondern als Suspensionen von durchsichtigen Schwefelarsentheilen betrachten zu müssen. Es giebt indess kein Kriterium einer wahren Lösung, das nicht bei diesen zu finden wäre. Selbst wenn, wie Berzelius als Grund für jene Bezeichnung angiebt, das Schwefelarsen aus der gelben Flüssigkeit allmählich niederfiele, so wäre dies noch nicht genügend, derselben den Charakter einer Lösung abzusprechen.

Die mit Schwefelwasserstoff behandelte und überschüssiges Gas enthaltende Flüssigkeit ist frei von arseniger Säure. Diese ist vielmehr vollständig in Arsentrisulfid übergegangen, wie folgende analytische Bestimmungen beweisen.

50 Ccm. der Arsenigsäurelösung von oben angegebenem Gehalte wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, filtrirt, durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Gase befreit und dann mit Brom bei Gegenwart von Alkali oxydirt. Aus der einen Hälfte der Lösung wurde dann die entstandene Arsensäure durch Magnesiummischung, aus der anderen die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. Dabei wurden erhalten:

		Atomgew.-Verh.	
0,3885 Grm.	$Mg_2 As_2 O_7 = 0,1880$ Grm. As.	25,07	2
0,8818 „	$BaSO_4 = 0,1211$ „ S.	37,84	3

Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit enthält also Arsen und Schwefel im Atomgewichtsverhältnisse 2:3 und ist mithin frei von arseniger Säure.

Noch bequemer und schärfer liess sich die Vollständigkeit der Umwandlung der arsenigen Säure in Arsentrisulfid auf folgende Weise erkennen.

50 Ccm. der Arsenigsäurelösung wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann ohne vorherige Filtration in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb dabei ein Rückstand von Arsentrisulfid im Gewichte von 0,6208 Grm., während das in Action getretene Quantum von 0,5000 Grm. $As_2 O_3$ der Rechnung nach 0,6212 Grm. Sulfür liefern mussten.

So verwandelt denn der Schwefelwasserstoff eine neutrale Auflösung von arseniger Säure in eine wässrige Auflösung von Arsentrisulfid. Die Meinung aber, dass es nicht angegriffene arsenige Säure sei, welche die Abscheidung des Sulfüres in seiner bekannten unlöslichen Gestalt verhindere, ist eine irrige.

Die wässrige Schwefelarsenlösung ist durch eine hohe Färbekraft ausgezeichnet. Bei einer Verdünnung von 1:10000 ist die Färbung im Literkolben weingelb; auch die Fluorescenz ist noch sehr deutlich und an die des Uranglases erinnernd. Eine Auflösung mit 1 Thl. Arsentrisulfid in 100000 Thln. Wasser zeigt im Literkolben unverkennbar eine sehr lichtgelbe Farbe und noch Spuren von Fluorescenz.

Das wasserlösliche Schwefelarsen ist eine Colloidsubstanz. In einen durch Pergamentpapier abgeschlossenen Dialysator gebracht, lässt die gelbe Lösung die äussere Flüssigkeit auch nach wochenlangem Stehen noch völlig wasserhell, so dass nicht einmal Spuren zu diffundiren scheinen. Aus einem Gemisch von Arsensulfür- und Arsenigsäurelösung diffundirt alle arsenige Säure durch die Membran hindurch und lässt reine Schwefelarsenlösung zurück.

Die aus amorpher arseniger Säure bereiteten Lösungen gleichen übrigens den oben beschriebenen in allen Stücken.

Ausser der relativ verdünnten Arsentrisulfidlösung, die zu den bisherigen Untersuchungen diente und deren Concentration ungefähr 1:80 ist, wurden auch stärker concentrirte Lösungen bereitet. Leitet man in eine wässrige arsenige Säure, die — um einen ganz bestimmten Fall zu wählen — im Liter 62,4 Grm. enthält und demgemäss eine Concentration von 1:15 besitzt, Schwefelwasserstoff ein, so wird die Flüssigkeit binnen Kurzem undurchsichtig und bedeckt sich mit schaumigen Auftreibungen festen Sulfüres. Die mit dem Gase gesättigte Lösung geht leicht durch's Filter und lässt relativ geringe Antheile Schwefelarsen von früher geschilderter Beschaffenheit zurück. Sie hat dann ganz das Aussehen einer gelben Milch, ist indess keine Emulsion, denn in dünner Schicht (z. B. zwischen zwei Glasplatten gebracht) erscheint sie als gelbes durchsichtiges Liquidum und auch

unter dem Mikroskop völlig homogen. Schon in wenig dicken Schichten ist die Flüssigkeit opak, erlangt aber durch Verdünnen mit Wasser Durchsichtigkeit und lässt dann das Licht je nach der Concentration mit gelber oder gelbrother Farbe durch. Sehr bemerkenswerth ist, dass die durch Verdünnen concentrirter Flüssigkeiten erhaltenen, mit den direct bereiteten Lösungen gleichen Concentrationsgrades nicht in allen Eigenschaften übereinstimmen. Erstere stehen den letzteren an Durchsichtigkeit bedeutend nach und zeigen im reflectirten Lichte ein mehr oder minder reines Gelb, im Gegensatz zu dem rothgelben Farbton, den direct erhaltene verdünnte Lösungen besitzen. Es geht daraus hervor, dass die Eigenschaften concentrirter Lösungen nicht bloß graduell von denen unmittelbar gewonnener verdünnter Lösungen verschieden sind. Dampft man übrigens eine verdünnte rothgelbe Lösung auf etwa ein Drittel ihres Volums ein, und verdünnt alsdann wieder auf das ursprüngliche Volum, so treten beim Vergleiche der so erhaltenen mit der ursprünglichen Flüssigkeit die erwähnten Unterschiede gleichfalls in sehr auffälliger Weise hervor.

Der Concentration der durch Behandeln wässriger arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff gewonnenen Arsenulfürlösung ist durch die geringe Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser eine Grenze gesetzt. Dieselbe lässt sich indess überschreiten, wenn man in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit neue Mengen von arseniger Säure auflöst, abermals Gas einleitet und das Verfahren mehrmals wiederholt, schliesslich aber die Flüssigkeit von ausgeschiedenem festen Sulfure befreit. Die concentrirteste Lösung, die ich auf solchem Wege zu erhalten vermochte, enthielt 37,46 % As_2S_3 (6,7719 Grm. in 18,0789 Grm. Lösung), so dass also 1 Thl. As_2S_3 in 1,67 Thln. Wasser gelöst war. Sie gleicht einer intensiv gelben Milch, ist jedoch unter dem Mikroskop durchsichtig und klar.

Die verdünnten weingelben Schwefelarsenlösungen sind beständig, und auch die concentrirteren verändern sich beim Stehen in gut verschlossenen Gefässen nur wenig. In der klaren gelbrothen Flüssigkeit, die zu den ersten Versuchen

diente, erschienen einige Tage nach ihrer Bereitung zarte Flocken unlöslichen Sulfürs, denen gleichend, die bei der Darstellung selbst entstehen; auf der Oberfläche aber erschienen dünne Häutchen ausgeschiedenen Schwefelarsens. Nach zweimonatlichem Stehen betrug die Menge unlöslich gewordenen Sulfürs nur 0,95 % von der Gesamtmenge. In verticalen engen Röhren beginnt diese Lösung nach einiger Zeit sich von oben herein wenig, aber merkbar zu lichten, indem die gelbrothe Farbe einem reinen Gelb und dieses wieder helleren Tönen weicht. Nach unten zu gewinnt die Färbung an Tiefe und am Boden lagern sich geringe Mengen Schwefelarsen ab. Durch Verdünnen concentrirterer Lösungen bereitete Flüssigkeiten derselben Concentration unterliegen dieser Veränderung in weit höherem Grade; sie sind also unbeständiger, und zwar um so mehr, je concentrirter die ursprüngliche Lösung war. Auch concentrirte Lösungen selbst scheiden beim Stehen allmählich unlösliches Schwefelarsen ab. Da diese Veränderungen auch in sorgfältig gereinigten und zugeschmolzenen Röhren eintreten, so ist deren Ursache nicht in äusseren Einflüssen, sondern in den Eigenschaften der Flüssigkeiten selbst zu suchen. Verdünnte weingelbe Lösungen von der Concentration 1:500 sind nach nunmehr dreimonatlichem Stehen ganz unverändert geblieben.

Durch erhöhte Temperatur werden die Schwefelarsenlösungen ganz wenig beeinflusst. Man kann sie stundenlang im Sieden erhalten, ohne dabei merkliche Veränderungen wahrzunehmen — abgesehen von einer steten, jedoch quantitativ sehr unbedeutenden Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die von der Zersetzung des Sulfürs durch Wasser herührt. Die denselben Gegenstand betreffende Angabe in Rose's „Handbuch der analytischen Chemie“: „Schwefelwasserstoffwasser bringt in der wässrigen Auflösung (der arsenigen Säure) eine gelbe Färbung und nach längerer Zeit oder beim Erhitzen einen Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen hervor“ muss darum insofern bestritten werden, als der freiwillige Zerfall der Lösungen überaus lange Zeit beansprucht und bei starker Verdünnung überhaupt nicht eintreten scheint, dass aber namentlich die Erhitzung von

keinem merkbarcn Einflusse auf die Abscheidung unlöslichen Sulfüres ist.

Bei freiwilligem Verdunsten hinterlassen die Schwefelarsenlösungen einen glänzenden Firniss von gelber oder gelbbrauner Farbe, der aus reinem Arsentrisulfid besteht. Dampft man verdünnte Lösungen (1:100) auf dem Wasserbade ein, so besteht der Rückstand aus dünnen zusammengerollten Häutchen von hellziegelrother Farbe, die beim Zerreiben ein hochgelbes Pulver geben. Wird während des Verdunstens wiederholt neue Lösung zugegeben, oder unterwirft man concentrirte Flüssigkeiten der Verdampfung, so bleibt das Schwefelarsen in Gestalt rothgelber bis rein gelber Stückchen von glänzendem muscheligen Bruche zurück. Alle diese Rückstände bestehen aus reinem wasserfreien Trisulfid und sind auch dann, wenn sie durch Verdunsten im Vacuum erhalten wurden, in Wasser unlöslich. Mit der Verdunstung des Lösungsmittels geht also unter allen Umständen auch die Löslichkeit des Sulfüres verloren.

Fein vertheilte amorphe Kohle, die bekanntlich viel gelöste Substanzen ihren Lösungen entzieht, namentlich aber Pigmente an sich reisst, vermag auch Schwefelarsenlösungen zu entfärben. Thierkohle, welcher diese Eigenschaft in besonders hohem Grade innewohnt, schlägt schon in der Kälte, weit rascher aber beim Kochen, den gesammten Gehalt an Schwefelarsen nieder — und zwar auch dann, wenn sie durch Auskochen mit Salzsäure vom grössten Theile ihrer anorganischen Bestandtheile, jedenfalls aber von sämmtlichen etwa vorhandenen wasserlöslichen Stoffen befreit worden war. Dies sei ausdrücklich bemerkt, weil nur in solchem Falle die Ausfällung des Sulfüres der Flächenanziehung der Kohle zugeschrieben werden kann.

Denn nicht nur freie Säuren, sondern auch lösliche Salze mannigfacher Art sind im Stande, das lösliche colloide Schwefelarsen in die gewöhnliche unlösliche Modification überzuführen. Es ist darum zur Ausfällung des Arsentrisulfids aus einer Lösung von arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff keineswegs nöthig, dass diese sauer sei; es genügt vollständig, wenn sie neben arseniger Säure gelöste

Salze enthält. Die Salze sind nun — ebenso wie die verschiedenen Säuren — in ihrer Einwirkung auf Schwefelarsenlösungen einander durchaus nicht gleichwerthig. Dass Salzsäure, Schwefel- und Salpetersäure schon in verdünntem Zustande die gelben Flüssigkeiten ausfällen, ist längst bekannt; andere Säuren vermögen dies nur in stark concentrirtem Zustande, und noch andere sind völlig wirkungslos. Aehnliche Unterschiede ergeben sich, wenn man die Fähigkeiten der Salze und anderer löslicher Stoffe, das Arsenulfür aus seinen Lösungen abzuscheiden, mit einander vergleicht.

Um durch Ermittlung von Zahlenwerthen ein bestimmtes Bild von der Grösse dieser Differenzen zu gewinnen, wurden zunächst Lösungen bereitet, die in je 100 Ccm. genau 10 Grm. der betreffenden Substanzen enthielten. Diese Lösungen wurden dann aus einer Bürette allmählich zu je 100 Ccm. einer Schwefelarsenlösung hinzugefügt, die in diesem Volumen 1 Grm. As_2S_3 enthielt, — und zwar so lange, bis vollständige Ausfällung eingetreten war. Die in dieser Richtung angestellten Versuche wurden indess bald wieder aufgegeben, denn es stellte sich heraus, dass der Punkt, wo die Abscheidung des Sulfürs gerade beendet war, sich nicht mit befriedigender Schärfe treffen liess. Giebt man nämlich die Salzlösungen tropfenweise zur Schwefelarsenlösung hinzu, so beobachtet man folgende Erscheinungen. Anfangs bleibt die gelbe Flüssigkeit ganz unverändert; dann wird sie allmählich und ohne scharfen Uebergang trübe und endlich zu einer undurchsichtigen gelben Emulsion. Das ausgeschiedene Schwefelarsen bleibt hartnäckig in der Flüssigkeit suspendirt und kann weder durch Kochen, noch durch heftiges Schütteln zum Absitzen gebracht werden. Es verhält sich demnach wie der äusserst fein vertheilte Schwefel, der bei der Reaction von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure in rein wässriger Lösung entsteht, oder wie so mancher andere fein vertheilte Niederschlag, der sich bei Abwesenheit gelöster Salze lange in der Flüssigkeit schwebend erhält. Die Abscheidung des Schwefels in flockiger Form geschieht leicht auf Zusatz von Salzlösungen — eine That-

sache, die Schaffner und Helbig beim zweiten Theile ihres Verfahrens zur Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen praktisch verwerthet haben, indem sie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösungen auf einander einwirken lassen. So bedarf denn auch die bei der Ausfällung von Arsensulfurlösungen auf geschildertem Wege zunächst entstehende Emulsion eines weiteren Zusatzes an ausfällender Lösung, damit sich das Sulfür zusammenballe und die Flüssigkeit klar werde. Das schliesslich im Ganzen verbrauchte Lösungsquantum hat dann theils zur Ueberführung des colloidnen Schwefelarsens in die unlösliche Modification, theils aber dazu gedient, die Emulsion der letzteren zu zerstören. Den Moment aber zu erkennen, wo jene Function gerade beendet ist und diese eben beginnt, ist ein Ding der Unmöglichkeit.

War es demnach auf diesem Wege nicht möglich, brauchbare Resultate zu gewinnen, so führten dagegen folgende Erwägungen zu einer guten Methode, die quantitativ verschiedene Wirksamkeit gelöster Stoffe gegen lösliches Schwefelarsen in Zahlen zu fixiren. Bei jenen ersten Versuchen waren gleiche Volume derselben Schwefelarsenlösung mit Auflösungen von Salzen und Säuren desselben Concentrationsgrades bis zur völligen Ausfällung titrirt worden. Die Versuchsbedingungen lassen sich nun derart abändern, dass man die Concentration der fällenden Flüssigkeit variabel gestaltet, das Volum der Arsensulfurlösung aber so klein wählt, dass man es dem der Salzlösung gegenüber vernachlässigen kann, wobei denn auch die Menge des vorhandenen Arsensulfürs ausser Acht gelassen werden darf. Die Aufgabe gestaltet sich dann derart, dass für jede lösliche Substanz der Verdünnungsgrad zu ermitteln ist, bei dem ihre fällende Wirksamkeit gerade aufhört. Diese Grenzverdünnung giebt dann das Quantitätsverhältniss zwischen Substanz und Wasser an, bei dem die fällende Energie der ersteren durch das Bestreben des Wassers, den colloidnen Zustand des Schwefelarsens zu erhalten, gerade im Gleichgewicht erhalten wird. Je verdünnter die zur Fällung

noch genügende Auflösung einer Substanz ist, um so kräftiger muss die Einwirkung sein, die sie auf das lösliche Sulfür ausübt. Drücken wir die verschiedenen Verdünnungsgrade in üblicher Weise durch Proportionen derart aus, dass wir die Menge der gelösten Stoffe = 1 setzen, so sind die das zugehörige Wasserquantum betreffenden Zahlen den Fällungsenergieen (es sei der Kürze wegen gestattet, für die folgenden Erörterungen diese Bezeichnung beizubehalten) direct proportional.

Zur Aufsuchung der Grenzverdünnung einer Substanz ist oft eine lange Reihe von Einzelversuchen nothwendig, bei denen in systematischer Folge Lösungen verschiedener Concentration auf ihr Verhalten gegen Arsensulfür zu prüfen sind. Bei jedem dieser Versuche wurden etwa 10 Ccm. der Lösung eines Stoffes im Reagenscylinder mit zwei bis drei Tropfen Schwefelarsenlösung versetzt. Dabei wird diese entweder sofort getrübt oder sie bleibt klar und nimmt dann eine gelbe Färbung an. Im letzteren Falle muss der Versuch mit einer stärkeren Concentration wiederholt werden; im ersteren aber bereitet man mit Hilfe der zu concentrirten Lösung verdünntere und lernt so durch fortgesetztes systematisches Probiren den Grenzverdünnungsgrad in immer engeren Grenzen, endlich aber ihn selbst kennen.

Der Eintritt der Ausfällung ist jedoch ausser von dem Verdünnungsgrade der Lösungen noch von einigen anderen Factoren abhängig, deren Einfluss immer der gleiche sein muss, wenn man brauchbare Vergleichswerthe erhalten will. Die Wirksamkeit dieser Factoren lässt sich am besten an einem Beispiele demonstrieren. Verdünnte Schwefelsäure mit 9,8 Grm. H_2SO_4 im Liter (Zehntel-Normalsäure) fällt die zugetropfte Arsensulfürlösung sofort aus; eine solche von dreifacher Verdünnung, d. h. mit 3,267 Grm. H_2SO_4 im Liter, bleibt dagegen auf Zusatz der gelben Lösung auch bei längerem Stehen klar. Bei sehr heftigem Durchschütteln wird sie jedoch schwach getrübt, und die gleiche Veränderung erleidet sie beim Kochen. Schüttelt man die heisse Flüssigkeit tüchtig durch, so wird die Trübung immer stärker; endlich ballt sich das Sulfür zusammen und sinkt in der wasser-

hell werdenden Lösung zu Boden. Ist man aber der Grenzverdünnung näher, enthält z. B. die Säure 3,6 Grm. H_2SO_4 im Liter, so wird die anfangs entstehende klare gelbe Lösung schon beim Stehen trübe, und zwar sind die Erscheinungen derart, dass die gelbe Farbe in eine rothgelbe und diese wiederum in eine gelbrothe übergeht, während die anfangs vollkommene Pellucidität mehr und mehr abnimmt und die Flüssigkeit schliesslich ganz undurchsichtig wird. Die bereits in dieser Umwandlung begriffenen Lösungen scheiden beim Durchschütteln sehr rasch unlösliches Sulfür aus.

Bei der Ausfällung des löslichen Arsensulfürs sind also auch Temperatur, mechanische Bewegung und Zeit von sehr merkbarem, wenn auch geringerem Einfluss als der Verdünnungsgrad der zur Fällung dienenden Flüssigkeit. Um nun bei den Beobachtungen alle jene Factoren in gleichem Maasse zur Geltung kommen zu lassen, und ihren Einfluss damit zu eliminiren, muss man immer unter gleichen äusseren Umständen arbeiten. So wurde denn für die unten verzeichneten Körper stets diejenige Verdünnung ermittelt, bei welcher die in der Kälte zugesetzte, durch einmaliges Umkehren des Reagensglases vertheilte Schwefelarsenlösung in den ersten Augenblicken nur Gelbfärbung hervorruft, binnen fünf Secunden aber Trübung erzeugt.

Die auf solche Weise ermittelten und auf krystallwasserfreie Substanzen bezogenen Grenzverdünnungen waren nun folgende:

Salzsäure 1: 555	Mangansulfat 1: 2860
Salpetersäure 1: 276	Nickelsulfat 1: 3440
Schwefelsäure 1: 255	Eisensulfat ($FeSO_4$) 1: 2380
Schweflige Säure (SO_2) 1: 138	Aluminiumsulfat 1: 52600
Oxalsäure 1: 65	Thalliumsulfat (Tl_2SO_4) 1: 799
Phosphorsäure (H_3PO_4) 1: 26	
Essigsäure 1: 0,18	Kaliumchlorid 1: 137
	Kaliumbromid 1: 103
Kaliumsulfat 1: 76	Kaliumjodid 1: 55
Natriumsulfat 1: 129	Lithiumchlorid 1: 127
Ammoniumsulfat 1: 188	Natriumchlorid 1: 212
Calciumsulfat 1: 2780	Ammoniumchlorid 1: 207
Magnesiumsulfat 1: 2630	Bariumchlorid 1: 2860
Zinksulfat 1: 3330	Calciumchlorid 1: 4370

Schulze: Schwefelarsen in wässriger Lösung. 443

Magnesiumchlorid	1:10000	Kaliumtartarat	1: 85
Eisenchlorid	1:50000	Kaliumoxalat	1: 81
Aluminiumchlorid	1:83000	Natriumacetat	1: 78
Chromchlorid	1:20000		
		Harnstoff	1: 25
Kaliumnitrat	1: 84		
Natriumnitrat	1: 117	Ferroammoniumsulfat	1: 1160
Ammoniumnitrat	1: 138	Kaliumaluminiumalaun	1:50000
Bariumnitrat	1: 2080	Kaliumeisenalaun	1:55500
		Kaliumchromalaun	1:25000
Kaliumchlorat	1: 88		
Calciumhydrocarbonat	1: 3120	Ferrocyankalium	1: 67
		Ferridcyankalium	1: 81

Kalte concentrirte Auflösungen von Borsäure, arseniger Säure, Weinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Rohrzucker, Chloralhydrat, sowie absoluter Alkohol und Glycerin mischen sich mit der Arsensulfurlösung, ohne sie sonst zu verändern; einige von diesen Stoffen, wie Borsäure und Benzoësäure, wirken auch in heissem concentrirten Zustande nicht fällend ein. Kohlensäure lässt gleichfalls kalte und heisse Lösungen völlig klar.¹⁾

Die Fällungsenergieen verschiedener Substanzen weichen demnach in hohem Grade von einander ab; sie sind bei einigen auch im concentrirtesten Zustande gleich Null, bei anderen dagegen so bedeutend, dass sie noch bei Verdünnungen von 1:50000 zum Ausdruck gelangen. Auf Grund der ermittelten Grenzverdünnungen lässt sich leicht berechnen, welche Mengen Schwefelarsen aus den gelben Lösungen verschiedener Concentrationen durch 1 Gewichtstheil irgend

¹⁾ Viele andere Stoffe, und nicht nur solche alkalischer Natur, wirken chemisch ein. Ohne die betreffenden mannigfaltigen Reactionen an dieser Stelle eingehender zu berücksichtigen, will ich nur andeuten, dass Kaliumpermanganat und -bichromat die Arsensulfurlösungen oxydiren, sowie dass Salzlösungen, die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe enthalten, Niederschläge erzeugen, die zum Theil wahrscheinlich Sulfosalze sind. Uebrigens wirken auch fein zertheilte Metalle, Metalloxyde und unlösliche Salze chemisch auf Schwefelarsenlösungen ein. Unlösliches, frisch gefälltes Sulfür scheint in allen Fällen derselben Umsetzungen fähig zu sein. Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

444 Schulze: Schwefelarsen in wässriger Lösung.

einer Substanz niedergeschlagen werden können — oder auch, welche Menge der letzteren in einer Arsenigsäurelösung vorhanden sein muss, damit Schwefelwasserstoff aus derselben Sulfür niederschlägt.

1 Mgrm. Eisenchlorid wirkt noch bei Anwesenheit von 50000 Mgrm. Wasser auf lösliches Sulfür fällend ein. Bei Verwendung einer Schwefelarsenlösung von der Concentration 1:50 wird darum 1 Mgrm. Eisenchlorid gerade noch die in 50 Ccm. vorhandene Menge Sulfür, d. i. 1000 Mgrm., auszufällen im Stande sein. — Das mit weit geringerer Fällungsenergie begabte Kaliumchlorid verliert seine Wirkungsfähigkeit bereits dann, wenn es mit der 137fachen Menge Wassers verdünnt ist; 1 Mgrm. dieses Salzes vermag darum höchstens 0,137 Ccm. jener Arsensulfurlösung, und mithin die in diesem Volum enthaltene geringe Quantität von 2,74 Mgrm. As_2S_3 niederzuschlagen.

Aus einer Schwefelarsenlösung von der Concentration 1:50 fällt darum

Eisenchlorid	das 1000fache,
Kaliumchlorid	„ 2,74fache

des eigenen Gewichtes an Arsentrisulfid aus.

Es hätte vielleicht dieser vergleichenden Umrechnungen nicht bedurft, um nachzuweisen, dass die Fällungsenergieen in keiner Beziehung zu den Moleculargewichten stehen. Damit wird lediglich bestätigt, was nach allen beobachteten Thatsachen nicht anders erwartet werden konnte, — dass wir nämlich in der Abscheidung des Schwefelarsens aus Lösungen nicht die Wirkung chemischer Verwandtschaften zu erblicken haben.

Trotzdem walten zwischen der Grösse der Fällungsenergieen und der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen und namentlich der Salze zweifellos Beziehungen ob, die allerdings zur Zeit noch in Dunkel gehüllt sind. Schon ein flüchtiger vergleichender Blick auf die ermittelten Zahlenwerthe offenbart gewisse Regelmässigkeiten, die in manchen Richtungen so durchgreifender Natur sind, dass die Versuchung nahe liegt, sie zu Gesetzmässigkeiten zu erheben. Andeutungen derselben traten schon nach Er-

mittlung weniger Werthe hervor, was mich veranlasste, durch Berücksichtigung einer ziemlich beträchtlichen Menge von Stoffen und namentlich von Salzen ein zur Formulirung jener Regelmässigkeiten genügendes Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Die Fällungsenergie der mit schwachen Affinitäten begabten anorganischen Säuren ist im Allgemeinen weit geringer als die der stärkeren, sinkt sie doch bei Borsäure, arseniger Säure und Kohlensäure sogar auf Null herab. Die organischen Säuren sind fast ohne Ausnahme gleichfalls nicht im Stande, Schwefelarsenlösungen niederzuschlagen. Auch andere organische Stoffe müssen im Allgemeinen als hierzu unfähig bezeichnet werden.

Durchgreifendere Regelmässigkeiten treten uns entgegen, wenn wir die für Salze ermittelten Grenzverdünnungen vergleichen.

Als erste und wichtigste Regel ergibt sich zunächst, dass die Fällungsenergie der Salze vorzugsweise durch die Natur des Metalls bestimmt wird und nur zuweilen und in nur geringem Grade von der Natur der Säure abhängig zu sein scheint. Dies geht am klarsten daraus hervor, dass die Salze eines und desselben Metalles bezüglich ihrer Fällungsenergie relativ wenig Abweichungen zeigen, gleichviel ob die Säure organisch oder anorganisch, mit hoher oder verschwindend geringer Fällungsenergie begabt ist.

Die Alkalisalze oder — wenn wir die freien Säuren diesen anschliessen wollen — diejenigen Salze, deren metallische Elemente einwerthig sind, besitzen die kleinsten Energien; und zwar ist von den Verbindungen einer und derselben Säure das Kaliumsalz ausnahmslos mit der schwächsten, die Säure selbst mit der stärksten Kraft ausgestattet, während das Natrium- und Ammoniumsalz zwischen beiden, zu einander aber in keinem bestimmten Verhältnisse stehen. Weit beträchtlicher ist die Fällungsenergie bei den Salzen, die zweiwerthige Metalle enthalten, ohne dass unter diesen selbst eine bestimmte Reihenfolge obwaltete — am grössten aber bei den Salzen dreiwerthiger Metalle, d. h. bei den Eisenoxyd-, Chromoxyd- und Thonerdeverbindungen, von

denen wiederum die Chromoxydsalze eine etwas niedrigere Stufe einzunehmen scheinen als die übrigen. Auch nicht eine Zahl widerspricht dieser Regel, und die Differenzen zwischen den Fällungsenergieen der Glieder dieser drei Gruppen von Salzen sind so beträchtlich und Uebergänge von der einen zur anderen fehlen so vollständig, dass in dieser Gruppierung durchaus keine Willkür liegt.

Für Doppelsalze mit Metallen von verschiedener Werthigkeit gilt ohne Ausnahme der Satz, dass sie sich wie Salze des Metalles von der höheren Valenz verhalten. Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon schliesst sich, was seine Fällungsenergie betrifft, nicht dem Ammonium-, sondern dem Eisenoxydulsulfat an, und die Alaune besitzen dieselbe hohe Fähigkeit, Schwefelarsenlösungen auszufällen, wie die einfachen Salze der in ihnen enthaltenen trivalenten Metalle. Interessant ist, dass die Ferro- und die Ferridcyanverbindung des Kaliums auch von diesem Gesichtspunkte aus nicht als Doppelsalze erscheinen; ihre geringe Fällungsenergie verweist sie auf das Unzweifelhafteste in die Reihe der einfachen Kaliumverbindungen.

Die Natur der nichtmetallischen Bestandtheile ist, wie erwähnt, auf die Fällungsenergie der Salze von nur geringem Einflusse — immerhin aber bezüglich der Chloride, Sulfate und Nitrate, für welche die meisten Beobachtungen vorliegen, ganz unverkennbar. Die Tabelle lehrt, dass ein jedes Chlorid mit höherer Fällungsenergie begabt ist, als das Sulfat und das Nitrat desselben Metalles. Diese Regelmässigkeit ist eine ganz durchgreifende, während das Verhältniss zwischen salpeter- und schwefelsauren Salzen etwas schwankt. Dementsprechend nimmt auch die Chlorwasserstoffsäure mit ihrer hohen Energie eine isolirte und höhere Stellung ein, als die mit geringerer und etwa gleicher Wirkungsfähigkeit begabten beiden anderen Säuren. Der Einfluss der Säuren ist freilich nur in diesem sehr bescheidenen Umfange bemerkbar; was die fast völlig unwirksamen organischen Säuren betrifft, so scheint er überhaupt nicht zu existiren; denn die Fällungsenergie des oxalsauren und weinsauren Kaliums übertrifft sogar die des Sulfats um ein Geringes.

Alle diese erwähnten eigenthümlichen Regelmässigkeiten verdanken wohl kaum dem blossen Zufall ihre Existenz. Aehnlichen Zahlenverhältnissen begegnet man übrigens noch an einer anderen Stelle, nämlich in Stingl u. Morawsky's Arbeit: „Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff.“¹⁾ Wirken diese beiden Gase in rein wässriger Lösung auf einander ein, so entsteht eine Schwefelemulsion, die sich lange unverändert hält, während bei Gegenwart von Mineralsäuren und Salzlösungen aller Art der Schwefel flockig ausgeschieden wird. Ganz anders verhalten sich die organischen Körper; weder Zucker und Glycerin, noch Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure schlagen den Schwefel nieder, während die Salze der drei Säuren, welche eine anorganische Basis enthalten, Ausfällung bewirken. Die genannten Autoren haben nun gefunden, dass zum vollständigen Ausfällen derselben Schwefelmenge sehr verschiedene Mengen verschiedener Salze nöthig sind, die sie derart ermittelten, dass sie je 100 Ccm. einer und derselben Schwefelemulsion mit 10proc. Salzlösungen bis zur deutlichen Abscheidung des Schwefels titrirten. Die Bestimmungen erstreckten sich auf zwölf Salze und führten zu dem — allerdings in jener Arbeit nicht hervorgehobenen — Ergebnisse, dass die Alkalisalze weit weniger energisch auf die Schwefelemulsion einwirken, als die Salze des Magnesiums und der alkalischen Erden, während die Ammoniumverbindungen, mit Ausnahme des Carbonates, sich als so träge erweisen, dass sie den Alkaliverbindungen gegenüber eine isolirte Stellung einnehmen. Zur Ausfällung der in je 100 Ccm. derselben Emulsion vorhandenen Schwefelmenge wurden verbraucht:

von einer 10proc. Ammoniumchlorid-Lösung		27,5 Ccm.
„ „ „ Kaliumchlorid	„	9,5 „
„ „ „ Natriumchlorid	„	8,2 „
„ „ „ Magnesiumchlorid	„	2,0 „
„ „ „ Calciumchlorid	„	1,5 „
„ „ „ Bariumchlorid	„	1,5 „

Durch gleichzeitige Ermittlung des spec. Gewichtes

¹⁾ Dics. Journ. [2] 20, 276.

der verwendeten Salzlösungen fanden jene Autoren, dass innerhalb gewisser Salzreihen, also z. B. bei den Chloriden, von jener Salzlösung eine geringere Menge zur Fällung des Schwefels erforderlich ist, die bei gleichem procentischen Gehalte an Salz die grössere Dichte hat. Im Einklange hiermit und an der Hand mikroskopischer Prüfung erklären sie den physikalischen Vorgang der Abscheidung des Schwefels derart, dass sie eine Diffusion der Lösungen in das Innere der in der Emulsion schwebenden Schwefelbläschen annehmen, durch welche die Kugelgestalt zerstört und die Bildung grösserer Atomcomplexe ermöglicht werde, worauf dann die flockige Abscheidung des Schwefels erfolge.

Die in ihren Resultaten so ähnliche Wirkung der verschiedenen Salzlösungen auf Schwefelemulsion, wie auf das colloide Arsentrisulfid veranlasste mich, über diesen Theil der Abhandlung Stingl und Morawski's etwas eingehend zu berichten — in der Meinung, dass zwischen beiden Erscheinungen vielleicht ein innerer Zusammenhang bestehe. Die bis auf wenige Punkte analogen Differenzen in den Fällungsenergieen löslicher Substanzen deuten einen solchen sehr entschieden an. Im Uebrigen scheint es sich hier freilich um sehr heterogene Objecte zu handeln. Denn ebenso bestimmt jene Forscher in Harmonie mit früheren Angaben Sobrero und Selmi's¹⁾ der Schwefelmilch die Natur einer wahren Lösung absprechen, dieselbe vielmehr als eine Suspension winziger Bläschen erkannten, — ebenso bestimmt muss ich betonen, dass die mikroskopische Prüfung die fluorescirenden Lösungen des Schwefelarsens aller Concentrationsgrade als vollkommen homogen, als völlig frei von gesonderten Partikeln erkennen lässt. Auch wird Niemand, der die verdünnten gelben Flüssigkeiten erblickt, ohne die Ursache der Färbung zu kennen, daran zweifeln, dass dieselben wahre Lösungen seien. Concentrirte Flüssigkeiten machen freilich um so mehr den Eindruck von Suspensionen ungelöster Theilchen, je höheren Gehalt sie besitzen. Für ihre Natur als Lösung spricht der mikroskopische Befund, gegen

¹⁾ Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. I (2), S. 165.

dieselbe der Umstand, dass sich in engen verticalen Röhren die Wirkung der Gravitation auf das Sulfür geltend macht, so dass nach längerer oder kürzerer Frist von oben her Aufhellung der Flüssigkeit beginnt und allmählich weiter-schreitet. Wie erwähnt, macht sich dieser Zerfall um so weniger geltend, je verdünnter die Flüssigkeiten sind; bei hohen Verdünnungsgraden scheint er überhaupt nicht mehr einzutreten. Höchst auffällig ist auch die Verschiedenheit der beim Verdünnen concentrirter Lösungen entstehenden und der direct bereiteten Flüssigkeiten von demselben Gehalt, namentlich aber die bei ersteren so viel grössere Unbestän-digkeit. Dass indess auch sie nicht Suspensionen des unlös-lichen Sulfürs sind, geht am besten daraus hervor, dass die mehr oder minder pelluciden Flüssigkeiten trübe und undurch-sichtig werden, sobald man etwas Salzlösung oder freie Säure zufügt, und damit erst den Charakter einer Suspension er-halten. Prüft man eine unvollständig zerlegte Lösung unter dem Mikroskop, so erscheint das bereits unlöslich gewordene Sulfür als feine Körnelung inmitten einer sonst homogenen gelben Flüssigkeit.

Die Forderung, neben dem als absolut unlöslich bekann-ten Arsentrisulfid noch eine zweite wasserlösliche Modifi-cation dieser Verbindung anzuerkennen, wird vielleicht auf Widerspruch stossen und zunächst dazu führen, den gegen das Vorhandensein wahrer Lösungen sprechenden Thatsachen besonderes Gewicht beizulegen; vielleicht auch dazu, der Anschauung Berzelius', die gelben Flüssigkeiten seien Suspensionen durchsichtiger Theilchen, beizupflichten.

Die Annahme der Existenz eines löslichen Schwefel-arsens ist an sich nicht absurd. Das Sulfür reiht sich da-mit der Zahl derjenigen Körper an, die wir in mehreren, mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften begabten Modificationen kennen: dem Cyan, dem Schwefel, dem Phos-phor u. a. m. Die chemisch in jeder Beziehung identischen Moleküle dieser Körper sind eben fähig, sich nach verschie-denen Gesetzen zu orientiren oder zu Molekülaggregaten von verschiedener Grösse zusammenzutreten. Bekanntlich vermögen die der einen Modification eigenthümlichen Mo-

450 Schulze: Schwefelarsen in wässriger Lösung.

lekülgruppen durch Einflüsse mannigfacher Art in solche der anderen Modification überzugehen. Fällt ein Sonnenstrahl in eine Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff, so findet in seinem Bereiche augenblicklich Abscheidung unlöslichen Schwefels statt, und in ähnlicher Weise wirkt das Licht auf Lösungen des weissen Phosphors. Dass auch Temperaturveränderungen Uebergänge aus einem molecularen Zustande in den anderen bewirken, ist gleichfalls allbekannt. Wir kennen indess auch Substanzen, deren durch Löslichkeit in Wasser charakterisirte Modification gleich dem löslichen Arsentrisulfid schon durch blosse Berührung mit fremden, in Lösung befindlichen Stoffen in die unlösliche Modification übergehen, und die damit ebenfalls die Fähigkeit, in den vorigen Zustand zurückzukehren, vollständig verlieren. Die durch Dialyse gewonnenen colloiden Lösungen des Eisenoxydhydrates und des Thonerdehydrates, sowie der Kieselsäure gelatiniren in Berührung mit gelösten Substanzen mannigfacher Art, indem sie in den unlöslichen Zustand übergehen. Das colloide Eisenoxydhydrat wird durch Spuren von Schwefelsäure, von Alkalien und Alkalisalzen coagulirt, durch Siedehitze aber nicht verändert. Das lösliche Kieselsäurehydrat gesteht in concentrirtem Zustande schon nach kurzer Zeit freiwillig zu einer dicken gallertartigen Masse; dasselbe findet bei verdünnten Lösungen momentan statt, wenn man zu ihnen eine Spur von kohlensaurem Natron oder concentrirte Salzlösungen hinzusetzt, oder Kohlensäure in dieselben einleitet. Ausgedehnte Erfahrungen liegen über die Einwirkung gelöster Substanzen auf colloides Thonerdehydrat vor, zwar nicht was das von Graham durch Dialyse, wohl aber was das von Crum¹⁾ durch anhaltendes Kochen einer Lösung des basischen Acetates erhaltene betrifft; dasselbe ist in hohem Grade empfindlich gegen Citronensäure und Weinsäure, während Schwefelsäure, namentlich aber Salpeter- und Salzsäure weit träger wirken; salpetersaure, chloresäure und essigsäure Salze wirken erst in grösserer Menge gelatinirend, rascher die Sulfate des Natriums, Magne-

¹⁾ Neues Handw. Bd. I, S. 352.

siums und Calciums etc. Endlich seien auch die Eiweisslösungen nicht vergessen, die durch starke überschüssige Mineralsäuren, viele Metallsalze und organische Substanzen zum Gerinnen gebracht und bekanntlich auch beim Erhitzen coagulirt werden.

So schliesst sich denn das colloïde Arsentrisulfid den gleichfalls löslichen und colloïden Modificationen der Hydroxyde des Eisens und des Aluminiums, der Kieselsäure und des Eiweisses als verwandte und in wichtigen Eigenschaften analoge Erscheinung an. Das Unvermögen, den Charakter der Löslichkeit auch im festen Zustande zu bewahren, die Unfähigkeit ihrer Moleküle, durch Membrane zu diffundiren, die hohe Stabilität der Lösungen, deren Gleichgewichtszustand schon durch das Hinzutreten vieler gelöster Stoffe gestört wird, sind allen gemeinsame Eigenthümlichkeiten, deren Zurückführung auf moleculare Anziehungen und Bewegungen zukünftiger Forschung anheimgegeben werden muss.

So sehr übrigens die colloïden Schwefelarsenlösungen an andere bekannte Erscheinungen erinnern, so bieten sie dennoch des Eigenartigen genug. Die bei der Ausfällung durch Salze in quantitativer Hinsicht sich ergebenden Regelmässigkeiten sind hierbei in erster Linie zu nennen. Sehr bemerkenswerth ist aber auch die mehrfach erwähnte Eigenthümlichkeit, dass die durch Verdünnen concentrirter Lösungen erzeugten Flüssigkeiten in Farbe, Pellucidität und Veränderlichkeit den direct bereiteten derselben Concentration so wenig gleichen. Wahrscheinlich entstehen in concentrirteren Arsenigsäurelösungen grössere Aggregate von Schwefelarsenmolekülen als in verdünnten, die gleichwohl noch die Fähigkeit besitzen, zwischen den Wassermolekülen vertheilt zu bleiben. Solche grössere Complexe bilden sich ebenso beim Concentriren verdünnter Schwefelarsenlösungen, indem mit dem Entweichen eines Theiles des Wassers dessen moleculare Anziehungen verringert werden. Einmal entstanden, bleiben sie auch dann bestehen, wenn die Quantität des Wassers wieder vermehrt wird. Für solche Auffassung spricht auch der Umstand, dass beim Zersetzen einer verdünnten

Schwefelarsenlösung durch eine Salzlösung, welche zur Ausfällung eben noch genügt, die gelbe Flüssigkeit zunächst das Aussehen der durch Verdünnen concentrirter Lösungen entstehenden gewinnt und dann erst sich trübt. Die Moleküle des colloiden Sulfürs gehen wohl zunächst in grössere Gruppen über, aus denen schliesslich die Aggregate hervorgehen, welche die näheren Bestandtheile des unlöslichen Sulfürs bilden. Möglich ist es allerdings, dass die Verschiedenheit der beiden Modificationen des Arsensulfürs nicht in der verschiedenen Grösse der Molekülgruppen, sondern in der Anordnung (vielleicht in der mehr oder minder dichten Gruppierung) der chemischen Moleküle zu grösseren Complexen beruhe.

Die Lösung dieser und mancher anderer hier nur flüchtig gestreiften Fragen, die direct in die Molecularphysik hinein führen, muss kompetenteren Kennern dieses schwierigen Gebietes überlassen bleiben.

Freiberg, Laboratorium der Königl. Bergakademie,
Mai 1882.

Ueber die Anfertigung und Correction der Büretten;

von

Dr. Wilh. Ostwald.

Während das wichtigste Messinstrument des analysirenden Chemikers, die Waage, längst zu einem Grade der Genauigkeit gebracht ist, welcher den Bedürfnissen der chemischen Praxis nicht nur entspricht, sondern dieselben weit übertrifft, hat der nächstwichtige messende Apparat, dessen Anwendung bei dem täglich wachsenden Umfang der maassanalytischen Methoden immer allgemeiner wird, keiner entsprechenden Pflege sich zu erfreuen. In der That benutzt man fast ausnahmslos die Bürette, wie sie aus den Händen des Fabrikanten kommt, ohne sich von der Zuverlässigkeit