Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.¹

Von

LEROY W. McCAY.

I. Die Bildung der Monosulfoxyarsensäure.

Als ich² vor etwa 12 Jahren mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf mit starken Mineralsäuren angesäuerte Lösungen von Alkaliarsenaten beschäftigt war, stieß ich auf eine Verbindung von Wasserstoff, Sauerstoff, Arsen und Schwefel, deren wässrige Lösung sämtliche Reaktionen zeigte, die ich bei der Untersuchung einer angesäuerten Lösung von BOUQUET und CLOEZ's³ primärem Kaliumsulfoxyarsenat beobachtet hatte. Eine frisch dargestellte, verdünnte, mit Chlorwasserstoffsäure bzw. Schwefelsäure versetzte Lösung dieser Verbindung, gerade wie eine verdünnte, angesäuerte Lösung des Salzes von BOUQUET und CLOEZ, zeigte folgendes Verhalten: 1. Sie blieb längere Zeit klar; 2. mit Schwefelwasserstoff gab sie unmittelbar keinen Niederschlag; 3. beim Kochen fing sie an zu opalisieren, die Opaleszenz vermehrte sich zu einer Wolke, und bald schied sich reiner Schwefel aus (dabei entwickelte sich weder Schwefelwasserstoff noch Schwefeldioxyd); 4. die gekochte, mittels fein verriebenen Asbests von Schwefel befreite Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoff versetzt sofort einen Niederschlag von Arsentrisulfid; 5. Kupfersulfatlösung rief keinen Niederschlag hervor; 6. Quecksilberchlorid-

¹ Siehe hierüber die Arbeiten von BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **7**, 2; WACKENRODER; LUDWIG, *Arch. Pharm.* **1859**, 32; H. ROSE, *Pogg. Ann.* **107**, 186; FUCHS, *Zeitschr. analyt. Chem.* **1**, 189; BUNSEN, *Lieb. Ann.* **192**, 305; McCAY, *Amer. Chem. Journ.* **9**, 174; THIELE, *Lieb. Ann.* **265**, 65; BRAUNER und TOMÍČEK, *Monatsh. Chem.* **8**, 607 und *Journ. Chem. Soc.* **53**, 145.

² *Chem. News* **57**, 54; *Zeitschr. analyt. Chem.* **27**, 632; *Amer. Chem. Journ.* **10**, 459 und **12**, 547; vergl. auch PREIS, *Lieb. Ann.* **257**, 181; NEHER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **32**, 45; BRAUNER, *Journ. Chem. Soc.* **67**, 527.

³ *Ann. Chim. Phys.*, 3. Serie, **13**, 44.

lösung verursachte augenblicklich einen schweren, gelblichweißen Niederschlag; 7. Silbernitratlösung gab unmittelbar einen schweren, schwarzen Niederschlag von Silbersulfid.

Diese vollständige Übereinstimmung zwischen dem Verhalten einer durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf verdünnte, schwach angesäuerte Lösungen von Alkaliarsenarten dargestellten Flüssigkeit, und jenem einer mit Säuren versetzten Lösung von primärem Kaliummonosulfoxyarsenat überzeugte mich, daß die Verbindung, mit der ich zu thun hatte, gar nichts anders als die dem Salze von BOUQUET und CLOEZ entsprechende freie Säure sei.

Ich erklärte alsdann die Rolle, welche diese freie Sulfoxyarsensäure (Monosulfoxyarsensäure) bei der Fällung von Arsen aus angesäuerten Lösungen von Alkaliarsenaten mittels Schwefelwasserstoffs spielt. Die wichtigsten Resultate meiner Untersuchung über diesen Gegenstand lassen sich kurz etwa so zusammenfassen:

Die Monosulfoxyarsensäure wird stets gebildet, wenn Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Arsensäure einwirkt. Die Säure jedoch ist unbeständig und bei Mangel an einem Überschufs von Schwefelwasserstoff spaltet sie sich zum Teil in arsenige Säure und Schwefel. Die so gebildete arsenige Säure wird dann von Schwefelwasserstoff in Arsentrisulfid verwandelt. Der noch unzersetzte Teil der Säure aber wird unter dem Einfluß des Gases in Arsenpentasulfid übergeführt. Ist also der in die Arsensäurelösung eingeleitete Strom von Schwefelwasserstoff langsam bzw. abwechselnd, so erhält man schließlichs ein mechanisches Gemenge von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel; sorgt man aber dafür, daß ein großer Überschufs von Schwefelwasserstoff stets vorhanden sei,¹ d. h. läßt

¹ Eine von mir vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Arsens wird auf dieses Verhalten von Arsensäure gegen überschüssigen Schwefelwasserstoff gegründet. *Amer. Chem. Journ.* 9, 174.

Die Methode, wie ich sie jetzt stets anwende, ist folgende: Die mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuerte Lösung von Arsensäure wird in einer 250 ccm fassenden Flasche mit einem raschen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt, bis eine Opaleszenz entsteht. Die Flasche wird sogleich mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen (den Stopfen kann man mit Bindfaden bzw. Draht verbinden) und in einem Wasserbade aufgehängt. Das Wasser wird schnell zum Kochen erhitzt und eine Stunde lang im Kochen erhalten. Nun wird die Flasche aus dem Bade herausgenommen, in ein Handtuch eingewickelt, und 5 Minuten lang heftig geschüttelt. Dadurch ballt sich der Niederschlag schön zusammen, so daß man ihn leicht und schnell aus der Flasche entfernen kann. Man sammelt das Arsenpentasulfid in einem Goochtiegel, wäscht ihn

man einen raschen und reichlichen Strom des Gases durch die kalte oder heisse Lösung längere Zeit hindurchstreichen, so zerfällt die zuerst gebildete Monosulfoxyarsensäure nicht, sondern sie wird allmählich und vollständig in Arsenpentasulfid verwandelt. Die hierbei eintretenden Reaktionen finden einen Ausdruck in folgenden Gleichungen:

A. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist langsam bzw. abwechselnd.

Der unzersetzte Teil der Monosulfoxyarsensäure wird unterdessen in Arsenpentasulfid übergeführt:

B. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist rasch und das Gas stets reichlich vorhanden.

Daß bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure die Monosulfoxyarsensäure wirklich das erste Produkt der Reaktion sei, kann man sich leicht auf folgende Weise überzeugen: Sobald die Lösung der Säure anfängt sich stark zu trüben, bringt man mittels einer Pipette etwa 20 ccm der Flüssigkeit in ein Reagirrohr, setzt ihr etwas fein verriebenen Asbest hinzu, schüttelt sie heftig und vertreibt aus ihr den überschüssigen Schwefelwasserstoff dadurch, daß man einen raschen Luftstrom durch sie hindurchstreichen läßt. Die filtrierte Probe (sie muß klar und frei von jeder Spur von Schwefelwasserstoff sein), mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und bis zum Kochen erhitzt, trübt sich allmählich, und beim Stehenlassen scheidet sich Schwefel aus ihr heraus.

Diese Erklärung der Erscheinungen, die man bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäurelösungen stets beobachtet, hat

zunächst mit kaltem Wasser und dann, um Spuren von Schwefel zu entfernen und das Trocknen zu beschleunigen, zwei- bis dreimal mit absolutem Alkohol. Einstündiges Trocknen bei 105 — 110° ist genügend. Die Resultate sind sehr genau.

in der analytischen Chemie nicht die Anerkennung erhalten, die ich im Anfange erwartete. Seit dem Erscheinen meiner Abhandlung über diesen Gegenstand, habe ich mich ununterbrochen mit der Untersuchung der Sulfo- und Sulfoxyverbindungen des Arsens beschäftigt. Ich habe also ziemlich viel Erfahrung mit der Monosulfoxyarsensäure gehabt. Ich habe mehrere Salze¹ davon dargestellt, habe Methoden, sie von der Sulfarsensäure² und der Disulfoxyarsensäure³ zu trennen, ausgearbeitet, habe ihre Struktur⁴ festgestellt, und habe sogar durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure⁵ eine rein wässrige Lösung der Säure bekommen u. s. w. — ich habe aber bis jetzt keine Veranlassung gefunden, irgend welche wesentlichen Änderungen in den von mir schon im Jahre 1888 gemachten Behauptungen zu machen. Alles, was ich damals öffentlich bekannt machte, kann ich heute weiter bestätigen; nur habe ich eine neue Beobachtung gemacht, und zwar eine sehr wichtige. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure bilden sich außer Monosulfoxyarsensäure deutlich nachweisbare Mengen von Disulfoxyarsensäure. Diese Disulfoxyarsensäure ist aber gewiß kein direktes Produkt der Reaktion. Ihre Anwesenheit in der Flüssigkeit ist nur nach der Umsetzung des größten Anteils der Arsensäure nachzuweisen, und ich bin fest überzeugt, daß sie gar nichts anderes sei, als ein Teil der Monosulfoxyarsensäure, der vom Schwefelwasserstoff weiter geschwefelt ist:

Ich werde später Gelegenheit haben, auf diese Bildung der Disulfoxyarsensäure einzugehen. Damals (1888) gelang es mir nicht, Salze der Monosulfoxyarsensäure direkt aus den mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösungen von Arsensäure hergestellten Flüssigkeiten zu bereiten. Vielleicht wäre dies der Grund, weshalb meine damaligen Versuchserklärungen nicht mehr Aufmerksamkeit in der analytischen Chemie erregt haben.

¹ *Chem. Ztg.* **20**, Nr. 75.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* **31**, 372.

³ *Chem. Ztg.* **21**, Nr. 50.

⁴ *Chem. Ztg.* **20**, Nr. 75.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2474.

II. Die Isolierung der Monosulfoxyarsensäure in Form ihres tertiären Natriumsalzes.

Vor etwa 2 Jahren gelang es mir, eine Methode¹ auszuarbeiten, wodurch man im stande ist, die Monosulfoxyarsensäure leicht und bequem in Form ihres tertiären Natriumsalzes aus einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure abzuscheiden. Aus einer mit Schwefelwasserstoff eine Stunde lang behandelten Lösung von Arsensäure, die etwa 10 g $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser enthielt, gewann ich 6 g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$. Die Methode hat mir bei dem ersten Versuch ein so gutes Resultat gegeben, dafs es zweckmäfsig schien, sie noch weiter zu prüfen. Es handelt sich hier hauptsächlich um eine Trennung der Arsensäure von der Monosulfoxyarsensäure. Nach vielen Versuchen fand ich, dafs Magnesiumoxyd ein vorzügliches Reagens zur Erlangung dieses Zweckes sei. Magnesiumarsenat ist fast unlöslich, Magnesiummonosulfoxyarsenat dagegen sehr löslich in Wasser. Der allgemeine Gang des Verfahrens zur Isolierung der Monosulfoxyarsensäure ist folgender:

1. Man setzt zu der verdünnten, mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure viel fein verriebenen Asbest hinzu, schüttelt heftig und treibt durch die Flüssigkeit einen stürmischen Luftstrom hindurch. Dadurch wird nicht nur der ungebundene Schwefelwasserstoff entfernt, sondern das kolloidale Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel ballt sich zusammen, so dafs man durch schnelles Filtrieren ein klares oder fast klares Filtrat bekommt. In einigen speziellen Fällen, die ich an einer anderen Stelle betrachten werde, kann man diese vorgängige Behandlung der Flüssigkeit unterlassen.

2. Das Filtrat bezw. die auf andere Weise bereitete Flüssigkeit wird mit einem Überschufs von Magnesiumoxyd versetzt und etwa 12 Stunden lang stehen gelassen. Die von Schwefelwasserstoff unangegriffene Arsensäure wird hierdurch langsam, aber fast vollständig, in Magnesiumarsenat übergeführt, welches niederfällt, während das gleichzeitig gebildete Magnesiummonosulfoxyarsenat in Lösung bleibt.

3. Zu der von Magnesiumoxyd und Magnesiumarsenat abfiltrierten Lösung setzt man eine hinreichende Menge Natronlauge bezw. Kalilauge hinzu, um das Magnesium als Magnesiumhydroxyd zu fällen und die Monosulfoxyarsensäure in das Alkalisalz zu verwandeln. Aus dem Filtrate vom Magnesiumhydroxyd schlägt man mittels

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 2473.

Baryumhydroxyds die Säure als Baryumnatriummonosulfoxyarsenat (bezw. Baryummonosulfoxyarsenat) nieder, und verwandelt letzteres durch Kochen mit etwas mehr als der berechneten Menge Soda bezw. Natriumsulfatlösung in das tertiäre Natriumsalz, welches man in der vom Baryumkarbonat bezw. Baryumsulfat abfiltrierten Flüssigkeit durch Hinzusetzen einer genügenden Menge Alkohol in schönen, reinen Krystallen gewinnt.

Die arsenige Säure, die beim Zerfall eines Teiles der Monosulfoxyarsensäure entsteht, bleibt im Laufe der verschiedenen Operationen gelöst. Ich lasse jetzt die Versuche folgen, die ich nach obigem Verfahren angestellt habe:

Versuch 1.

Etwa 5 g $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurden in einer großen Flasche in 1 l Wasser aufgelöst und 1 Stunde lang mit einem ziemlich langsamen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Die Temperatur der Lösung betrug 25° . Nach Abstellen des Gases und nachdem die Lösung, in der sich natürlich Schwefelarsen und Schwefel gebildet hatten, kurze Zeit gestanden hatte, wurde viel fein verriebener Asbest in die Flasche gebracht, die Flüssigkeit heftig geschüttelt und der ungebundene Schwefelwasserstoff mittels eines raschen Luftstroms verjagt. Beim Abfiltrieren des Gemenges von Schwefelarsen und Schwefel brauchte ich eine Saugpumpe und ließ die Flüssigkeit möglichst schnell durch einen dicken aus Asbest hergestellten Filter durchlaufen, bis die herabfallenden Tropfen ganz klar waren, dann goß ich das so erhaltene Filtrat zu der Hauptlösung zurück, beschickte den Filtrierkolben mit viel Magnesiumoxyd, verband ihn von neuem mit der Pumpe und setzte nun die Operation bis zum Ende fort. Der gut verkorkte Kolben wurde geschüttelt und über Nacht stehen gelassen, das unlösliche Gemenge von Magnesiumoxyd und Magnesiumarsenat abfiltriert und aus dem Filtrate das an die Monosulfoxyarsensäure gebundene Magnesium mit Natronlauge niedergeschlagen. Nach längerem Stehen wurde das Magnesiumhydroxyd durch Filtration (ich benutzte hier mit Vorteil einen Faltenfilter) entfernt, und dann mit Bariumhydroxyd die Monosulfoxyarsensäure als unreines Baryumnatriummonosulfoxyarsenat gefällt. In etwa 0.4 g des bei Zimmertemperatur getrockneten Salzes wurde nun der Gehalt an Baryum bestimmt, wodurch ich im stande war, die Menge Soda zu berechnen, welche notwendig war, die Verbindung in das

tertiäre Natriumsalz überzuführen. Das Natriumkarbonat (etwas mehr als die berechnete Menge) wurde in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, das Baryumnatriumsalz zugegeben und die Flüssigkeit 10—15 Min. lang fast bis zum Kochen erhitzt. Aus dem Filtrate vom Baryumkarbonat wurde das tertiäre Natriumsalz durch Zusatz von dem gleichen Volumen Alkohol und nach längerem Stehen an einem kühlen Ort in schönen, nadelförmigen Krystallen gewonnen.

Ausbeute: 6—7 g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$.

Analyse.

0.4047 g Substanz lieferten 0.2215 g $\text{BaSO}_4 = 7.52\%$ S,
0.1462 g $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.14\%$ As und 0.1990 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 15.95\%$ Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
Na	15.70 %	15.95 %
As	17.05 „	17.47 „
S	7.28 „	7.52 „

Das Salz war sehr rein, nur liefs ich es etwas zu lange an der Luft liegen, wodurch es eine kleine Verwitterung erlitt. Diese Verwitterung geschieht leicht, besonders hier in meinem Laboratorium, wo im Winter, wegen der schwer zu regulierenden Dampfheizung, die Luft sehr trocken und die Temperatur zuweilen recht hoch wird.

Versuch 2.

Eine Auflösung von 4 g $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser wurde im allgemeinen wie vorher angegeben behandelt. Nur wurde das Gemenge von Magnesiumoxyd und Magnesiumarsenat nicht getrennt, sondern erst nach der Zugabe von Natronlauge zu der Flüssigkeit und längerem Stehen samt dem Magnesiumhydroxyd abfiltriert. Hierdurch vermied ich eine zweimalige Filtration.

Ausbeute: 5 g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$.

Analyse.

0.4663 g Substanz ergaben 0.2527 g $\text{BaSO}_4 = 7.44\%$ S.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
S	7.28 %	7.44 %

Versuch 3.

10 g $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in 1 l Wasser aufgelöst, wurden zwei Stunden lang mit einem Strom von Schwefelwasserstoff behandelt.

Dabei bildeten sich bedeutende Mengen von Schwefelarsen und Schwefel. Das weitere Verfahren war das bei Versuch 2 angegebene, nur habe ich in diesem Falle Strontiumchlorid anstatt Baryumhydroxyd als Fällungsmittel für die Monosulfoxyarsensäure angewendet.

Ausbeute etwas über $6 \text{ g Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12 \text{H}_2\text{O}$.

Analyse.

0.5013 g Substanz ergaben $0.2865 \text{ g Ag}_2\text{S}^1 = 7.37 \%$ S.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
S 7.28 %	7.37 %

Versuch 4.

10 g H_2KAsO_4 wurden in 1 l Wasser aufgelöst, die Lösung wurde mit 5 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt und anderthalb Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Isolierung des Natriummonosulfoxyarsenats geschah nach dem bei Versuch 3 angegebenen Verfahren.

Ausbeute: $4 \text{ g Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12 \text{H}_2\text{O}$.

Analyse.

0.4141 g Substanz lieferten $0.2255 \text{ g BaSO}_4 = 7.48 \%$ S,
 $0.1468 \text{ g As}_2\text{S}_5 = 17.14 \%$ As und $0.2054 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 16.08 \%$ Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Na 15.70 %	16.08 %
As 17.05 „	17.14 „
S 7.28 „	7.48 „

Folgende Versuche wurden unter anderen Verhältnissen vorgenommen:

Versuch 5.

1500 ccm Wasser wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit einer Auflösung von $28 \text{ g H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser vermischt. Die die klare Flüssigkeit enthaltende Flasche wurde

¹ Mit Silbernitrat aus einer heißen, mit viel Ammoniak versetzten Lösung des Salzes gefällt. Mit der Einwirkung von Silbernitrat auf saure und ammoniakalische Lösungen von Alkalisulfoxyarsenaten bin ich eben jetzt beschäftigt.

sodann mit der flachen Hand luftdicht verschlossen und heftig geschüttelt, worauf eine so schnelle Verschluckung des Schwefelwasserstoffs stattfand, daß die Hand gewaltig eingesogen wurde, und nachdem das Schütteln etwa 10 Minuten lang gedauert hatte, war keine Spur des Gases mehr wahrzunehmen. Die Flüssigkeit war jetzt milchig und sah schwach gelblich aus, aber das Vorhandensein eines wahren Niederschlages war nicht zu erkennen. Um das kolloidale Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel abzuscheiden, wurde, wie vorher, zu der Flüssigkeit viel fein verriebener Asbest zugegeben, die Flüssigkeit heftig geschüttelt und die mittels der Pumpe schnell filtrierte Lösung sogleich in einem mit überschüssigem Magnesiumoxyd beschickten Filtrierkolben aufgefangen. Aus der von Magnesiumoxyd und Magnesiumarsenat abfiltrierten Flüssigkeit wurde das Magnesium mit Kalilauge als Magnesiumhydroxyd gefällt und aus dem Filtrate von diesem die Monosulfoxyarsensäure mit Baryumhydroxyd als unreines Bariummonosulfoxyarsenat entfernt. Bei der Überführung des tertiären Baryumsalzes in die entsprechende Natriumverbindung brauchte ich Natriumsulfatlösung, deren Anwendung einer von Natriumkarbonat vorzuziehen ist. Das tertiäre Natriummonosulfoxyarsenat wurde nach der erwähnten Methode mittels Alkohols gewonnen.

Ausbeute: $15 \text{ g Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12 \text{ H}_2\text{O}$.

Analyse.

0.4055 g Substanz lieferten 0.2105 g $\text{BaSO}_4 = 7.13 \%$.

0.4096 g Substanz lieferten 0.1463 g $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.29 \%$ u. 0.1661 g $\text{NaCl} = 15.97 \%$ Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12 \text{ H}_2\text{O}$:

Na	15.70 %	15.97 %
As	17.05 „	17.29 „
S	7.28 „	7.13 „

Gefunden:

Versuch 6.

Angewendet $25 \text{ g H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung in 1500 ccm mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers eingegossen. Das Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel wurde nicht abfiltriert, sondern die Flüssigkeit wurde sofort nach dem Verschwinden des Geruchs von Schwefelwasserstoff mit Magnesiumoxyd versetzt. Das weitere Verfahren war das schon bei Versuch 5 angegebene.

Ausbeute: $19 \text{ g Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12 \text{ H}_2\text{O}$.

Analyse.

0.4103 g Substanz ergaben 0.2225 g $\text{BaSO}_4 = 7.45\%$ S.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
S 7.28 %	7.45 %

Versuch 7.

Angewendet 20 g $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung in 1500 ccm mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers eingegossen. Das Verfahren war das bei Versuch 6 angegebene.

Ausbeute: 17 g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$.

Analyse.

0.4978 g Substanz ergaben 0.2602 g $\text{BaSO}_4 = 7.18\%$ S.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
S 7.28 %	7.18 %

Da die mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösungen von Arsensäure stets freien Schwefel und Schwefelarsen enthielten, und da bei den letzten Versuchen (6 und 7) dieses Gemenge nicht entfernt, sondern die Flüssigkeiten sogleich mit Magnesiumoxyd versetzt wurden, so war es notwendig, die bei der Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel stattfindenden Reaktionen ins Klare zu legen. Es hat sich herausgestellt, daß Magnesiumoxyd ziemlich langsam auf ein im Wasser suspendiertes Gemenge von Arsentrisulfid (1 Mol.) und präzipitiertem Schwefel (2 Atomen) einwirkt. Beim Stehenlassen (unter häufigem Umschütteln der Flüssigkeit) aber verschwindet das Gemenge vollständig; das Magnesiumoxyd wird rein weiß, und über demselben hat man eine goldgelbe Lösung. Diese Lösung enthält hauptsächlich Magnesiumsulfarsenat¹ und anscheinlich Magnesiumdisulfoxyarsenat. Das Monosulfoxyarsenat ist zwar auch anwesend, aber merkwürdigerweise in sehr geringer Menge. Bei der Einwirkung des Magnesiumoxyds auf die bei Versuchen 6 und 7 gebildeten Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel könnte also keine ansehnliche Bildung

¹ Soeben bin ich damit beschäftigt, die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf im Wasser suspendiertes Arsenpentasulfid, bezw. ein Gemenge von Arsentrisulfid (1 Mol.) und Schwefel (2 Atomen), eingehender zu studieren.

von monosulfoxyarsensaurem Salz stattgefunden haben. Disulfoxyarsensaures Salz war vermutlich vorhanden, aber die Menge davon muß verhältnismäßig klein gewesen sein, denn bei der Fällung der Monosulfoxyarsensäure mit Baryumhydroxyd als Baryummonosulfoxyarsenat wirkte sie gar nicht störend.

III. Die Bildung und Isolierung der Disulfoxyarsensäure.

Behandelt man eine sehr verdünnte Lösung von Arsensäure längere Zeit mit Schwefelwasserstoff, und zwar bis die Arsensäure vollständig oder fast vollständig zersetzt wird, so enthält die von Schwefelwasserstoff befreite und von dem Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel abfiltrierte Flüssigkeit nachweisbare Mengen von Disulfoxyarsensäure.¹ Monosulfoxyarsensäure ist meistens auch vorhanden, aber bei einer hinlänglichen Einwirkung des Schwefelwasserstoffs wird sie so weit zerlegt, daß bei Anwendung von Strontiumchlorid ihre Anwesenheit in der Flüssigkeit nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen ist. Diese Bildungsart der Disulfoxyarsensäure² hatte ich schon vor 3 Jahren bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf sehr verdünnte, mit Mineralsäuren schwach angesäuerte Lösungen von Alkaliarsenaten beobachtet. Die Menge des Baryumdisulfoxyarsenats bzw. Natriumdisulfoxyarsenats, welche man hier gewinnt, ist natürlich sehr klein.

Versuch 1.

Ein Liter Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit einer Auflösung von 5 g H_2KAsO_4 in 50 ccm mäßig stark angesäuerten (HCl) Wassers vermischt. Die die Lösung enthaltende Flasche wurde verkorkt und 5 Stunden lang stehen gelassen. Die Flüssigkeit war jetzt hoch gelb, aber roch noch immer nach Schwefelwasserstoff. Nach der Zugabe des Asbests wurde das ungebundene Gas mittels des Luftstromes verjagt und das Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel durch schnelles Filtrieren entfernt. Das klare Filtrat reagierte wie folgt:

1. Mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiamischung versetzt gab es, selbst nach längerer Zeit, keinen Niederschlag (Abwesenheit von Arsensäure); 2. Strontiumchloridlösung³ verursachte

¹ Diese Säure wurde von PREIS entdeckt. *Lieb. Ann.* 257, 184.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 2474.

³ Die Lösung wurde erst mit Kalilauge bzw. Natronlauge alkalisch gemacht.

keine Fällung (Abwesenheit von irgend welchen bedeutenden Mengen von Monosulfoxyarsensäure); 3. nach dem Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure blieb es zunächst ganz klar, aber beim Erhitzen entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff, die Flüssigkeit wurde trübe, wie von ausgeschiedenem Schwefel, die Trübung wurde allmählich gelb und nach mehreren Stunden hatte sich am Boden des Reagierrohres ein gelber Niederschlag angesammelt; 4. 500 ccm mit viel ganz klarer Baryumhydroxydlösung versetzt (die Probe wurde in einer gut zu verschließenden Flasche gemacht) blieben zuerst klar, aber beim Stehenlassen, unter öfterem Schütteln der Flüssigkeit, fing der krystallinische, silberglänzende, flimmernde Niederschlag von Baryumdisulfoxyarsenat an sich auszuscheiden.

Versuch 2.

5 g $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurden in etwas Wasser aufgelöst und die Lösung wurde in 1 l mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers eingegossen. Nachdem die Flüssigkeit 2 Stunden lang gestanden hatte, wurde das überschüssige Gas verjagt, das Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel abfiltriert und das Filtrat sofort mit festem Strontiumhydroxyd versetzt. Um eine möglichst vollständige Abscheidung der Salze der Arsensäure und der Monosulfoxyarsensäure herbeizuführen, liefs ich die Flüssigkeit 12 Stunden lang in Berührung mit dem Strontiumhydroxyd stehen. Der kleine, mit Baryumhydroxydlösung erhaltene Niederschlag von Baryumdisulfoxyarsenat wurde mittels Natriumsulfat in das tertiäre Natriumsalz übergeführt, welches durch Zusatz von Alkohol zu seiner Lösung in Krystallen gefällt wurde.

Analyse.

0.1213 g Substanz ergaben 0.1265 g $\text{BaSO}_4 = 14.33\%$ S.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}^1$:	Gefunden:
S 14.61 %	14.33 %

Versuch 3.

Zwei Liter Wasser wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit 10 g $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in 50 ccm Wasser aufgelöst, vermischt. Nachdem die Lösung 3 Stunden lang in einer gut verkorkten Flasche gestanden hatte, wurde mit der Isolierung der

¹ Z. anorg. Chem. 26, 329.

Disulfoxyarsensäure fortgefahren, und zwar wie bei Versuch 2 angegeben. Um möglichst viel Baryumdisulfoxyarsenat zu gewinnen, liefs ich das mit Baryumhydroxyd versetzte Filtrat von Strontiumarsenat und Strontiummonosulfoxyarsenat zwei Tage lang stehen.

Ausbeute nur 0.65 g $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$.

Analyse.

0.3100 g Substanz lieferten 0.3201 g $\text{BaSO}_4 = 14.19\%$ S,
0.1105 g $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.24\%$ As und 0.1531 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 16.02\%$ Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Na 15.75 %	16.02 %
As 17.12 „	17.24 „
S 14.61 „	14.19 „

Über die Natur der bei der Einwirkung von starken Säuren auf Lösungen von Disulfoxyarsenaten entstehenden Produkte liegen keine nähere Angaben vor.

Eine sehr verdünnte, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung von Natriumdisulfoxyarsenat bleibt eine Zeitlang ganz farblos, aber beim Erwärmen entwickeln sich Spuren von Schwefelwasserstoff, die Flüssigkeit wird trübe und nach einem Verlauf von etwa 12 Stunden hat sich am Boden des Reagirrohres ein kleiner gelber Niederschlag angesammelt. Stellt man den Versuch mit einer mäßig verdünnten Lösung des Salzes an (1 g $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ in 200 ccm H_2O) und versetzt man die Lösung mit ziemlich viel Chlorwasserstoffsäure (10 ccm konz. HCl), so wird die Lösung augenblicklich gelb, ein starker Geruch von Schwefelwasserstoff giebt sich zu erkennen und beim Schütteln der Probe findet eine Ausscheidung von Schwefelarsen statt. Das Filtrat von dem Schwefelarsen trübt sich rasch und bald scheidet sich wieder Schwefelarsen aus ihm heraus. Es enthält, trotz des Ansäuerns, immer noch Disulfoxyarsensäure, denn mit reiner Natronlauge alkalisch gemacht und mit Baryumhydroxyd bezw. Baryumchlorid versetzt¹ liefert es den für diese Säure so charakteristischen silberglänzenden Niederschlag von Baryumdisulfoxyarsenat. Hat man den Versuch in einer Flasche gemacht und die Flasche gleich nach dem Zusetzen der Säure verkorkt, so ist nach 24 Stunden der Geruch von Schwefelwasserstoff verschwunden,

¹ Die Probe wird sofort nach dem Abfiltrieren des Schwefelarsens gemacht.

der Niederschlag hat sich vollständig abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit ist ganz klar. Das Filtrat trübt sich kaum beim Kochen. Es enthält bedeutende Mengen von arseniger Säure, denn mit Schwefelwasserstoff giebt es sofort eine Fällung von Arsen-trisulfid. Der gelbe Niederschlag sieht dem Arsenpentasulfid täuschend ähnlich, aber reiner Pentasulfid scheint er nicht zu sein, denn absoluter Alkohol und Schwefelkohlenstoff entziehen ihm eine nicht unbedeutende Menge Schwefel, und das vom Schwefel vollständig befreite Material in starkem Ammoniak aufgelöst liefert eine Lösung, in der man, nach dem Entfernen des Schwefels als Silbersulfid mittels Silbernitrats, das Vorhandensein von arseniger Säure und Arsen-säure leicht nachweisen kann. Der Stufenverlauf des Vorganges ist mir noch nicht ganz klar; ich begnüge mich also mit der Aufstellung einer Gleichung, auf deren rechte Seite nur die Endprodukte an-gezeigt sind:

IV. Schlufsbetrachtungen.

Gemäfs dem Gesetze der Reaktionsstufen sollte es auch eine Trisulfoxyarsensäure geben, und in der That, der Umstand, daß die Disulfoxyarsensäure, bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel-wasserstoff, nicht sogleich, sondern erst nach geraumer Zeit voll-ständig in Sulfarsensäure bezw. Arsenpentasulfid übergeht, spricht entschieden zu Gunsten der Existenz dieser Säure.

Da ich also in einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure neben dem Vorhandensein der Monosulfoxyarsen-säure auch jenes der Disulfoxyarsensäure beobachtet habe, und da mehrere Reaktionen mich dahin geführt haben, die Existenz der Trisulfoxyarsensäure für sehr wahrscheinlich zu halten, so bin ich nunmehr im stande, die von mir schon vor 12 Jahren aufgestellten Gleichungen zu vervollständigen:

A. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist rasch und das Gas stets in grossem Überschufs vorhanden.

Die Arsensäure wird langsam aber vollständig in Sulfarsensäure bezw. Arsenpentasulfid verwandelt.

- a) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_3\text{AsO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O},$
- b) $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O},$
- c) $\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_3\text{AsOS}_3 + \text{H}_2\text{O},$
- d) $\text{H}_3\text{AsOS}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_3\text{AsS}_4 + \text{H}_2\text{O}.$

Da aber die Sulfarsensäure im freien Zustande nicht bestehen kann:¹

B. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist langsam oder abwechselnd, d. h. das Gas ist nicht fortwährend in Überschuss vorhanden.

Die unter diesen Umständen gebildeten Zwischenprodukte können teilweise zu dem Endgliede, Arsenpentasulfid, geschwefelt werden, teilweise spalten sie sich in arsenige Säure, Schwefel u. s. w., worauf eine weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die so entstandene arsenige Säure stattfindet. Die Temperatur, der Grad der Konzentration und der Gehalt der Lösung an Chlorwasserstoffsäure bzw. Schwefelsäure üben einen großen Einfluss auf die relativen Mengen der hier entstehenden Produkte:

- a) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_3\text{AsO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$,
- b) $2\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$ (stufenweise verlaufend),
- c) $2\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{S}$,
- d) $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$,
- e) $6\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 = \text{As}_2\text{S}_5 + \text{As}_2\text{S}_3 + 4\text{S} + 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ u. s. w.

Hiermit, so wage ich zu glauben, wären die sogenannten verwickelten Verhältnisse, die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure auftreten, ein für allemal aufgeklärt.

Ich schliesse meine Arbeit mit der Hoffnung, daß es in der nahen Zukunft gelingen wird, die zur Zeit unzulänglichen Scheidungs- und Bestimmungsmethoden der betreffenden Produkte so weit zu vervollkommen, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktion ermöglicht wird.

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* **34**, 728.

Princeton, New Jersey, 9. August, 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1901.