Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumarseniates der Analyse.

Von

MARTHA AUSTIN.¹

Die weitgehende Analogie zwischen den Phosphaten und den Arseniaten führte LEVOL² zu der Darstellung eines Ammoniummagnesiumarseniates, das dem Ammoniummagnesiumphosphat, dessen Zusammensetzung BERZELIUS angegeben hatte, entsprach. LEVOL fand, daß man den Körper von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ beim Zusammenbringen einer Lösung eines Ammonmagnesiumdoppelsalzes mit Arsensäure erhielt, und daß das entstehende Salz ungefähr in demselben Grade, wie das entsprechende Phosphat in Wasser, in verdünntem Ammoniak, und in verdünntem Ammoniak, in dem Magnesiasalze enthalten waren, löslich war. Weiterhin stellte er noch fest, daß man beim Erhitzen des gut getrockneten Ammonmagnesiumarseniates auf Rotglut Magnesiumpyroarseniat erhielt, aus dessen Menge man leicht die vorhandene Arsensäure berechnen kann.

WACH³ und H. ROSE⁴ erhielten das Ammoniummagnesiumarseniat mit 6 Mol. Krystallwasser durch Fällung von Arsensäure mit Magnesiamischung und späteren Zusatz von Ammoniak; beim Trocknen des Niederschlages bei 100° C. erhielten sie dann ein Ammoniummagnesiumarseniat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, aus dem sie die Arsensäure bestimmen konnten. Diese letztere Methode schien einige Vorteile vor der Bestimmung als Pyroarseniat zu bieten, denn einige der so erhaltenen Werte, welche niedriger waren, als die theoretisch

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Ann. Chim. Phys.* (1846) [3] 17, 501.

³ *Schweigger's Journ. Chem. Phys.* 59, 297.

⁴ *Ann. Phys.* 76, 20.

berechnete Menge der vorhandenen Arsensäure, ließen den Verdacht aufkommen, daß während des Erhitzens durch das entweichende Ammoniak eine Reduktion der Arsensäure und damit ein Arsenverlust eintrat. Diesen letzteren versuchte ROSE in der Weise zu vermeiden, daß er im Sauerstoffstrom erhitze; REICHEL¹ glühte den Niederschlag, nachdem er ihn sorgfältig mit Ammonnitrat und Salpetersäure durchfeuchtet und bei 100° getrocknet hatte. RAMMELSBURG² glaubte, daß es besser wäre, nach dem Trocknen auf 120° zu erhitzen, weil bereits während des Trocknens bei 100° bis 110° C. ein Verlust von Ammoniak vor dem Glühen eintrat. KAISER³ wiederum trocknete den Niederschlag im Luftstrome.

Eine zweite Fehlerquelle, die durch H. ROSE⁴, FRESENIUS und andere aufgedeckt wurde, entsteht durch die Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniats in reinem und ammoniakalischem Wasser, sowie in magnesiassalzhaltigem ammoniakalischen Wasser. WOOD⁵ versuchte diesen Fehler zu vermeiden, dadurch, daß er das Ammoniummagnesiumarseniat mit alkoholischer Magnesiämischung fällte und den Niederschlag mit einer alkoholhaltigen Lösung wusch; er behandelte dann den Niederschlag mit Ammonnitrat und Salpetersäure und glühte ihn in einem Tiegel, der in einem zweiten Schutztiegel stand; auf diese Weise erhielt er übereinstimmende Resultate. Auch BRAUNER⁶ führte diese Methode mit Erfolg aus.

Wie H. NEUBAUER⁷ gezeigt hat, ist Ammonchlorid geneigt, ein Doppelposphat zu geben, welches zu viel Ammoniak enthält, und in verschiedenen Untersuchungen aus diesem Laboratorium⁸ ist nachgewiesen worden, daß sowohl bei der Einwirkung von Ammoniak als auch von Ammonchlorid bei den Doppelposphaten von Mangan, Magnesium und anderen Metallen der zweiten Gruppe des MENDELEJEFF'schen Systems leicht ein Teil des Metalles durch Ammon verdrängt wird, und daß dann Doppelposphate entstehen, welche mehr Ammon enthalten, als der theoretischen Zusammensetzung entspricht. Die ausgesprochene Übereinstimmung im Verhalten der

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 279.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 544.

³ Zeitschr. anal. Chem. 14, 250.

⁴ Zeitschr. anal. Chem. 3, 206.

⁵ Amer. Journ. Sc. (Sill.) [3] 6, 368.

⁶ Zeitschr. anal. Chem. 16, 57.

⁷ Z. anorg. Chem. 2, 45; 4, 251; 10, 60; Z. angew. Chem. 1896, 435; Journ. Am. Chem. Soc. 14, 289.

⁸ Z. anorg. Chem. 18, 339; 20, 121; 22, 207.

Phosphate und Arseniate führte dementsprechend zu einer Untersuchung über die Zusammensetzung des Ammonmagnesiumsarseniates, welches sich unter den gewöhnlichen Bedingungen der Analyse bildet, und weiterhin sollte der Einfluß des Ammonchlorides auf das Doppelarseniat von der theoretischen Zusammensetzung untersucht werden.

In der folgenden Tabelle sind eine Reihe von qualitativen Versuchen zusammengestellt, bei welchen das heiße Filtrat nach Zusatz von Salzsäure mit Schwefelwasserstoff geprüft wurde. Durch diese Versuche sollte festgestellt werden, unter welchen Volumenverhältnissen gegebene Mengen von Arsensäure durch Magnesiamischung quantitativ aus rein ammoniakalischer Lösung oder aus ammoniakalischen Lösungen, die Ammonchlorid enthalten, gefällt werden können.

Das benutzte Ammonchlorid war sorgfältig durch Erhitzen einer konzentrierten Lösung desselben — 1 g auf 3 ccm — mit einem geringen Überschuß von Ammoniak gereinigt worden. Die Magnesiamischung wurde in der Weise dargestellt, daß man 110 g krystallisiertes Magnesiumchlorid in einer geringen Menge Wasser löste, filtrierte und zum Filtrat eine Lösung von 58 g Ammonchlorid¹ hinzusetzte, nochmals filtrierte und hierauf auf zwei Liter verdünnte, nachdem die Lösung durch ca. 10 ccm Ammoniak deutlich ammoniakalisch gemacht war.

(Siehe Tabelle I auf Seite 149.)

Die Resultate 1 bis 3 der Tabelle waren so erhalten, daß man die Arsensäure mit der oben beschriebenen Magnesiamischung ausfällte, wobei die Lösung deutlich ammoniakalisch gemacht wurde. Nachdem der Niederschlag sich beim Stehen abgesetzt hatte, wurde abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff auf Arsen geprüft. Innerhalb gewisser Grenzen des Volumens wird die Arsensäure durch die Magnesiamischung quantitativ ausgefällt. In Versuch 3 mußte noch zweimal von dem Fällungsmittel zugesetzt werden, um alles Arsen zu entfernen; die Lösung war dabei ammoniakalisch. Die Versuche 4 bis 10 waren ebenso ausgeführt worden wie 1 bis 3, nur war die angewendete Arsensäuremenge zehnmal so groß, wie bei diesen. Bei 9 und 10, wo geringere Mengen von Magnesiamischung verwendet worden waren, mußte

¹ Zur Reinigung wurde die Ammoniumchloridlösung mit Bromwasser versetzt und mit Ammoniak wieder entfärbt.

Tabelle I.

Nr.	Volumen ccm	Angew. Arsens. als As_2O_3 g	Magnesia- mischung ccm	NH_4OH ccm	NH_4Cl g	Angaben, ob im Filtrat mit H_2S Arsen nachweis- bar war
1	100	0.05	20	geringer Überschuß	—	As war nicht vorhanden
2	200	0.05	20	„	—	„ „ „ „
3	300	0.05	^I 20	„	—	„ „ vorhanden
			^{II} 20	„	—	„ „ „
			^{III} 20	„	—	„ „ nicht vorhanden
4	200	0.5	50		—	„ „ „ „
5	300	0.5	50		—	„ „ vorhanden
6	300	0.5	50	2	—	„ „ „
7	200	0.5	50	4	—	„ „ „
8	200	0.5	30	2	—	„ „ „
			^I 30		—	„ „ „
9	200	0.5	^{II} 10	4	—	„ „ nicht vorhanden
			^I 30		—	„ „ vorhanden
10	100	0.5	^{II} 10	2	—	„ „ nicht vorhanden
11	130	0.5	50	Überschuß	10	„ „ vorhanden
12	200	0.5	50	„	10	„ „ „
13	150	0.5	75	„	10	„ „ nicht vorhanden
14	250	0.5	75	„	10	„ „ vorhanden
15	300	0.5	75	2	10	„ „ in Spuren vorhanden
16	400	0.5	75	2	10	„ „ vorhanden
17	285	0.5	100	Überschuß	10	„ „ nicht vorhanden
18	215	0.5	100	„	20	„ „ „ „
19	335	0.5	100	„	60	„ „ vorhanden
20	360	0.5	125	„	60	„ „ „
21	360	0.5	150	„	60	„ „ nicht vorhanden

zur vollständigen Fällung noch ein weiterer Zusatz derselben gemacht werden. Durch Anwendung größerer Ammoniakmengen — 7 und 9 — wurden die Resultate nicht beeinflusst. Bei den Versuchen 11 bis 21 wurde die Fällung der Arsensäure durch Magnesiämischung in Gegenwart von Ammonchlorid ausgeführt. Es geht aus der Tabelle deutlich hervor, daß das Ammonchlorid einen Teil der Arsensäure in Lösung hält, daß aber diese lösende Wirkung des Ammonchlorides durch vermehrten Zusatz von Magnesiämischung aufgehoben werden kann, sogar wenn bis zu 60 g Ammonchlorid — wie bei Versuch 21 — in Lösung sind.

Um festzustellen, wieviel Arsen von dem einmal vollständig aus der Lösung ausgefällten Ammoniummagnesiumarseniat wieder gelöst werden konnte, wurden einige Versuche angestellt, bei denen das ins Filtrat gelangte Arsen in heißer saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde, worauf dann das Sulfid über Asbest abgesaugt, nacheinander mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Wasser gewaschen, und bei 100° getrocknet wurde.

Tabelle II.

Angew. H ₂ O mit 1 ccm NH ₄ OH in 200 ccm g	Angew. NH ₄ OH vom spec. Gew. 0.96 ccm g	Digerierte Menge As ₂ O ₅ g	Gelöste Menge As ₂ O ₅ berechnet als As ₂ S ₃ g
—	100	0.5	0.0019
—	100	0.5	0.0026
100		0.5	0.0003
100		0.5	0.0005
10		0.5	0.0002
10		0.5	0.0004

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß es wegen der Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniates vorteilhaft ist, ein schwach ammoniakalisches Waschwasser in geringen Mengen — unter 100 ccm — zu benutzen, um die überschüssigen Reagenzien aus dem auf Asbest gesammelten Niederschlage auszuwaschen. Im allgemeinen wurden zum Nachspülen des Niederschlages bei den weiterhin verzeichneten Versuchen ca. 25 bis 50 ccm Waschwasser verbraucht.

Die bei dieser Untersuchung verwendete Arsenlösung wurde in der Weise hergestellt, daß 10 g sorgfältig umsublimierte arsenige Säure in einer Platinschale in überschüssiger reiner Salpetersäure gelöst wurden, worauf man die Lösung auf dem Wasserbade trocken dampfte, die entstandene Arsensäure in Wasser löste und in einem Maßkolben auf ein Liter verdünnte.

Von dieser Lösung wurden bestimmte Mengen aus einer Bürette in eine Platinschale abgemessen und mit Magnesiamischung, deren Bereitung schon oben ausführlich beschrieben ist, gefällt; die zur Verwendung gelangende Menge der Magnesiamischung wurde nach der Tabelle I so bemessen, daß eine vollständige Ausfällung der Arsensäure stattfinden mußte; die Lösung wurde deutlich ammonia-

kalisch gemacht. Den Niederschlag löste man wieder in einem geringen Salzsäureüberschuß und fällte ihn nochmals durch Zusatz von Ammoniak bis zur deutlich ammoniakalischen Reaktion. Nachdem die Flüssigkeit gestanden hatte, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte, wurde der letztere über Asbest im Platinfiltriertiegel abgesaugt, wobei man die Reste des Niederschlages mittels des Filtrates auf das Filter spülte; dann erst wurden die überschüssigen Reagenzien mit schwach ammoniakalischem Wasser aus dem Filterinhalt ausgewaschen.

Der Niederschlag wurde nach sorgfältigem Trocknen zu Pyroarseniat verglüht. Die in Tabelle III unter A verzeichneten Resultate weichen so sehr nach unten von den theoretischen Werten für das Magnesiumarseniat ab, daß man offenbar die Bildung eines ammonreicheren Niederschlages als $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ annehmen muß, aus dem sich beim Glühen Metaarseniat an Stelle von Pyroarseniat bildet.

In Abteilung B von Tabelle III wurde das Doppelarseniat so gefällt, daß man zu der Arsenlösung eine zur vollständigen Ausfällung hinreichende Menge Magnesiummischung — 50 ccm —, welche kein freies Ammoniak enthielt, hinzusetzte und dann erst die Reaktionsmischung deutlich ammoniakalisch machte. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtrierte man über Asbest im Platinfiltriertiegel ab, wusch das Filtrat mit ammoniakalischem Wasser, trocknete den Niederschlag und glühte. Die erhaltenen Werte sind gleichfalls niedriger als es die Theorie fordert und die Bedingungen scheinen sogar noch besser für die Bildung des ammonreicheren Körpers zu sein, als in dem ersten Falle. Durch Schwefelwasserstoff liefs sich in keinem Falle weder im Filtrat noch im Waschwasser nach dem Ansäuern und Erhitzen Arsen nachweisen.

Tabelle III.

Mg ₂ As ₁ O ₇ , welches dem As ₂ O ₅ entspricht			As ₂ O ₅ im Filtrat
Angewandt g	Gefunden g	Fehler g	
A			
0.7843	0.7800	0.0043 —	keins
0.7843	0.7794	0.0049 —	„
B			
0.7843	0.7772	0.0071 —	„
0.7843	0.7769	0.0074 —	„

Die unter A in Tabelle IV zusammengestellten Resultate wurden in der Weise erhalten, daß man abgemessene Mengen der Arsensäurelösung aus der Bürette in eine Platinschale brachte, hier mit einer hinreichenden Menge deutlich ammoniakalischer Magnesiämischung fällte, noch Ammoniak hinzusetzte und dann den Niederschlag, sobald er sich abgesetzt hatte, im Platinfiltrertiegel über Asbest absaugte. Die letzten Reste des Niederschlages wurden hierbei aus der Schale mit dem Filtrat hinausgespült; der Filtrierinhalt wurde mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, sodann getrocknet und geglüht. In keinem Falle liefs sich im Filtrat oder im Waschwasser mit Schwefelwasserstoff Arsen nachweisen. Unter den hier angegebenen Versuchsbedingungen scheint sich, wie die Resultate zeigen, ein Niederschlag von der theoretischen Zusammensetzung zu bilden. Vergleicht man diese Resultate mit denen der Tabelle III, so ergibt sich, daß sich der Niederschlag von der theoretischen Zusammensetzung dann bildet, wenn bei der Fällung in einem bestimmten Volumen eine im Verhältnis zu der als Chlorid und Hydrat vorhandene Ammonmenge hinreichend grofse Magnesiumchloridmenge gegenwärtig ist, anderen Falles wird in dem Ammoniumarseniat, welches sich natürlicherweise zuerst bildet, durch Magnesium nur eine unzureichende Menge Ammon ersetzt, sodaß nicht das normale Ammoniummagnesiumarseniat entsteht.

In jedem Falle führte das bei den Versuchen unter A angewendete Verfahren praktisch zu einer vollständigen Ausfällung der Arsensäure zur Bildung eines Niederschlages von nahezu theoretischer Zusammensetzung.

Unter B der Tabelle IV sind eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, aus denen sich der Einflufs zunehmender Mengen von Ammonchlorid auf die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumarseniates ergibt. Es wurde in jedem Falle eine hinreichend grofse Menge der Magnesiämischung angewandt, um die Arsensäure vollständig auszufällen. Der Niederschlag wurde auf Asbest im Platinfiltrertiegel gesammelt und ebenso wie bei den Versuchen unter A behandelt.

(Tabelle IV siehe Seite 153.)

Aus den Versuchen 5 und 6 der Tabelle geht deutlich hervor, daß durch das Ammonchlorid ein teilweiser Ersatz des Magnesiums durch Ammon im Ammonmagnesiumarseniat stattfindet (wobei sich möglicherweise ein Salz von der Formel $\text{Mg} [\text{NH}_4]_4 [\text{AsO}_4]_2$ bildet),

Tabelle IV.

Nr.	Mg ₃ As ₂ O ₇ entsprechend dem As ₂ O ₅			Magnesia- mischung ccm	NH ₄ Cl g
	Angewandt g	Gefunden g	Fehler g		
A					
1	0.7843	0.7830	0.0013 —	50	—
2	0.7843	0.7849	0.0006 —	50	—
3	0.7843	0.7841	0.0002 —	50	—
4	0.7843	0.7843	0.0000 —	50	—
B					
5	0.7843	0.7763	0.0080 —	75	10
6	0.7843	0.7762	0.0081 —	75	10
7	0.7843	0.7832	0.0011 —	100	10
8	0.7843	0.7838	0.0005 —	100	10
9	0.7843	0.7784	0.0059 —	100	20
10	0.7843	0.7810	0.0033 —	100	20
11	0.7843	0.7849	0.0006 +	150	60
12	0.7843	0.7846	0.0003 +	150	60

obgleich der lösende Einfluß des Ammonchlorides durch den Zusatz einer hinreichenden Menge von Magnesiamischung aufgehoben wird. In den Filtraten war Arsen nicht vorhanden; weiterhin zeigen die Versuche 7 und 8, daß bei vermehrtem Zusatz von Magnesiamischung sich sogar in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Ammonchlorid ein Salz von der theoretischen Zusammensetzung bildet. Dieses findet auch dann noch statt, wenn, wie bei den Versuchen 11 und 12, auch Mengen von 60 g Chlorammonium in Lösung sind. Offenbar zeigt das Ammonchlorid, welches im Überschufs über die zur Bildung der Magnesiamischung erforderliche Menge vorhanden ist, Neigung zur Auflösung des Niederschlages; diese Wirkung kann jedoch durch einen vermehrten Zusatz von Magnesiamischung kompensiert werden, obgleich dann der gebildete Niederschlag reicher an Ammon ist als das Salz von normaler Zusammensetzung.

Es ergibt sich deutlich aus den Versuchen, daß sich in dem Falle ein Niederschlag von der theoretischen Zusammensetzung bildet, wenn man zu der schwach sauren Arsensäurelösung (welche keine Ammonsalze enthält) ammoniakalische Magnesiamischung im Überschufs — ca. 30 ccm mehr als zur völligen Ausfällung der Arsensäure notwendig sind — zusetzt, wobei das gesamte Volumen

nicht mehr als 200 ccm betragen soll. Wenn man dann den Niederschlag mit Hilfe der durchfiltrierten Flüssigkeit vollkommen auf das Filter bringt und schliesslich mit ca. 25 ccm schwach ammoniakalischem Wasser auswäscht — diese Menge reicht vollkommen zum Auswaschen aus — so bleibt keine Arsensäure in Lösung. Aus dem Gewicht des sorgfältig getrockneten und durch Glühen in Pyroarseniat übergeführten Niederschlages lässt sich mit Genauigkeit die Menge der vorhandenen Arsensäure berechnen.

Herrn Professor F. A. GOOCH möchte ich für seinen Rat und seine Unterstützung bei dieser Arbeit auch hier meinen Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1899.