ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXI. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber drei Arsen - Sulphide ;

von

Prof. Otto Bernh. Kühn.

Ueber zwei Sulphide des Arsens sind schon einige von mir veranlasste Versuche öffentlich mitgetheilt worden (*Zeitschr. für Pharm.* III. Jahrg. No. 10.). Die hohe Auctorität, zu welcher Berzelius durch seine zahlreichen und meistens vortrefflichen Arbeiten gelangt ist, hat ziemlich allgemein die Wiederholung und Prüfung seiner Versuche und Angaben überflüssig erscheinen lassen, und doch ist die Anstellung einer Untersuchung nach einem so ausgezeichneten Muster ohne Zweifel eine sehr gute Schule für Anfänger in der theoretischen und praktischen Chemie. Dergleichen Schularbeiten haben freilich auch eine schlimme Seite, weil ein Anfänger bei einiger Bescheidenheit öfters seinen Augen weniger traut, als den Angaben eines so grossen Vorgängers. Doch ist dies bei weitem nicht so schlimm, als Anmaassung und Eigendünkel; denn ist der Schüler nur etwas regsam, so wird er zu immer grösserer Genauigkeit und weiterer Vervielfältigung der Versuche angespornt. Die Aufgabe, die ich zu wiederholten Malen einigen meiner Schüler stellte, das niedrigste und höchste Sulphid des Arsens ($\text{As}^{\text{e}}\text{S}$ und AsS^{18}) darzustellen und zu analysiren, ward vom ersten Anfange an nur sehr selten und wie zufällig mit dem angegebenen

Resultate gelöst; durch die deshalb immer wieder von Neuem veranlasseten Versuche scheint Folgendes als ganz sicher erwiesen.

Das Sechstel-Sulphid des Arsens soll so dargestellt werden können, dass man das Bisulphid mit Aetzkalklauge »digerire«. Auch wird es als Nebenproduct erwähnt, wenn man Trisulphid mit Schwefelkalium kocht; doch sind hierüber die Angaben von Berzelius selbst nicht klar und stimmen unter einander nicht überein (*Lehrb. III. 1845. p. 200*); daher hat auch L. Gmelin zwei von einander abweichende Data aufgeführt (*Handb. II. 1814. p. 697 u. 699*): an der einen Stelle wird das sich ausscheidende braune Pulver für Sechstel-Sulphid ausgegeben, an der andern Stelle für »Zweifach-Schwefelarsen-Metall«. Lassen wir vor der Hand die letztere Entstehungsweise unberücksichtigt und wenden wir uns ausschliesslich zur ersteren.

Das Haupterforderniss, das eigentliche Resultat der Versuche einigermaassen sicher zu erhalten, ist die möglich feinste Vertheilung des Realgars, welche nicht leicht zu erreichen ist; sorgt man hierfür nicht auf das beste, so enthalten einzelne Theilchen oft noch einen Kern von Realgar, der sich in der Regel durch mechanische Behandlung nicht entdecken lässt, wohl aber bei gelinder Digestion mit nicht allzu starker Salpetersäure (etwa 1,25 spec. Gew.), wo anfangs ein rother Absatz von offenbar nicht verändertem Realgar sich bildet. Wird geschlemmtes Pulver von Realgar bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme, etwa bei 30—40° C., mit Aetzkalklösung ($1 \text{ KaO} + \text{HO}$ auf 6 Wasser) übergossen, so färbt sich der rothe Körper alsbald dunkelbraun, und die Flüssigkeit hellgelb, etwas ins Bräunliche. In letzterer erzeugt Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen starken gelben Niederschlag, der in Aetzammoniak leicht und vollständig sich auflöst; diese Auflösung liefert mit salpetersaurem Silber erst einen schwarzen Niederschlag und dann auf Zusatz von Salpetersäure einen eigelben. Mit schwefelsaurem Kupfer entsteht in der alkalischen

Flüssigkeit anfangs ein schwarzer Niederschlag, der kein Arsen zu erkennen giebt, und später ein schmutzig-grüner Niederschlag, der arsenigsaures Kupferoxyd enthält.

In der letzten Ausgabe seines Lehrbuches giebt Berzelius über die Bildung dieses Sulphids Folgendes an: »Bei der Auflösung des Realgars in kaustischem Kali bildet sich arsenigsaures Kali und Kalium-Hyposulfarsenit in dem Verhältnisse von $\text{K}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_3$ zu $3(\text{K}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3)$. Aber da in dem arsenigsauren Kali 1 At. Sauerstoff von dem Arsenik aufgenommen worden ist, den er nicht gegen Schwefel auswechseln konnte, so muss Arsenik von seinem Schwefel geschieden und für jedes $(\text{K}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_3) + 3(\text{K}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3)$ ein einfaches At. Arsenik ausgeschieden werden, welches sich dann mit As_2S_3 zu einer niedern Schwefelungsstufe vereinigt. Um auf diese Weise 1 At. As_2S_3 zu bilden, werden 50 At. As_2S_3 erfordert, wovon dann 11 At. $\text{K}_2\text{O} \text{As}_2\text{O}_3$ und 33 At. $\text{K}_2\text{S} \text{As}_2\text{S}_3$ entstehen.«

Diese Vorstellung ist unbedingt irrthümlich; denn auf $50 \times 107 (= 75 \text{ As} + 2 \times 16 \text{ S}) = 5350$ müssten sich nur $466 \text{ As}_2\text{S}_3 (= [6 \times 75] + 16)$ bilden, oder 8,7 Procent. Es ist äusserst, ich möchte sagen fast bis zur Unmöglichkeit schwer, mehre Versuche mit gleichem Ergebnisse in den relativen Mengen der Producte anzustellen; das steht aber vollkommen fest, dass so wenig von dem braunen Körper niemals sich bildet, es schwankte vielmehr die Menge zwischen 25 und mehr als 40 Proc. Ohne Zweifel ist im letzteren Falle eine der von Berzelius angegebenen, auch braun aussehen sollenden Verbindungen von Arsenbisulphid mit 1, 2 oder 3 Schwefelkalium mit im Spiele.

Bei einem mit geschlemmtem Pulver von Kapniker Realgar angestellten Versuche ergab sich nach wiederholtem Auskochen mit Aetzkali noch nicht 30 Proc. fast schwarzen Rückstandes, welcher in Salpetersäure ziemlich schnell sich auflöste, und mit Baryumauflösung von 0,346 Körper 0,064 Barytsulphat gab = 0,00878 Schwefel, also

$$878 : 33722 = 16 : 615,$$

oder auf 1 Aeq. Schwefel kamen 8 Aeq. Arsen.

Bei einer Portion von anderer Darstellung veranlasste Barymauflösung kaum eine Trübung; es blieb beim Erhitzen in einer Glasröhre eine Spur von Rückstand.

Bei noch einem andern Versuche, wo das Auskochen mit Aetzkali noch länger fortgesetzt worden war, lieferte der Rückstand mit Salpetersäure eine Flüssigkeit, welche mit Baryumchlorid sich völlig hell und klar erhielt.

Dieser dunkle, schwarze Rückstand kann demnach von Schwefel völlig frei erhalten werden, und es ist eine blosse Zufälligkeit, wenn er auf 6 Aeq. Arsen 1 Aeq. Schwefel enthält. Sehr häufig enthalten dergleichen Rückstände viel weniger Arsen. So gab ein ziemlich dunkelbrauner Rückstand von 1,259 Masse 0,632 BaO, SO³ = 0,08672 Schwefel; also

$$8672 : 117228 = 16 : 216,3,$$

oder auf 1 Schwefel kamen fast 3 Arsen. 0,215 Masse von anderer Darstellung, von der eben besprochenen durch die Farbe nicht zu unterscheiden, lieferte 0,081 BaO, SO³ = 0,01112 Schwefel, also

$$1112 : 20388 = 16 : 293,$$

oder mit 1 Schwefel waren nahe 4 Arsen verbunden. 166 von wieder anderer Darstellung lieferten 16 BaO, SO³ = 6,31 Schwefel; also

$$631 : 15969 = 16 : 404,9,$$

oder mit 1 Schwefel waren 5,4 Arsen verbunden. Braun erscheint der Rückstand offenbar vom Durchschimmern des rothen Kernes durch den schwarzen Ueberzug, der trotz seines lockern Zustandes doch Adhäsion genug besitzt, um über die durch mechanische Behandlung etwa entstehenden Theilchen des Kernes bei dieser Behandlung selbst gleichmässig sich vertheilen zu lassen. Daher erscheint der unverändert gebliebene Realgar bei keiner rein mechanischen Behandlung, wohl aber, wie oben angegeben, durch Auflösen des fein vertheilten Arsens in Salpetersäure, welche ungleich leichter und schneller erfolgt, als die des Realgars.

Es ist aber auch keineswegs richtig, was Berzelius angiebt, dass in der alkalischen Flüssigkeit Bisulphid von

Arsen sich vorfinde; vielmehr ist Trisulphid zugegen und der Vorgang lässt sich so vorstellen:

wonach $23\frac{1}{2}$ Proc. Arsen als Rückstand bleiben müsste. Das Trisulphid giebt aber bei Einwirkung des Aetzkalis $3\text{KAs} + \text{AsO}^3$ und $x\text{KAsO} + \text{AsO}^3$. Aus dieser Flüssigkeit sollte auf Zusatz von Chlorwasserstoff alles Arsen als Trisulphid niederfallen, indem der von der Zersetzung des Kaliumsulphids herrührende Schwefelwasserstoff auf das Arsentrionoxyd reagirte; aber es entweicht immer ein Theil Schwefelwasserstoff, ohne mit dem Arsentrionoxyd in Wechselwirkung zu treten, und daher ergeben sich auch immer sehr ungleiche Mengen von Arsentrisulphid als Niederschlag und in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich noch etwas Arsen auffinden.

Unterschweflige Säure bildet sich bei der ersten Einwirkung der Aetzkalilösung auf Realgar nicht, was so bewiesen ward, dass man die abfiltrirte, stark alkalische Flüssigkeit sogleich mit schwefelsaurem Kupfer in geringem Uebermaasse versetzte und die rasch vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber mengte; die Flüssigkeit sammt dem bei einiger Concentration derselben entstehenden weissen Niederschlage von schwefelsaurem Silber erhielt sich im Dunkeln völlig unverändert, auch bei Anwendung von gelinder Wärme und innerhalb 46 Stunden. Dass aber die alkalische Lauge, nachdem sie mit Realgar gekocht worden ist, kurze Zeit mit der Luft in Berührung gelassen, unterschweflige Säure enthalten könne, ist alten Erfahrungen gemäss, da sich ja in der Flüssigkeit Schwefelkalium vorfindet. Von wem die Behauptung in meinem System der anorgan. Chemie S. 144 herrühre, dass bei Einwirkung von Aetzkali auf das Arsenbisulphid sich Schwefelkalium, unterschweflige Säure, Arsen-Sechstel- und Tri-Sulphid bilden solle, weiss ich nicht mehr.

Was das Achtzehnfach-Schwefel-Arsen betrifft, so giebt L. Gmelin zu seiner Gewinnung zwei Methoden von Ber-

zelius an, von denen jedoch nur eine von Berzelius selbst auch in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuches (1844) Bd. II. S. 271 aufgeführt ist. Diese Methode ist folgende. Das Schwefelsalz mit der Formel $2\text{KaS} + \text{AsS}^5$ (Semisulpharsenat von Kalium) wird in wenig Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit mit Weingeist versetzt. Sie wird gelblich-weiss, milchig, und klärt sich allmählig, indem sich langsam eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit am Boden ansammelt; die obere Flüssigkeit hat eine gelbe Farbe. Es soll das ursprüngliche Salz durch diese Behandlung mit Weingeist in $3\text{KaS} + \text{AsS}^5$ und $\text{KaS} + \text{AsS}^5$ zerfallen, letzteres Salz bloss in der gelben weingeistigen Auflösung bestehen können, und beim Verdampfen des Weingeistes sich so zersetzen, dass das Achtzehnfach-Schwefel-Arsen entstände und in gelben glänzenden Krystallschuppen niederfiele. Berzelius hat nach L. Gmelin (*Handb. II. 703*) angegeben, es falle die Hälfte des Arsenpentasulphids nieder, welches sich in Achtzehnfach-Schwefel-Arsen und in ein röthliches Pulver von Trisulphid zersetze. Es müssten dann aus 15 Arsenpentasulphid 2AsS^{18} und 13AsS^3 entstehen. Leitet man jedoch die röthliche Farbe von etwas Bisulphid ab, so könnten AsS^{18} , AsS^3 und 5AsS^5 aus 7AsS^5 entstehen. Aber jene Angabe lässt sich mit andern Angaben nicht vereinigen und wird von der Erfahrung nicht bestätigt. Wenn nämlich in Wahrheit von 2 Aeq. $\text{KaS} + \text{AsS}^5$ die Hälfte der Säure ausschiede, so entstände $2\text{KaS} + \text{AsS}^5$, welches Salz ja durch Weingeist sich zersetzen soll; es müsste also wieder $3\text{KaS} + \text{AsS}^5$ sich bilden und ölarig niederfallen, wovon aber kein Wort erwähnt wird. Die Erfahrung bestätigt auch diese Angabe keineswegs.

Da die erste von Berzelius empfohlene Methode zur Darstellung des betreffenden Schwefelsalzes, das entsprechende Sauerstoffsalz ($2\text{KaO} + \text{AsO}^5$) mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, das angegebene Resultat nicht immer haben, sondern auch nach einer in meinem System der anorgan. Chemie S. 702 angeführten, neuerdings von Cloez wiederholt gemachten Beobachtung das ungleich-

namige Doppelsalz ($\text{KAs} + \text{AsS}^5$) $+ 2(\text{KAsO} + \text{AsO}^5)$ liefern kann, ja sogar, wie es scheint, immer nur liefert, so habe ich zu diesen Untersuchungen die directe Darstellung aus Schwefelarsen und Schwefelkalium oder -Natrium, was aus den Sulphaten durch Reduction mittelst Kohle oder Wasserstoffs gewonnen war, immer vorgezogen. Wenn kein Pentasulphid von Arsen vorrätig war, wurde das Kaliumsulphid in wässriger Auflösung erst mit überschüssigem Schwefel gekocht und die abfiltrirte dunkelbraune Flüssigkeit mit überschüssigem Arsentrisulphid aufgekocht. Die abermals filtrirte Flüssigkeit ward nun in gut zu verschliessenden Flaschen mit Weingeist versetzt und jede Flasche vollständig gefüllt zwei bis drei Tage ruhig hingestellt, darauf die klare Flüssigkeit mit einem Heber sogleich in eine Retorte abgezogen und der Weingeist in kleinen Portionen abdestillirt. Es erfolgten wirklich gelbe undeutlich krystallinische Absätze, aber dieselben bestanden in Schwefel, dem oft kleine Mengen von Arsen anhängen, der aber viel häufiger nach gehörigem Auswaschen ganz frei von Arsen war. Zum Ueberflus hat Herr Löschke, einer meiner tüchtigsten Schüler, der ein ganzes Semester sich hauptsächlich mit dieser Frage beschäftigte, auch die Darstellung des Semisulpharsenats aus schön krystallisirtem, gemein arsensaurem Natron durch Schwefelwasserstoff vorgenommen, aber auch mit diesem Producte keinen besseren Erfolg gehabt. Derselbe hat auch durch directe Vereinigung der Bestandtheile in bestimmten Verhältnissen das Octodekasulphid darzustellen sich bemüht, aber hierbei nur ein offenbares Gemenge eines niedrigeren Sulphids mit freiem Schwefel erhalten; letzterer ward durch blosse Auflösungsmittel ausgezogen, wie durch Weingeist, Aether, Kohlenstoffsulphid. Von mehr als zwanzig Versuchen hat nur ein einziger unter mir unbekannt gebliebenen Umständen einen Körper geliefert, den man für das gesuchte Sulphid halten könnte; aber da er noch nicht 1 Decigramm beträgt, habe ich ihn einer doch immer wegen zu geringen Materials unsichern Analyse nicht opfern wollen.

Hier muss ich noch erwähnen, dass, wenn frische,

noch nicht erhitzte weingeistige Flüssigkeit dem stark concentrirten Rückstande in der Retorte zugegossen wird, bisweilen eine gelbe schlammige Flüssigkeit entsteht, welche sich auch bei längerem Stehen nicht klärt, und selbst durch sehr starkes Filtrirpapier ebenso trübe abläuft, wie sie vorher war; das was etwa auf dem Filter bleibt, wird beim Aussüssen mit Wasser oder Weingeist mit durchgeführt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit verschwindet der Körper vollständig wieder, und beim Erkalten findet entweder keine Ausscheidung statt, oder bei gehöriger Concentration erscheint ein rothgelber, krystallinisch aussehender Körper, der etwa so aussieht, wie Iridium haltender Platinsalmiak, und der mit Salzsäure einige Zeit gekocht, im äussern Ansehen sich kaum verändert. Wollte man dies für das röthliche Arsenisulphid nehmen, was Berzelius erwähnt, so hat man doch immer und unausgesetzt das damit entstehen sollende Achtzehnfach-Schwefel-Arsen zu vermissen gehabt; und das einzige Mal, wo ein Körper, wie ihn Berzelius als solches beschreibt, zum Vorschein kam, fehlte wieder der rothgelbe Körper.

Was letzterer seinem Wesen nach sei, darüber konnte nur die Analyse entscheiden, deren Gang folgender war. Die Probe wurde, gehörig getrocknet, mit starker Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung bei 80—100° digerirt, die hier zurückbleibende äusserst geringe Menge von Kieselsäure abfiltrirt, die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit salpetersaurem Baryt gefällt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit essigsauerm Blei versetzt. So lieferten 0,287 Masse 1,361 Barytsulphat = 0,18676 Schwefel; hierzu kamen noch 0,005 Schwefel, welche bei der hier wie anderwärts gleich abgezogenen Kieselsäure sich vorfanden. Der Bleiniederschlag, vom Filter genommen und geglüht betrug 0,485 und lieferte in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt 0,472 Bleisulphat; das Filter vom arsensauren Blei gab noch 0,032 Bleisulphat; es war also in Allem 0,51788 arsensaures Blei und darin 0,37093 Bleioxyd vorauszusetzen; in der demnach zu 0,14695 anzunehmenden Arsensäure

berechnen sich 0,09584 Arsen. Es war demnach gefunden worden:

$$9584 : 19176 = 75 : 450,6$$

oder As + 9,4 S. Zur zweiten Analyse dienten 0,452 Masse, welche 2,340 BaO, SO³ lieferten; da derselbe alkalisch reagirte, so ward er mit Salzsäure ausgezogen; er wog jetzt nur noch 2,210; der Bleiniederschlag wog 0,964 und das schwefelsaure Blei vom Filter 0,090, das aber von 0,964 Arsenat erzeugte 1,034. Hiernach berechnen sich: arsen-saures Blei im Ganzen 1,04597 und Bleioxyd 0,82722; es bleibt daher für Arsensäure 0,21874 mit 0,44265 Arsen. Der Schwefel ergibt sich zu 0,30326; also

$$44265 : 30326 = 75 : 459,4,$$

oder nahezu 10 Aeq. Schwefel. Auf 100 berechnet:

As	33,39	31,56	Aeq. 1	75	31,92
S	66,82	67,09	- 10	160	68,08
	100,21	98,65		235	100,00.

Die zur letzten Analyse gebrauchte Masse war ein Glied einer im letzten Semester vom Stud. med. Rotter mit unverdrossenem Fleisse ausgeführten Versuchsreihe, welche die Gewinnung des Achtzehnfach-Schwefel-Arsens zum Ziele hatte.

Das Zehnfach-Schwefel-Arsen zeigte unter der Loupe durchaus keine Andeutung von Krystallisation, welche bei oberflächlicher Betrachtung vorhanden zu sein schien, sondern stellte sich als ein Haufwerk von bräunlich-gelben Flocken dar. In einer Glasröhre erhitzt entwickelte das Sulphid, nachdem es längere Zeit im Papierfilter an der Luft liegen geblieben war, etwas Feuchtigkeit, schäumte stark auf, gab erst ein gelbes Sublimat, später ein bräunliches, und verflüchtigte sich schwerer als Schwefel oder Auripigment. Das ganze Sublimat nebst dem zuerst erschienenen gelben Theile löste sich ebenso vollständig in Aetzammoniak auf, wie der nicht sublimirte Körper. Aetherische Oele und Schwefelkohlenstoff veränderten die Farbe des Körpers nur im Vorübergehen während des Kochens, beim Abkühlen trat die ursprüngliche Färbung wieder ein; die Flüssigkeiten hatten nichts aufgelöst. Aetzkali

löste leicht auf, es blieb jedoch eine schwärzliche Trübung; Aetzammoniak löste ebenso rasch auf; die erhaltene, nicht ganz klare Flüssigkeit hatte ganz das Ansehen einer sehr dünnen Goldauflösung, aus welcher durch Eisenvitriol oder Oxalsäure das Gold reducirt worden ist; beim auffallenden Lichte erschien sie bräunlich gelb, beim durchfallenden grünlich-blau; salpetersaures Silber gab einen äusserst starken schwarzen Niederschlag und nach Entfernung desselben Salpetersäure einen dottergelben; schwefelsaures Kupfer erzeugte einen braunschwarzen Niederschlag und in der darüberstehenden blauen Flüssigkeit liess sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber und von kleinen Portionen Salpetersäure ebenfalls ein gelber Niederschlag erzeugen. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass hier eine chemische Verbindung des Arsens mit dem Schwefel vorliegt. Denn wäre der Körper ein Gemenge eines niedern Sulphids mit Schwefel, so würde zuerst der Körper nicht so leicht und so vollständig in Aetzammoniak sich auflösen; das was das beschriebene Farbenspiel verursacht, sind wahrscheinlich von der Darstellung der Alkalimetall-Sulphide herrührende Kohlenstäubchen, so wie Kieselsäure; so oft bei Analysen vorkommende Gemenge von Tri- oder Pentasulphid von Arsen mit Schwefel verhalten sich bekanntermaassen ganz anders. Dass der fragliche Körper eine chemische Verbindung sei, beweist ferner die völlige Unveränderlichkeit des Körpers mit rein mechanischen Auflösungsmitteln des Schwefels, wie mit ätherischen Oelen und Schwefelkohlenstoff, beweist gleichfalls die röthliche Farbe; denn an Realgar kann man hier gar nicht denken (abgesehen von dem Ergebnisse der Analyse), da dieser, wenigstens wie er natürlich vorkommt, in Aetzammoniak nicht löslich ist. Und endlich liegt ein Beweis auch in der zu verschiedenen Zeiten beobachteten Bildung des Körpers; die im ersten Experimente um $\frac{1}{2}$ Procent von der Berechnung abweichende Menge von Arsen und die auch im Schwefel sich darbietende Differenz ist sehr leicht und ohne Zwang durch eine geringe Beimischung eines niedern Arsensulphids zu erklären; bei Annahme von Penta-

sulphid berechnen sich 4,1 Arsen darin, 29,3 im Dekasulphid; beliebt man aber Trisulphid anzunehmen, wären bloss 3,0 Arsen darin enthalten.

Die Bildung dieses Sulphids ist nicht so einfach zu erklären. Der allgemeine Ausdruck, durch Reduction des in der weingeistigen Auflösung gegebenen Arsen-Pentasulphids in Trisulphid werde so viel Schwefel frei, dass unter Umständen aus einer gewissen Portion von Pentasulphid das Dekasulphid entstehen könne, hilft nicht viel. — Ausgemacht ist aber die Zurückbildung des Arsenpentasulphids in Trisulphid und verdient deswegen grosse Aufmerksamkeit, weil sie in der weingeistigen Auflösung unter Abscheidung von Schwefel vor sich gehen kann, während in der Auflösung durch das Kalium- oder Natrium-Monosulphid sehr leicht und bestimmt die höhere Schwefelung des Trisulphids vom Arsen unterstützt oder bewirkt wird, wenn man die Flüssigkeit mit Schwefel kocht; letzterer verschwindet hier ausserordentlich rasch. Wie rein jene Zurückbildung vor sich gehen kann, zeigt folgende Beobachtung, welche jedoch selten so klar hervortritt. Eine Portion weingeistiger Flüssigkeit, welche nach Berzelius $\text{KaO} + \text{AsS}^5$ enthalten sollte, wirklich aber $2\text{KaS} + \text{AsS}^5$ enthielt, ward der Destillation unterworfen und der ausgeschiedene arsenfreie Schwefel abfiltrirt; sie gab jetzt mit Chlorwasserstoff starke Schwefelwasserstoffentwicklung und 1,047 Arsentrisulphid nebst 1,241 Chlorkalium, aus welchem letzteren sich 0,91827 Kaliummonosulphid berechnet. Da nun

$$918 : 1047 = 55,2 (\text{KaS}) : 62,7,$$

letztere Grösse aber ziemlich genau $= \frac{1}{2} \times 123,0 (\text{AsS}^3)$, so war in der Flüssigkeit jetzt $2\text{KaS} + \text{AsS}^3$ enthalten. Das Dekasulphid kann also nicht anders entstehen, als wenn durch eine bei der Destillation der weingeistigen Flüssigkeit eintretende Oxydation das vorhandene Sulphid des Alkalimetalles zersetzt und solcher Gestalt natürlich auch das Arsensulphid ausgeschieden wird; zugleich muss aber auch eine Säure sich bilden, welche das entstandene Kali oder Natron augenblicklich sättigt, denn sonst

würden letztere im freien Zustande auf das Arsensulphid reagiren.

Um die oben angegebene Beobachtung über die Zusammensetzung des in der spirituösen Auflösung befindlichen Schwefelsalzes mehr zu bestätigen, mussten noch weitere Versuche angestellt werden.

Eine Parthie solcher Flüssigkeit von anderer Darstellung ward mit Chlorwasserstoff versetzt und längere Zeit digerirt, bis die Flüssigkeit völlig hell und klar geworden war. Der Niederschlag, auf ein gewogenes Filter genommen, betrug nach sorgfältigstem Trocknen 0,325; die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess 0,299 Chlorkalium, wofür 0,221 KaS gerechnet werden muss; also

$$325 : 221 = 155 \text{ (Aeq. AsS}^5\text{)} : 105,4,$$

105,4 ist aber nahe $110,4 = 2 \times 55,2 = 2 \text{ KaS}$.

Eine andere Portion der spirituösen Flüssigkeit von anderer Darstellung lieferte bei gleicher Behandlung 0,453 AsS⁵ und 0,448 KaCl = 0,331 KaS.

$$453 : 331 = 155 : 114,1,$$

also wieder nahe 2 KaS. Auf den öligen Rückstand war ziemlich so viel Weingeist wie das erste Mal gegossen und Alles tüchtig durchgeschüttelt worden. Nach acht Tagen ward diese Flüssigkeit so vollständig als möglich abgegossen, ohne vom öligen Bodensatze das Geringste überfließen zu lassen, und wie angegeben analysirt. Die Analyse missglückte. Eine dritte gleiche Portion von Weingeist nach gleicher Digestion abgegossen, ward zur Hälfte der Destillation unterworfen, zur andern Hälfte wie oben angegeben zersetzt. Man erhielt 0,2346 AsS⁵ und 0,237 KaCl = 0,1751 KaS.

$$2346 : 1751 = 155 : 116,$$

abermals fast 2 Aeq. KaS. Eine vierte Portion von Weingeist lieferte 0,2626 AsS⁵ und 0,284 KaCl = 0,210 KaS.

$$2626 : 2100 = 155 : 124.$$

Ob die Zunahme des Kaliumsulphids in diesen aufeinander folgenden Auszügen eine normale sei, konnte ich bis jetzt wegen anderweitiger Abhaltungen nicht ausmachen. Darauf kommt vor der Hand auch nicht viel oder viel-

mehr nichts an: die Versuche zeigen zur Genüge, dass ein Monosulpharsenat in der Flüssigkeit nicht enthalten sein kann.

Gleiche Zusammensetzung des im Weingeist aufgelösten Schwefelsalzes fanden mehrere meiner Praktikanten (*vergl. oben cit. Zeitschr. für Pharm.*).

Dass also das Monosulpharsenat nicht bestehe, wenigstens in jener weingeistigen Flüssigkeit, wo man es freilich bis jetzt allein angenommen hat, glaube ich auf dem Wege des Versuches sicher genug dargethan zu haben. Auch anderwärts hat man Zweifel an dem Bestehen dieses Salzes an den Tag gelegt, so im Handwörterbuch der Chemie v. Liebig, Poggendorff und Wöhler durch das völlige Stillschweigen, was darüber beobachtet wird.

Ueber die vom vermeintlichen Achtzehnfach-Schwefel-Arsen übriggebliebene Flüssigkeit wurden gleichfalls mehrere Versuche angestellt. Man erhielt z. B. mit Chlorwasserstoff 0,963 Präcipitat, welches sich in Aetzammoniak nicht vollständig auflöste; die ammoniakalische Flüssigkeit ward mit Silbersolution versetzt; das vom Schwefelsilber erhaltene Filtrat gab mit Salpetersäure einen hellen Niederschlag, der nur hellbraun oder bräunlich-gelb aussah, nicht eigentlich eigelb: es war also fast alles Pentasulphid in Trisulphid umgewandelt. Die vom Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess 2,828 KaCl mit etwas Kalisulphat; vor dem vollständigen Abdampfen zeigte sie auch einen deutlichen Gehalt von Arsen, welcher also in oxydirtem Zustande zugegen sein musste. Eine gleiche rückständige Flüssigkeit, nur Natronsulphid enthaltend, hatte nach längerem Stehenbleiben in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase weisse seidenglänzende Schüppchen abgesetzt; diese enthielten Schwefel, aber keine Spur von Arsen. Die klare filtrirte Flüssigkeit lieferte mit Chlorwasserstoff unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung einen gelben Niederschlag, 2,498 betragend, welcher sich als reines Trisulphid erwies, und 6,865 Chlornatrium, ebenfalls wieder mit etwas Sulphat; vor dem Abdampfen enthielt die Flüssigkeit Arsen.

So unvollkommen auch diese Versuche sein mögen, so erfüllen sie doch den Zweck, dass sie den Hergang der Veränderung des im Weingeist aufgelösten Schwefelsalzes deutlich machen. Die Ausscheidung von Schwefel rührt hauptsächlich von der Reduction des Pentasulphids vom Arsen zu Trisulphid her; hernach oxydirt sich aber ohne Zweifel auch Schwefelkalium oder -Natrium und endlich sogar auch Schwefelarsen.

Es sind nur noch ein Paar Bemerkungen über die zweite Methode mitzuthellen, welche nach L. Gmelin a. a. O. Berzelius zur Darstellung des Achtzehnfach-Schwefel-Arsens empfohlen hat: Arsentrisulphid soll mit weingeistiger Auflösung der Kalischwefelleber, also des Kalium-pentasulphids, digerirt werden.

Kocht man eine weingeistige Auflösung von Kalium-monosulphid mit überschüssigem Schwefel, so färbt sich die Flüssigkeit rasch rothbraun und giebt beim Erkalten einen krystallinischen oder flockigen Niederschlag, der nichts ist und sein kann, als Schwefel. Doch hinterliess derselbe auch nach längerem Waschen mit Wasser beim Erhitzen in einer Glasröhre einen Rückstand, welcher jedoch von dem, was die Schwefelkrystalle eingeschlossen haben konnte, und was also durch blosses Wasser sich nicht entfernen liess, mit vollem Rechte abgeleitet ward. Die völlig abgekühlte geistige Flüssigkeit trübte sich bei Zusatz von Wasser, und die Sache scheint sich hier etwa so zu verhalten, wie beim Jod und Brom, von welchen Elementen ja auch die gesättigten Auflösungen von Jod- und von Bromkalium eine gewisse Quantität aufzulösen im Stande sind. Man muss noch zu ermitteln suchen, ob man hier mit chemischen Verbindungen zu thun habe. Unterdessen ward eine Portion solcher Flüssigkeit erst mit Chlorwasser versetzt und dann noch einige Zeit mit Chlor behandelt; es schied sich in beträchtlicher Menge Schwefel, anfangs von weisser, später gelber Farbe aus, welcher abfiltrirt ward; er betrug nach Abzug eines tarirten Filters 0,3885 und verflog und verbrannte in einem Porcellantiegel erhitzt, vollständig. Aus der klaren abfil-

trirten Flüssigkeit erschien mit Chlorbaryum 0,229 Niederschlag, woraus sich 0,0314 Schwefel berechnen. Die Flüssigkeit hinterliess beim Abdampfen 5,054 geglühten Rückstand, dessen Auflösung in Wasser mit kohlensaurem Ammoniak 4,467 BaOCO_2 gab, woraus 4,716 BaCl zu berechnen sind; diese von 5,054 abgezogen, bleibt 0,338 für Chlorkalium. Als die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand zur Verjagung des Salmiaks erhitzt ward, blieb 0,338 Chlorkalium, welches in Wasser gelöst nur eine äusserst geringe Trübung mit Schwefelsäure erzeugte, also nur eine Spur von Baryum enthielt. Es war also 0,1774 Kalium neben 0,4199 Schwefel vorhanden, und da

$$1774 : 4199 = 39,2 : 92,8,$$

so kommen fast 6 Aeq. Schwefel (96,0) auf 4 Aeq. Kalium.

Als die weingeistige Auflösung von Kaliummonosulphid mit Arsenpentasulphid gekocht ward, entstand eine bräunliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen sehr rasch sich trübte und eine dunkle ölige Flüssigkeit niederfallen liess, während die gelbe obere Flüssigkeit bei etwa $+5^\circ$ lange, dem Salpeter ähnliche Krystalle absetzte, welche im Wasser äusserst leicht sich lösten. Ward die ölige Flüssigkeit, eine concentrirte wässrige Auflösung von $3\text{KaS} + \text{AsS}^5$, von der weingeistigen gelben getrennt, mit neuem Weingeist gekocht, so verschwand das Oel zum Theil in der Siedhitze und der Weingeist farbte sich schön grün, als hätte man eine dünne Chromsesquioxyd- oder Uranoxydul-Auflösung vor sich; beim Abkühlen setzte sich eine weisslich-gelbe Haut an den Gefasswandungen ab; die Flüssigkeit nahm wieder gelbe Farbe an und enthielt Arsentrisulphid, nicht Pentasulphid.

Wird Schwefelarsen mit der mit Schwefel ganz gesättigten weingeistigen Auflösung von Kaliumsulphid gekocht, so scheidet sich ein blassgelber Körper ab, der deutlich vom Schwefelarsen zu unterscheiden war und nur schwierig von letzterem abgeschlämmt werden konnte: es war Schwefel mit etwas Schwefelarsen, und es liess sich mit grosser Sicherheit nachweisen, dass letzteres bloss bei-

gemengt, nicht chemisch gebunden war, denn es ward leicht durch Aetzammoniak ausgezogen.

Diese Versuche und Beobachtungen scheinen nicht viel Success zur Gewinnung des Achtzehnfach-Schwefel-Arsens auf diesem Wege zu versprechen. Denn kommt das Tri- oder Pentasulphid des Arsens mit dem Kalium-pentasulphid in Wechselwirkung, so muss sich allerdings Schwefel vom Kaliumpentasulphid abscheiden, indem die gegebene Sulphosäure das Kaliumhypersulphid zur Sulphobase reducirt. Dies fand nicht bloss bei dem in der geistigen Flüssigkeit entstandenen Hypersulphide (s. o.) statt, sondern auch, als präcipitirtes Arsentrisulphid, was aber während seines Trocknens stark zusammengebacken war, in Stücken mit einem geistigen Auszuge einer aus 6 Theilen kohlensaurem Natron und 7 Theilen Schwefel zusammengeschmolzenen Masse gekocht ward. Der hier sich ausscheidende Schwefel trägt sich auf das vom Alkali-Monosulphid unberührt gebliebene Arsensulphid in der geistigen Flüssigkeit keineswegs über, ja nicht einmal auf das mit der Sulphobase in Verbindung getretene Trisulphid zur Bildung von Pentasulphid, was in der wässrigen Auflösung so leicht und bestimmt erfolgt; im Gegentheil sahen wir den grössten Theil des mit dem Schwefelkalium oder -Natrium verbundenen Pentasulphids beim Kochen mit Weingeist in Trisulphid sich umwandeln, und nur unter ganz günstigen Verhältnissen ist es möglich, dass das Arsen bis 10 Aeq Schwefel aufnimmt, welche Verbindung den Charakter eines Hypersulphids an sich trägt und also sich ausscheidet.

Es giebt also nur vier Sulphide des Arsens, mit 2, 3, 5 und 10 Aeq. Schwefel.