XVII

Ueber einige Arsenikverbindungen.

Von

P. Kotschoubey.

Repetent der Chemie an der Artillerieschule zu St. Petersburg.

(*Bullet de l'Acad. des sciences de St. Petersbourg VIII, 9. 10.*)

I. Neues Verfahren um die Menge des Arsens zu bestimmen und Analysen der Arsensate der Alkalien und alkalischen Erden.

Das Arsenik und seine verschiedenen Verbindungen sind so vielfach bereits der Gegenstand wichtiger Untersuchungen gewesen, dass man meinen könnte, es wäre diesen nichts weiter hinzuzufügen, indessen giebt es in der Geschichte dieses Metalloids immer noch Lücken, und einige Nebenfragen sind immer noch zu beantworten. So ist man nicht ganz einig über die Zusammensetzung einiger arseniksaurer Salze; die der Aetherarseniksäure ist seit Felix D'Arcet's Arbeit in Zweifel gezogen worden; mehrere Verbindungen des Arsenikwasserstoffs sind sehr wenig studirt, oder ganz unbekannt; ebenso bietet auch die Trennung des Arsens von Metallen in den Legirungen noch Schwierigkeiten dar. Ich habe es daher für nützlich gehalten, eine Anzahl von Untersuchungen zu unternehmen, welche sich auf verschiedene Arsenikverbindungen bezögen.

Meine erste Sorge war, eine Methode zu finden für die Bestimmung des Arsens, welche mir erlaubte, die Analysen sehr zu vervielfältigen, die dabei doch nichts an Genauigkeit einbüsste. Beide Bedingungen finden sich nicht vereinigt, in den bis jetzt angewendeten Methoden; diese sind meist umständlich und nicht völlig genau; daher richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die Anwendung der normalen Flüssigkeit, und die damit ausgeführten Massbestimmungen, welche so treffliche Resultate gegeben haben.

Es schien mir möglich, der Bestimmung des Arsens auf ein einfaches Probirverfahren mit getheilter Bürette zurückzuführen, um so mehr, da bereits 1847 Raïewsky dahin gelangt

war, die schwierige Bestimmung der Phosphorsäure auf diese Weise auszuführen.

Wenn man die Bestimmung des Arseniks leicht und schnell ausführen will ohne ihrer Genauigkeit dadurch Eintrag zu thun, so kann man das sogleich zu beschreibende Verfahren dazu anwenden; ich hatte bei demselben noch einen anderen Zweck, nämlich ein Mittel zu haben, um das Arsenik von den anderen Metallen, und namentlich von dem Antimon und dem Zinn zu trennen.

Dieser letztere Punkt ist einer der schwierigsten in der analytischen Chemie, und trotz der letzten Arbeit hierüber von Levol noch nicht gelöst.

Das Verfahren dieses geschickten Chemikers ist durchaus nicht praktisch, und erfordert eine nicht gewöhnliche Geschicklichkeit von Seiten des Operators. Dasjenige, welches ich hier vorschlage, gründet sich 1) auf die Unlöslichkeit der arseniksauren Eisenoxys, das durch Doppelzersetzung erhalten ist, in Essigsäure, 2) auf die stets constante Zusammensetzung des Niederschlags, den man erhält, wenn man eine Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd tropfenweise in eine Auflösung eines arseniksauren Salzes gießt, welche mit Essigsäure angesäuert ist, 3) auf die Löslichkeit dieses Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure, und 4) endlich auf die Leichtigkeit, mit welcher das metallische Zink das Arsenik in dieser Flüssigkeit reducirt.

Ich nehme an, dass das Arsenik sich im Zustande der Arseniksäure befindet; die Verbindung wird in Essigsäure gelöst oder in irgend einer anderen Säure, und die Lösung in diesem Falle durch einen geringen Ueberschuss an Ammoniak neutralisirt; sodann Essigsäure hinzugefügt. Die dadurch erhaltene Lösung wird durch eine Flüssigkeit gefällt, welche essigsaures Eisenoxyd enthält; da dieses Salz sehr unbeständig ist, so kann man statt dessen ein Gemenge von gleichem Volumen essigsaures Natron und Eisenammoniak-Alaun anwenden. Man bemerkt sehr leicht, wenn alles Arsenik gefällt ist, denn die Flüssigkeit erlangt sodann eine sehr deutliche ziegelrothe Farbe. Der Niederschlag wird auf einem gefalteten Filtrum gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf dem Filter in einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure gelöst. Darauf reducirt man die Flüssigkeit durch ein Zinkstäbchen oder etwas granulirtres Zink;

dabei wird ein Theil des Arseniks in Arsenikwasserstoff verwandelt, ein anderer schlägt sich metallisch nieder; die Flüssigkeit entfärbt sich vollkommen, indem alles Eisenoxyd in Eisenoxydul übergegangen ist. Die Flüssigkeit wird, um das Arsenik abzuscheiden, und dadurch Störungen zu vermeiden, nochmals filtrirt, das Filtrum mit kochendem Wasser ausgewaschen, und das Eisen in der Lösung mit einer titrirten Flüssigkeit durch das Volumen derselben bestimmt.

Diejenige deren ich mich vorzugsweise bediene, ist die von Marguerite angewendete, die sich bekanntlich auf die Zersetzung des Eisenoxydulsalzes durch übermangansaures Kali stützt.

Die Operation ist beendet, wenn die Flüssigkeit eine Rosafarbe annimmt. Finden sich organische Stoffe in derselben, so ist die Anwendung des Chamäleons nicht mehr sicher; ich ersetzte es dann durch eine titrirte Auflösung von chlorsaurem Kali, welches ganz denselben Effect hat, ohne jene Unbequemlichkeit herbeizuführen. Die Reaction ist durch folgende Gleichungen auszudrücken:

Man bemerkt die Vollendung der Reaction durch einen mit schwefelsaurer Indigo-Lösung gefärbten Papierstreifen.

Mit wenig Geschicklichkeit erlangt man es bereits, in einer Stunde eine vollständige Analyse zu machen, wenn man das übermangansaure Kali dazu anwendet; in höchstens anderthalb Stunden, bei Benutzung des chlorsauren Kalis. Man vermeidet durch die hier beschriebene Methode die Trocknungen, Glühungen, Wägungen und Operationen, die immer Ungenauigkeit hervorbringen, wenn es sich um arsenikalische Verbindungen handelt.

Um den Ausgangspunkt meiner Methode festzustellen, habe ich mit der grössten Sorgfalt die Zusammensetzung des arseniksauren Eisenoxyds untersucht, welches sich in sauren essigsaurer Flüssigkeiten bildet. Das Mittel aus sehr zahlreichen Analysen giebt für den bei 100° getrockneten Niederschlag die Formel

für den geglähten $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{AsO}_5.$

Wenn die Zusammensetzung dieses Niederschlags einmal mit Genauigkeit bekannt ist, so ist es leicht, nach dem Masse der

verbrauchten Eisenprobeflüssigkeit die Menge der Arseniksäure zu berechnen. Nehmen wir an, wir hätten 0,500 Grm. der Substanz angewendet, und 15,2 Theilstriche der Flüssigkeit verbraucht; welche für 0,250 Grm. Eisen 50,5 Theilstriche fordert, so hat man folgende Rechnung:

$50,5 : 0,250 \text{ Grm.} = 15,2 : x$; also $x = 0,075$, die Menge des zu suchenden Eisens.

Andererseits weiss man, dass 700 Eisen entsprechen 1437,5 Arsenik; in der Formel $\text{F}_2\text{O}_3, \text{AsO}_5$, man hat also $700 : 1437,5 = 0,075 : x$; wo dann $x = 0,153$ Grm. Arseniksäure ist, die in jenen 0,500 Grm. angewendeter Substanz enthalten sein muss.

Um die Genauigkeit des Verfahrens festzustellen, habe ich ganz unzweideutige Controlversuche gemacht; die Mengen des Arseniks, die abgewogen waren, wurden stets bis auf 6—7 Tausendstel wiedergefunden.

Im Verlauf meiner Untersuchung habe ich Salze von bekannter Zusammensetzung analysirt, und diese stets übereinstimmend mit guten und genauen Analysen gefunden; namentlich unter andern das arseniksaure Natron, bei 0° krystallisirt, und das arseniksaure Ammoniak-Magnesiasalz. Um meiner Untersuchung die möglichste Vollständigkeit zu geben, habe ich fast alle Salze, welche die dreibasische Arseniksäure mit Kali, Natron, Ammoniak Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia bildet, untersucht.

1. *Salze des Kalis und des Natrons.* Die neutralen Salze $\left. \begin{matrix} 2\text{KO} \\ 2\text{NaO} \end{matrix} \right\} \text{AsO}_5, \text{HO}$ von Berzelius werden erhalten, wenn man eine Auflösung von dem Trihydrat der Arseniksäure durch kohlensaures Kali oder Natron sättigt. Das letztere Salz krystallisirt bei 0° mit 27 Aequivalenten Wasser*); erhitzt man eine concentrirte Auflösung des Salzes gelinde, so bildet sich eine Trübung, die durch den Absatz eines Salzes mit 14 Aequivalen-

*) Wenn man annimmt, das der Isomorphismus der arseniksauren und phosphorsauren Salze eine bewiesene Thatsache ist, so muss man für das unter denselben Umständen gebildete phosphorsaure Natronsalz die Formel $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 26\text{HO}$ annehmen; dies ist gegen die Meinung von Fresenius, der ihm nur 24 Aeq. Krystallwasser zuspricht. (Vergl. darüber Marchand's Notiz über den Wassergehalt des phosphorsauren Natrons XLI, 172. Die Red.)

ten Wasser erzeugt wird, das dem auf gleiche Weise hervorgebrachten phosphorsauren Salze entspricht. Das entsprechende phosphorsaure Salz $2\text{K}\text{O}, \text{As}\text{O}_5$ ist unkrystallisirbar, sehr zerflüsslich, es schmilzt bei einer ziemlich hohen Temperatur, ohne sich zu zersetzen, wie auch diess beim Natronsalz der Fall ist.

2. *Das basische Salz.* $\left. \begin{matrix} 2\text{K}\text{O} \\ 3\text{Na}\text{O} \end{matrix} \right\} \text{As}\text{O}_5$ werden dargestellt

durch Glühen eines Gemenges von Arseniksäurehydrat, mit einem Ueberschuss von stickstoffsaurem Kali oder Natron, und Krystallisation des aufgelösten Rückstandes bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Natronsalz hält dann 24 Aequivalente Wasser zurück; bis zur Siedehitze des Wassers erhitzt, verliert es alles Krystallwasser, und wird wasserfrei. Das Kalisalz krystallisirt in nadelförmigen Prismen, welche Krystallwasser enthalten; es ist übrigens sehr stark efflorescirend.

Man erhält dieselben Salze, wenn man zu den neutralen Salzen 1 Aequivalent Kali oder Natron hinzufügt.

3. *Die sauren Salze, Deuto-Arsenate.* Fügt man zu den neutralen Salzen dieselbe Menge von Säuren hinzu die sie bereits enthalten, so erhält man $\left. \begin{matrix} \text{K}\text{O} \\ \text{Na}\text{O} \end{matrix} \right\} \text{As}\text{O}_6 + 2\text{H}\text{O}.$

Das Natronsalz krystallisirt mit 4 Aequivalenten Wasser. Beide Salze halten 2 Aequivalente Wasser mit viel grösserer Hartnäckigkeit zurück als die vorhergehenden Salze, man kann sie bis 200° erhitzen, ohne sie wasserfrei machen zu können.

Mengt man die neutralen Salze der arseniksauren Alkalien mit einander, und mit dem Ammoniaksalz, so erhält man die Doppelsalze von Mitscherlich, welche nach meinen Analysen die Formeln erhalten müssen;

4. *Die Ammoniaksalze.* Ich bin zu Resultaten gelangt, welche die theoretischen Vorstellungen über die Analogie dieser Salze mit den entsprechenden phosphorsauren bestätigen. Man hat hier folgende Verbindungen.

*) Das Krystallwasser wurde bei dem letzten Salze nicht bestimmt.

$2(\text{NH}_3, \text{HO}), \text{AsO}_5, \text{HO}$, neutrales Salz,

$(\text{NH}_3, \text{HO}), \text{AsO}_5, 2\text{HO}$, saures Salz,

$3(\text{NH}_3, \text{HO}), \text{AsO}_5$, basisches Salz;

sie sind dargestellt, wie die entsprechenden phosphorsauren von Pelouze erhalten worden sind.

Durch Glühen verlieren alle diese Ammoniaksalze alles Wasser und Ammoniak, geschieht es bei Zutritt der Luft, so findet, wie dies Berzelius bereits wahrgenommen, eine theilweise Zersetzung der Arseniksäure statt; es entwickelt sich Wasser, Stickstoff und arsenige Säure wird gebildet.

Mit grosser Vorsicht konnte ich dahin kommen, diese Zersetzung zu vermeiden; der Rückstand an erhaltener Arseniksäure zeigte mir mehrere Reaktionen, die ein wenig verschieden von denen des gewöhnlichen Arseniksäurehydrats waren, woraus ich die Existenz einer, der Metaphosphorsäure analogen Säure schliessen möchte. Indessen ist die Umwandlung in die dreibasische Säure ($\text{AsO}_5, 3\text{HO}$ von Frémy) zu schnell, als dass man im Stande wäre, diesen Körper mit Genauigkeit zu untersuchen.

5. *Die alkalischen Erdsatze.* Indem ich die Salze, welche die Säure $\text{AsO}_5, 3\text{HO}$ mit der Kalkerde bildet, analysirte, gelangte ich zu Resultaten, welche im Widerspruch mit einigen frühern Angaben stehen; sie bilden zugleich eine Controle für die Ergebnisse, welche Raiewsky bei den der Analyse entsprechenden Phosphorverbindungen erhalten hatte.

1. $2\text{CaO}, \text{HO}, \text{AsO}_5, 3\text{HO}$ wurden erhalten, indem eine neutrale Lösung von arseniksauren Natron tropfenweise in eine Auflösung von Chlorcalcium gegossen wurde; der krystallinische Niederschlag wurde im Wasserbade getrocknet.

2. $2\text{CaO}, \text{HO}, \text{AsO}_5, 2\text{HO}$ wird erhalten, wenn die Chlorcalciumlösung in die des arseniksauren Natrons geschüttet wird; der Niederschlag wird bei 100° getrocknet*).

3. $3\text{CaO}, \text{AsO}_5, 3\text{Aq}$ bildet sich, wenn man Ammoniak zu einer Lösung von arseniksaurem Alkali setzt, und Chlorcalcium

*) Es würde daraus folgen, dass die Bildung von Salzen von verschiedener Zusammensetzung unter diesen beiden Verhältnissen wenig begründet ist, dass das erste Salz nicht der Pharmakolith ist, und dass sich das zweite von dem ersten nur durch 1 Aequiv. Wasser unterscheidet.

hinzufügt; es bildet sich, wenn man Chlorcalcium oder Kalkwasser in eine basische Ammoniaklösung giesst; dies Salz entspricht der Knochenerde nach Račewsky.

Wenn man einen Ueberschuss von Ammoniak zu einer Auflösung des neutralen Kalk-Salzes in Chlorwasserstoffsäure oder Stickstoffsäure schüttet, oder wenn man damit auf ein Gemenge von Chlorammonium, arseniksaures Natron und Chlorbaryum reagirt, so bildet sich ein Niederschlag $3\text{CaO}, \text{NH}_3, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 12\text{HO}$, der ganz die Zusammensetzung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia hat. Bis auf 125° erhitzt, hält er 2 Aeq. Wasser zurück; und entspricht sodann dem Barytsalze $2\text{BaO}, \text{NH}_3, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 2\text{Aq}$ von Baumann. Bei Ausschluss reducirender Substanzen in einem Tiegel erhitzt, bleibt $2\text{CaO}, \text{AsO}_5$ zurück. Bei Zutritt der Luft erhitzt, bildet sich etwas arsenige Säure.

4. $\text{CaO}, 2\text{HO}, \text{AsO}_5 + \text{Aq}$. Löst man das neutrale Salz in arseniger Säure auf, so lässt die Flüssigkeit bei gehöriger Concentration krystallinische Blättchen fallen, die an der Luft unveränderlich sind. Beim Glühen zerlegt sich das Salz; arsenige Säure krystallisirt an den Wänden des Tiegels, und der Rückstand enthält arsenik- und arsenigsauren Kalk. Bei geringer Erwärmung entwickelt sich Wasser, und der Rückstand wird weniger löslich in Wasser und selbst in Essigsäure.

Ammoniak bringt in den wässrigen Lösungen der sauren Salze einen weissen voluminösen Niederschlag, eines basischen Salzes hervor; die abfiltrirte Flüssigkeit lässt ein neutrales Ammoniaksalz krystallisiren.

Beim Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Kalk in einem Ueberschuss von Arsenikhydrat kann man dasselbe Salz erhalten, es krystallisirt jedoch viel schwerer.

Schwefelsäure bringt einen weissen Niederschlag von Gyps in der concentrirten Lösung des sauren Salzes hervor, derselbe bildet sich auch, wenn man das neutrale Kalksalz $2\text{CaO}, \text{AsO}_5$ in Säure gelöst hat, und Schwefelsäure hinzufügt, jedoch kann man dadurch nicht ein saures Salz herstellen. Wenn man die Flüssigkeit erhitzt, so erhält man eine halbflüssige Masse, welche eine grosse Menge von Schwefelsäure, z. Th. mit Kalk vereinigt enthält; beim Abdampfen entwickelt sich Schwefelsäure, von der jedoch stets welche mit Kalk verbunden bleibt; dabei

bildet sich arsenige Säure, während freie Arseniksäure beim Erkalten krystallisirt.

5. Das zweifach-basische Salz $6\text{CaO}, \text{AsO}_5 + 6\text{HO} = 2(3\text{CaO}), \text{AsO}_5, 6\text{HO}$ wurde erhalten in einer Flüssigkeit, welche Chlorcalcium und einen Ueberschuss von arseniksaurem Natron enthält; in verdünnten Flüssigkeiten bildet sich das Salz erst nach langer Zeit. Das Salz erscheint amorph; bis zu 120° erhitzt, wird es wasserfrei $6\text{CaO}, \text{AsO}_5$.

Salze des Baryts und Strontians. Die Niederschläge welche man erhält, wenn man Chlorbaryum oder Chlorstrontium in eine heisse Lösung von arseniksaurem Natron schüttet, haben die Zusammensetzung:

Das Barytsalz bildet einen Niederschlag von weissen, seidenglänzenden Schuppen, mit Silberglanz; bei 120° behält es 1 Aeq. Constitutionswasser; bei 100° hat es die Formel $2\text{BaO}, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 2\text{Aq}$. In destillirtem Wasser ist das Salz völlig unlöslich, sehr wenig in kalten Säuren, sehr leicht in siedenden. Ammoniak bringt hierin einen voluminösen Niederschlag des von Baumann beschriebenen Salzes hervor, $2\text{BaO}, \text{NH}_3, \text{HO}, \text{AsO}_5, 4\text{HO}$.

Dieser Niederschlag ist sehr löslich in Essigsäure; Eisenoxydhydrat bringt darin einen unten weiter beschriebenen Niederschlag hervor.

Das Strontiansalz $2\text{SrO}, \text{AsO}_5, \text{HO} + 3\text{Aq}$ hat ein körniges Ansehen, es ist sehr löslich in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure; heisses Wasser zerlegt es in ein lösliches saures Salz und in einen unlöslichen Rückstand, der ein basisches Salz, auch zuweilen ein Gemenge $2\text{SrO}, \text{AsO}_5 + 3\text{SrO}, \text{AsO}_5$ ist. Um dies zu vermeiden, muss man den Niederschlag nicht mit Wasser waschen.

Ammoniak bringt in der Auflösung dieses Salzes einen weissen amorphen Niederschlag hervor, welcher ein basisches Salz $3\text{SrO}, \text{AsO}_5$ ist. Dieses letztere Salz bildet sich wie das entsprechende des Baryts, wenn die Flüssigkeit keinen Ueberschuss von Ammoniaksalzen enthält; bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak verändern die Niederschläge Ansehn und Zusammensetzung, indem Ammoniak in sie eingeht; man erhält

dann Verbindungen, die den Magnesia-Ammoniaksalzen entsprechen. Das Verhältniss des Ammoniaks zum Oxyde ist wie 1 : 2.

Lässt man tropfenweise wässrige Arsensäure in eine Auflösung von essigsaurem Baryt oder Strontian fallen, so lassen diese Niederschläge fallen, welche den neutralen Salzen gleich zusammengesetzt sind, die man durch doppelte Zersetzung erhält.

Die sauren Salze haben die Zusammensetzung, welche Mitscherlich bereits angiebt; das Barytsalz krystallisirt sehr leicht. Die Strontiansalze sind viel löslicher als die entsprechenden Barytsalze, die Strontiansalze lösen sich z. Th. im Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn sie durch arseniksaures Natron niedergeschlagen werden; die abfiltrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erhitzen und setzt einen weissen Niederschlag ab, (ein Doppelsalz?), das sich in der Kälte in der Flüssigkeit wieder auflöst. Die Annahme von der Bildung eines Doppelsalzes ist jedoch eine blosser Hypothese, welche ich nicht durch die Analyse unterstützen konnte. Bildung und Zersetzung des Salzes folgen zu schnell auf einander, als dass man es isoliren könnte.

Salze der Magnesia. Das neutrale Salz $2\text{MgO}, \text{AsO}_5, \text{HO} + 13 \text{Aq.}$ wird erhalten beim Eintropfen von Arsensäure in eine Auflösung von essigsaurer Magnesia, oder durch doppelte Zersetzung der schwefelsauren Magnesia durch arseniksaures Natron. Bei Abschluss reducirender Substanzen kann es durch Glühen wasserfrei erhalten werden. Der krystallinische Niederschlag, der durch die Doppelzersetzung erhalten wird, zersetzt sich durch längeres Kochen mit Wasser, der Rückstand besteht dann aus $3\text{MgO}, \text{AsO}_5$. Das arseniksaure Ammoniak-Magnesiumsalz, das man stets erhält, wenn sich Salmiak in der Flüssigkeit befindet, oder wenn man Ammoniak in eine Auflösung des neutralen Salzes $2\text{MgO}, \text{AsO}_5$ in Säuren giesst, hat eine, dem phosphorsauren Salze analoge Zusammensetzung. Ich habe die Bildung eines Salzes, von der constanten Zusammensetzung $2\text{MgO}, \text{NH}_3, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 12 \text{Aq.}$ benutzt, um die arsenige Säure abzuscheiden.