Über das normale Bariumorthosulfarsenat,

Von

EMANUEL GLATZEL.

1. Geschichtliches.

Mit der Darstellung des normalen Bariumorthosulfarsenats, $\{\text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8 + 6\text{H}_2\text{O}\}$, haben sich schon BERZELIUS und NILSON beschäftigt. BERZELIUS nennt es „halbbasisches Bariumsulfarseniat“ und gibt darüber im dritten Bande seines Lehrbuchs der Chemie, S. 382,¹ wörtlich folgendes an: „Das halbbasische Bariumsulfarseniat, $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8$, gleicht völlig dem neutralen, $\text{Ba}_2\text{As}_2\text{S}_7$. Es wird erhalten durch Erhitzen des letzteren in einem Destillationsgefäße bis zum Glühen, wobei Schwefel und arseniges Sulfid sublimieren und eine geschmolzene, nach dem Erkalten braun aussehende Masse zurückbleibt, die sich im Wasser leicht mit Hinterlassung einer braunen Substanz auflöst und zu einer nicht kristallinischen, zitronengelben Masse eintrocknet. Man erhält es auch, wenn das neutrale Salz mit einer Auflösung von Schwefelbarium vermischt wird. Als eine solche Auflösung im luftleeren Raume abgedampft wurde, gefror sie. Sie wurde darin bis zur Verdampfung des Eises gelassen, worauf das Salz in Gestalt äußerst feiner, leichter und voluminöser, nicht kristallinischer, durchsichtiger Schuppen erhalten wurde. Wird das neutrale Salz mit Alkohol vermischt, so fällt eine weiße, käsige Masse nieder, die in Wasser leicht auflöslich ist und dasselbe Salz mit chemisch gebundenem Wasser zu sein scheint.“

Von dem neutralen Bariumsulfarseniat, $\text{Ba}_2\text{As}_2\text{S}_7$, sagt BERZE-

¹ Lehrbuch der Chemie von J. J. BERZELIUS, fünfte umgearbeitete Originalauflage, Leipzig, Arnoldische Buchhandlung, 1856, Bd. III, Seite 381 u. 382, von hier in wenig veränderter Form übernommen in das Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, begründet von Dr. J. VON LIEBIG, Dr. J. C. POGGENDORFF und Dr. FR. WÖHLER, 2. Aufl., redigiert von Dr. HERMANN VON FEHLING, Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn, 1858, Bd. II 1, S. 326, desgleichen teilweise übernommen in das Handbuch der anorganischen Chemie von Dr. O. DAMMER, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1894, Bd. II 2, S. 390.

LIVS folgendes: „Es ist im Wasser in allen Verhältnissen auflöslich und trocknet zu einer gesprungenen, zitronengelben Masse ein, die sich wieder vollkommen im Wasser auflöst. Trocknet man das Salz bis zum Entweichen allen Wassers ein, so nimmt es sein chemisch gebundenes Wasser wieder aus der Luft an, schwillt dabei etwas auf und zerfällt.“

L. F. NILSON, der die Sulfide des Arsens zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung machte, erhielt nach dem Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie pro 1871¹ durch Einwirkung von Bariumsulfhydrat auf Arsenpentasulfid, das er mit Salzsäure aus einer verdünnten Lösung von Natriumsulfarsenat dargestellt hatte, zwar nicht das reine normale Bariumorthosulfarsenat, aber doch ein Salz, das dieses enthält, nämlich ein Bariumsulfarsenatarsenit von der Formel $\{3\text{BaS}.\text{As}_2\text{S}_5 + 2\text{BaS}.\text{As}_2\text{S}_3 + 8\text{H}_2\text{O}\}$. Dieses bildet nach ihm laut Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie pro 1876² gelblich glänzende Prismen, nach dem Handbuch der anorganischen Chemie von Dr. O. DAMMER³ aber grofse, schwer lösliche, schwach gelbliche, glasglänzende, längsgestreifte, prismatische Kristalle, die aus warmem Wasser umkristallisierbar und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem normalen Bariumorthosulfarsenat, $\{\text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8 + 6\text{H}_2\text{O}\}$, im wesentlichen überein, und da es auch in seiner Zusammensetzung dem normalen Bariumorthosulfarsenat ähnlich ist, indem es 44.38% Ba, 19.37% As, 26.94% S und 9.31% H_2O , das normale Bariumorthosulfarsenat aber 44.47% Ba, 16.18% As, 27.69% S und 11.66% H_2O enthält, liegt der Gedanke nahe, dafs beide Salze identisch sind.

2. Darstellungsmethode.

Von mir wurde das normale Bariumorthosulfarsenat, $\{\text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8 + 6\text{H}_2\text{O}\}$, durch Einwirkung von Bariumsulfhydrat auf das Produkt gewonnen, das sich durch Einleiten eines raschen und stets im Überschufs vorhandenen Stromes von Schwefelwasserstoff auf eine

¹ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, begründet von J. von LIEBIG und H. KOPP, 1871, S. 254 und 255, entnommen den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1871, S. 989, Korrespondenz von C. W. BLOMSTRAND aus Lund.

² Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1876, S. 208—211, entnommen dem *Journ. prakt. Chem.* [2] 14, 1 u. 145.

³ Handbuch der anorganischen Chemie von Dr. O. DAMMER, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1894, Bd. II 2, S. 389.

mit Salzsäure versetzte Arsensäurelösung bildet, von dem mit LE ROY W. MC. CAY angenommen wird,¹ daß es aus Arsenpentasulfid besteht.

Das Bariumsulfhydrat wurde unter Zugrundelegung der Gleichung

aus Ätzbaryt und Schwefelwasserstoff hergestellt.

Um das Arsenpentasulfid zu erhalten, wurde Arsentrionoxyd zunächst in Arsensäure im Sinne der Gleichung

übergeführt, diese dann mit Salzsäure angesäuert und durch die Lösung ein reichlicher Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, der nach der Gleichung

die Bildung des Arsenpentasulfids veranlafste.

Aus dem Bariumsulfhydrat und dem Arsenpentasulfid entstand dann nach der Gleichung

das normale Bariumorthosulfarsenat.

Die in den Gleichungen über den einzelnen Körpern angegebenen Zahlen bedeuten die Molekulargewichte, bei deren Berechnung das Atomgewicht des Bariums zu 137.37, des Sauerstoffs zu 16, des Wasserstoffs zu 1.008, des Schwefels zu 32.07, des Arsens zu 74.96 und des Stickstoffs zu 14.01 angenommen wurde.

¹ Zeitschrift für anorganische Chemie, begründet von GERHARD KRÜSS. Hamburg und Leipzig, Leopold Voss, 1902, 29. Bd., S. 36 ff., besonders Seite 49, LE ROY W. MC. CAY, Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.

² 12.6036 g HNO_3 = 37.8108 g einer Salpetersäure von 1.20 spez. Gew. mit 33.33 % HNO_3 .

Die unter den einzelnen Körpern vermerkten Gewichte drücken $\frac{1}{10}$ Mol des betreffenden Stoffes aus.

3. Darstellung des Salzes.

Bei der Herstellung des normalen Bariumorthosulfarsenats wurde folgendermaßen verfahren:

Statt der berechneten 94.6542 g wurden 100 g käuflicher Ätzbaryt in einer 3 l fassenden Flasche zu $1\frac{1}{2}$ l mit Wasser gelöst und durch die Lösung bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoff geleitet, wodurch im Sinne der ersten oben angeführten Gleichung Bariumsulfhydrat entstand. Der Schwefelwasserstoff wurde aus Schwefelsäure und Schwefeleisen bereitet, welches letzteres sich in großer Menge in einer Flasche von 5.5 l Inhalt befand. Die Flasche wurde bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Um der vollständigen Überführung des Ätzbaryts in das Bariumsulfhydrat sicher zu sein, wurde zur Erzeugung des Schwefelwasserstoffs ein großer Überschuss von konzentrierter Schwefelsäure, nämlich 300 ccm, verbraucht.

Zur Gewinnung des Arsenpentasulfids wurden statt der berechneten 19.792 g 20 g käufliches Arsentrioxyd mit 100 ccm einer Salpetersäure von 1.20 spez. Gewicht, also mit einem Gehalt von 33.33% HNO_3 , übergossen und das Gemenge zunächst auf dem Wasserbade, später auf dem Drahtnetze eingedampft, hier zur Trocknis gebracht und dann noch schwach gegläht, wobei sich im Sinne der zweiten oben angeführten Gleichung zunächst Arsensäure und aus dieser durch das Glühen Arsensäureanhydrid bildete. Darauf wurde der Rückstand durch Kochen mit Wasser gelöst, wobei wieder Arsensäure entstand. Die Lösung wurde in eine Flasche von 3 l Inhalt gespült, mit Wasser zu 2 l verdünnt und mit 150 ccm reiner Salzsäure von 1.124 spez. Gew., also mit einem Gehalt von 24.5% HCl , versetzt. Nunmehr wurde durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, wobei dafür gesorgt wurde, daß dieser die Flüssigkeit rasch durchdrang und stets im Überschuss vorhanden war. Hierdurch bildete sich im Sinne der dritten oben angeführten Gleichung das Arsenpentasulfid. Zur Herstellung des Schwefelwasserstoffs diente dieselbe Flasche von 5.5 l Inhalt, die schon bei der Gewinnung des Bariumsulfhydrats benutzt worden war. Um der vollständigen Fällung des Arsenpentasulfids, des raschen Verlaufs der Reaktion und eines Überschusses von Schwefelwasserstoff sicher zu sein, wurde auch hier bedeutend mehr konzentrierte Schwefelsäure, als die Theorie verlangt, nämlich 300 ccm, verwendet. Die

Menge der Salzsäure war rund so gewählt, daß sich aus der vorhandenen Arsensäure das unbekannte Arsenpentachlorid hätte bilden können. Wurde zur Arsensäurelösung keine Salzsäure hinzugefügt, so setzte sich der Arsenpentasulfidniederschlag nicht zu Boden und war kaum in filtrierbarer Form zu erhalten.

Das Arsenpentasulfid wurde nun abfiltriert, auf dem Filtrum gut ausgewaschen, dann in eine Porzellanschale von ungefähr 2 l Inhalt gespült und in dieser mit der Bariumsulfhydratlösung übergossen, wobei es sich schon in der Kälte, besonders schnell aber bei geringem Erwärmen, unter Schwefelwasserstoffentwicklung im Sinne der letzten oben angeführten Gleichung löste. Die Lösung wurde auf 1500—1200 ccm eingedampft, wobei sich Kriställchen zu bilden begannen, dann filtriert und das Filtrat zur Kristallisation beiseite gestellt. Schon nach 12 Stunden hatte sich das normale Bariumorthosulfarsenat in schönen, etwa 5—10 mm langen Kristallen am Boden der Schale abgesetzt. Die Mutterlauge wurde nun abgegossen und die Kristalle getrocknet. Ihr Gewicht betrug 34—48 g, so daß rund ein Drittel bis zur Hälfte der theoretisch berechneten Menge an normalem Bariumorthosulfarsenat gewonnen wurde. Aus der Mutterlauge ließen sich neue Kristalle von der Formel $\{\text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8 + 6\text{H}_2\text{O}\}$ nicht mehr erhalten, in der Lösung scheint jedoch noch ein sulfarsensaures Bariumsalz von anderer Zusammensetzung enthalten zu sein.

4. Eigenschaften.

Das normale Bariumorthosulfarsenat bildet schöne, dick nadelartige, schwach gelblich gefärbte Kristalle von 5—10 mm Länge, die glasartig durchsichtig sind. Das Salz ist im Wasser nur schwer löslich, erleidet bei der Lösung eine teilweise Zersetzung und läßt sich aus der Lösung nur zum Teil in Kristallen wiedergewinnen. Eine Reinigung des Salzes durch Umkristallisieren ist dadurch fast ausgeschlossen. Durch Säuren wird es unter Abscheidung von Arsenpentasulfid zersetzt. Beim Erhitzen im Reagenzglas färbt es sich unter Abgabe des Kristallwassers gelb bis hellbraun. Beim Glühen unter Luftzutritt verglimmt es unter Bildung eines weißen Rauches und mit Hinterlassung eines weißen Rückstandes.

5. Gang der Analyse.

Zur Bestimmung des Bariumgehaltes wurde genau 1 g des Salzes mit wenig Wasser, einigen Tropfen Brom und gleich darauf mit etwas rauchender Salpetersäure versetzt, dem Gemisch nach einer Viertel-

stunde noch eine konzentrierte Lösung von ungefähr 5 g Weinsäure beigegeben und das Ganze nunmehr 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Darauf wurde der Inhalt des Becherglases im Wasserbade bis zur Trocknis abgedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure versetzt, das entstandene Bariumsulfat abfiltriert und dessen Gewicht ermittelt. Der Zusatz der Weinsäure hatte den Zweck, das Bariumsulfat in einer leicht filtrierbaren Form zu gewinnen. Ohne einen solchen Zusatz schied sich dieser Körper in so feiner Zerteilung ab, daß er stets durchs Filter ging.

Zur Arsenbestimmung wurde wiederum genau 1 g des Salzes mit Wasser übergossen, darauf mit Salzsäure Arsenpentasulfid abgeschieden, dieses abfiltriert, vom Filtrum gespült und mit Brom und rauchender Salpetersäure in Arsensäure übergeführt. Diese wurde dann in Ammonium-Magnesiumarsenat und letzteres durch Glühen in Magnesiumpyroarsenat umgewandelt. Bei der Überführung des Arsenpentasulfids in Arsensäure zeigte sich verschiedene Male, daß es Bariumchlorid eingeschlossen enthielt, denn es bildete sich hierbei ein weißer Niederschlag von Bariumsulfat, das selbstverständlich erst abfiltriert wurde, ehe man zur weiteren Bestimmung des Arsens schritt.

Um den Schwefelgehalt des Salzes festzustellen, wurde wie bei der Bestimmung des Bariumgehaltes 1 g des Salzes mit wenig Wasser, dann mit Brom und gleich darauf mit rauchender Salpetersäure übergossen, dann das Gemisch mit einer konzentrierten Lösung von ungefähr 5 g Weinsäure versetzt, das Ganze 12 Stunden lang sich selbst überlassen, darauf das überschüssig verwendete Brom und die Salpetersäure weggedampft, der Rückstand zweimal mit Salzsäure übergossen und zur Trocknis gebracht, um die letzten Reste der Salpetersäure zu entfernen, die trockene Masse mit Wasser, Salzsäure und einer Bariumchloridlösung versetzt, das entstandene Bariumsulfat abfiltriert und dessen Gewicht festgestellt.

Zur Kristallwasserbestimmung wurde 1 g des fein gepulverten Salzes in einem Porzellanschälchen im Luftbade 5 Stunden lang auf 160—170° erhitzt und aus dem Gewichtsverlust die Menge des in dem Salze enthaltenen Wassers ermittelt.

6. Ergebnisse der Analysen.

Der Berechnung der Analysen wurden folgende Atomgewichte zugrunde gelegt: Ba = 137.37, S = 32.07, O = 16, Mg = 24.32, As = 74.96, H = 1.008.

Das Salz wurde sehr oft dargestellt und fast ebenso oft analysiert. Von den vielen dadurch erhaltenen Ergebnissen sind in folgender Tabelle die Resultate zweier vollständiger Analysen übersichtlich zusammengestellt:

1. 1 g Substanz lieferte bei der Analyse		2. Aus 1. gefundener prozen- tischer Gehalt der Sub- stanz an Barium, Arsen Schwefel und Wasser		3. Nach der Formel: {Ba ₃ As ₂ S ₈ + 6 H ₂ O} berech- neter prozentischer Gehalt an Barium, Arsen, Schwefel und Wasser
I.	II.	I.	II.	
0.7420 g	0.7485 g	43.66 %	44.05 %	44.47 % Ba
BaSO ₄	BaSO ₄	Ba	Ba	
0.3273 g	0.3297 g	15.80 %	15.92 %	16.18 % As
Mg ₂ As ₂ O ₇	Mg ₂ As ₂ O ₇	As	As	
2.0278 g	2.0263 g	27.86 %	27.84 %	27.69 % S
BaSO ₄	BaSO ₄	S	S	
0.1183 g	0.1154 g	11.83 %	11.54 %	11.66 % H ₂ O
H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	
		99.15 %	99.35 %	100.00 %

7. Zusammenfassung.

Das normale Bariumorthosulfarsenat läßt sich durch Einwirkung von Bariumsulfhydrat auf Arsenpentasulfid gewinnen, das man aus Schwefelwasserstoff und einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Arsensäure derart herstellt, daß der Schwefelwasserstoff die Lösung rasch durchströmt und stets im Überschuss vorhanden ist. Es besitzt die Formel {Ba₃As₂S₈ + 6 H₂O} und bildet schöne, dick nadelförmige, glasartig durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Kristalle. Es löst sich im Wasser nur schwer auf und wird hierbei zum größten Teil zersetzt. Beim Erwärmen färbt es sich unter Abgabe des Kristallwassers zitronengelb bis hellbraun und verglimmt beim Glühen unter Luftzutritt unter Entwicklung eines weißen Rauches und mit Hinterlassung eines weißen Rückstandes.

Breslau, Chemisches Laboratorium der städtischen Oberrealschule, den 25. November 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1910.