

Beiträge zur Kenntniss der Arsenite;

von

A. Stavenhagen.

Die arsenigsauren Salze oder Arsenite sind wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; die hierbei gewonnenen Resultate sind jedoch zum Theil recht unbefriedigend; die Beschreibung der angewandten Darstellungsweisen ist in den meisten Fällen so wenig ausführlich, dass es fast ganz unmöglich ist, darnach mit einem nur nennenswerthen Erfolge zu arbeiten. Erschien schon aus diesem Grunde eine nochmalige Prüfung der in der Literatur sehr zerstreut gegebenen Darstellungsweisen wünschenswerth, so musste dieser Wunsch noch wesentlich durch den Umstand erhöht werden, dass die letzten eingehenderen Arbeiten über diesen Gegenstand, speciell die über die Alkaliarsenite, nicht über das Jahr 1855 hinausreichten.

Simon¹⁾, Pasteur²⁾, J. Stein³⁾, Girard⁴⁾ und Kühn⁵⁾ beschäftigten sich eingehend mit der Erforschung und Darstellung der Arsenite. Obwohl diese Untersuchungen recht werthvolle Resultate lieferten und, soweit sie die Alkaliarsenite betrafen, für die Darstellung anderer Metallsalze als Ausgangspunkte dienten, sind gegen dieselben dennoch manche Einwendungen zu erheben und auch erhoben worden, z. B. macht James Stein über die Arbeiten von Pasteur und Filhol die Bemerkung: „Vor Kurzem haben Pasteur und Filhol eine Untersuchung über arsenigsaure Salze veröffentlicht,

¹⁾ Pogg. Ann. **40**, 442.

²⁾ Ann. Chem. **68**, 309.

³⁾ Das. **74**, 218.

⁴⁾ Compt. rend. **34**, 918; Ann. Chem. **84**, 254, **88**, 249.

⁵⁾ Arch. Pharm. [2] **69**, 267.

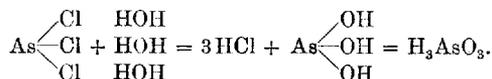
2 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

welche indessen über die Verbindung der alkalischen Erden mit arseniger Säure nur wenig Aufschluss giebt.

Die von mir untersuchten Salze sind grösstentheils von denen jener Chemiker verschieden“ etc. Derartige Angaben sind sehr zahlreich in der Literatur vertreten, und es ist häufig schwierig, sich aus den widersprechenden und gegenseitig modificirenden Angaben zurecht zu finden.

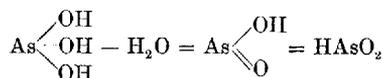
Bei dem eigenthümlichen Zwitter-Charakter der arsenigen Säure, sich starken Säuren gegenüber als Base, (vergl. meine Abhandl. Z. f. angew. Chem. 1893, 283) starken Basen aber gegenüber als Säure zu verhalten, erscheint es erklärlich, dass die Darstellung und Untersuchung der mittleren Glieder, d. h. der Verbindungen mit schwachbasischen Metalloxyden, ganz besonderen Schwierigkeiten begegnen mussten. Fast sämtliche arsenigsauren Salze werden durch verdünnte Säuren, die meisten schon durch Kohlensäure der Luft, sowie beim Erhitzen ganz oder theilweise zersetzt; ein weiterer Uebelstand für die Untersuchung besteht in der ziemlich leichten Oxydirbarkeit zu arsensauren Salzen.

Eine wässrige Lösung von arseniger Säure zeigt schwach saure Reaction. Durch die Existenz der betreffenden Arsenite ist die Annahme gerechtfertigt, dass in dieser Lösung sich ein im freien Zustande nicht bekanntes Säurehydrat von der Formel H_3AsO_3 bildet. Mit Zuhülfenahme der Analoga bei der Phosphorsäure lässt sich die Constitution dieser Säure vom Arsen-trichlorid, das durch Wasser in arsenige Säure und Salzsäure zerlegt wird, ableiten.



Durch Zerlegung des Arsen-trichlorides mit 3 Mol. H_2O wird die orthoarsenige Säure erhalten.

Durch innere Anhydrisirung eines Moleküls ortho-Säure entsteht meta-Säure:



und durch Wasserabspaltung und Bindung innerhalb zweier Moleküle ortho-Säure endlich die pyro-Säure

4 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

Von Verfasser neu dargestellte Salze	Zusammensetzung bekannter Salze und deren Darsteller	Zusammensetzung bekannter Salze nach Ermittlung d. Verfassers
a) ortho-Verb. Na_3AsO_3	II. Arsenigsaures Natrium. b) m-Verb. NaAsO_2 (Pasteur) c) $\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_5$ (Pasteur)	Die von Pasteur beschriebene Zusammensetzung konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden
a) ortho-Verb. $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3$ (?)	III. Arsenigsaures Ammonium. b) m-Verb. $(\text{NH}_4)\text{AsO}_2$ (Pasteur u. Luynes) c) p-Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{As}_2\text{O}_5$ (Stein)	Zusammensetzung konnte mit Sicherheit nicht ermittelt werden
	IV. Arsenigsaures Calcium a) ortho-Verb. $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ (Kühn) b) meta-Verb. $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ (Simon) c) pyro-Verb. $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (Stein, Simon, Bloxam) d) $\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Stein)	Wurde nicht erhalten
a) ortho-Verb. $\text{Sr}_3(\text{AsO}_3)_2$? c) pyro-Verb. $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$	V. Arsenigsaures Strontium. b) meta-Verb. $\text{Sr}(\text{AsO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Stein)	Wurde nicht rein erhalten
a) ortho-Verb. $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$	VI. Arsenigsaures Baryum. b) meta-Verb. $\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2$ (Filhol) c) pyro-Verb. $\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Stein) d) $\text{BaH}_4(\text{AsO}_3)_2$ (Bloxam)	$\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ Wurde nicht erhalten
	VII. Arsenigsaures Magnesium. a) ortho-Verb. $\text{Mg}_3(\text{AsO}_3)_2$ (Stein) b) pyro-Verb. MgAs_2O_5 (Bloxam)	Konnte nur mit Hilfe einer neuen Darstellungsweise hergestellt werden

Vom Verfasser neu dargestellte Salze	Zusammensetzung bekannter Salze und deren Darsteller	Zusammensetzung bekannter Salze nach Ermittlung d. Verfassers
	$Mg_2H_7As_2O_3$ oder $Mg_2As_2O_5 + H_2O$ (Blo xam) VIII. Arsenigsaures Zink. a) ortho-Verb. $Zn_3(AsO_3)_2$ (Blo xam) IX. Arsenigsaures Cadmium.	Wurde nicht erhalten
a) ortho-Verb. $Cd_3(AsO_3)_2$ 1. Oxydul. a) ortho-Verb. Hg_3AsO_3 2. Oxyd. $Hg_3(AsO_3)_2$ (?)	X. Arsenigsaures Quecksilber. Berzelius und Simon erwähnen das Salz ohne Angabe einer Formel XI. Arsenigsaures Kupfer. $CuHASO_3$ (Bloxam)	Wurde nicht erhalten
a) ortho-Verb. Cu_3AsO_3 (?) b) meta-Verb. $Cu(AsO_2)_2 + 2H_2O$	XII. Arsenigsaures Silber. a) ortho-Verb. Ag_3AsO_3 (Pasteur) b) pyro-Verb. $Ag_4As_2O_3$ (Pasteur) $Ag_6As_4O_9$ (Girard)	Wurde nicht erhalten Konnte nicht rein erhalten werden Wurde nicht erhalten
a) ortho-Verb. $AuAsO_3 + 2H_2O$	XIII. Arsenigsaures Gold. XIV. Arsenigsaures Thallium.	
a) ortho-Verb. Tl_3AsO_3 1. Oxydul. ortho-Verb. $Su_3(AsO_3)_2 + H_2O$ 2. Oxyd. ortho-Verb. $Su_3(AsO_3)_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$	XV. Arsenigsaures Zinn.	

6 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

Vom Verfasser neu dargestellte Salze	Zusammensetzung bekannter Salze und deren Darsteller	Zusammensetzung bekannter Salze nach Ermittlung d. Verfassers
	XVI. Arsenigsaures Blei. ortho-Verb. $(\text{Pb}(\text{AsO}_3)_2)$ (Kühn-Streng)	
	XVII. Arsenigsaures Wismuth.	
a) ortho-Verb. $\text{BiAsO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ (?)	XVIII. Arsenigsaures Chrom. ortho-Verb. CrAsO_3 (Neville)	Wurde nicht erhalten
	XIX. Arsenigsaures Mangan.	
a) ortho-Verb. $\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	b) $\text{Mn}_3\text{H}_2\text{As}_4\text{O}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$	Nicht rein erhalten
	XX. Arsenigsaures Kobalt.	
a) ortho-Verb. $\text{Co}_3(\text{AsO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	b) pyro-Verb. $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (Girard) c) $\text{Co}_3\text{As}_4\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Girard)	Nicht erhalten.
	XXI. Arsenigsaures Nickel.	
	a) pyro-Verb. $\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (Girard) b) $\text{Ni}_3\text{As}_4\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Girard)	Nicht rein erhalten
	XXII. Arsenigsaures Platin. arsenigsaures Platin- Oxyd-Ammoniak (Simon)	
a) ortho-Verb. $\text{Pt}_3(\text{AsO}_3)_4$		

1. Kaliumorthoarsenit, K_3AsO_3 .

Darstellung. Das bis jetzt in der Literatur nicht verzeichnete Salz, auf dessen vermuthliche Existenz Kühn¹⁾ aber hingewiesen, erhielt der Verfasser durch längeres Digeriren von überschüssiger alkoholischer Kalilauge mit fein gepulverter

¹⁾ Arch. Pharm. [2] 69, 267; JB. 1852, 379.

arseniger Säure am Rückflusskühler. Beim Uebergiessen der As_2O_3 mit alkoholischer Kalilauge (1:6) bilden sich sofort zwei deutlich wahrnehmbare Schichten in der Flüssigkeit. Die schliesslich erhaltene, am Boden befindliche, opalisirende syrupartige Flüssigkeit wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt und mit solchem überschichtet, an einem mässig warmen Orte der Krystallisation überlassen. Nach etwa 2 Tagen hatten sich kleine, sternförmig gruppirte Nadeln ausgeschieden. Dasselbe Salz wurde durch Wechselersetzung von ortho-arsenigsaurem Baryum mit Kaliumsulfat, Abfiltriren des $BaSO_4$ und Ueberschichten der wässrigen Lösung mit wiederholt zu erneuernden Mengen von absolutem Alkohol erhalten.

Die bei dem Verfahren erzielte Ausbeute betrug kaum 20% der theoretischen.

Da diese Nadeln, wie die anfänglichen Analysenresultate bewiesen, fast augenblicklich durch den Einfluss der Luft eine theilweise Zersetzung erlitten, so war es nöthig, dieselben in einem mit trockenem Wasserstoff gefüllten Exsiccator neben H_2SO_4 zu trocknen.

Kleine sternförmig gruppirte, wasserhelle, durchsichtige Nadeln, die an der Luft unter Zersetzung schnell trübe werden, in Wasser leicht, und in Alkohol weniger löslich sind. Die wässrige Lösung zeigte alkalische Reaction.

Zur Ermittlung des Gehaltes an As_2O_3 wurde in die mit Salzsäure stark angesäuerte wässrige Lösung in der Kälte längere Zeit H_2S eingeleitet. Nach beendigter Fällung wurde der Ueberschuss von H_2S durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Kaliumgehaltes wurde die Verbindung wiederholt mit Salzsäure eingedampft und das erhaltene Chlorkalium gewogen.

Obwohl das Salz auch nach längerem Trocknen im Wasserstoff-Exsiccator keine Gewichtsabnahme gezeigt hatte, erschien es doch wünschenswerth, über einen möglichen Wassergehalt sicher aufgeklärt zu sein, sowie auch zur Analyse bei 100° getrocknete Substanz verwenden zu können. Da ein Trocknen auf gewöhnlichem Wege nicht ausführbar war, — es trat

8 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

dabei fast vollständige Zersetzung ein — so musste zum Erhitzen der Substanz auf 100° im Wasserstoffstrome geschritten werden.

	Berechnet für	Gefunden:		
	K_3AsO_3 :	1.	2.	3.
$3K_2O$	58,794	60,77	59,02	58,97 %
As_2O_3	41,206	40,66	40,39	40,68 „
	100,000	101,43	99,41	99,65 %.

2. Kaliummetaarsenit, $KAsO_2$.

Pasteur¹⁾ erhielt das Salz durch mehrstündiges Kochen einer Lösung von $K_2As_2O_7 + 2H_2O$ mit Kaliumcarbonat. Nach seinen Angaben entweicht dabei Kohlensäure und es bleibt ein nur wenig in Alkohol lösliches Salz, das nach wiederholter Behandlung mit Alkohol als syrupartige Masse erscheint und obige Zusammensetzung besitzt, zurück. Filhol²⁾ vermochte die beschriebene Verbindung nicht rein darzustellen.

Die vom Verfasser genau nach Pasteur's Angaben vorgenommene Prüfung lieferte zwar auch die beschriebene syrupartige Masse, die Zusammensetzung derselben entsprach bezüglich des Gehaltes an arseniger Säure aber nur sehr annähernd der von Pasteur aufgestellten Formel und ist besonders hervorzuheben, dass die syrupartige Masse stets einen deutlich nachweisbaren Gehalt an Kohlensäure und Wasser zeigte. Nach mehrtägigem Trocknen neben Schwefelsäure war eine Gewichtsverminderung genau zu constatiren. Ein Versuch, die Substanz bei 100° im Wasserstoffstrom zu trocknen, misslang, da schon unter jener Temperatur eine Zersetzung eintrat.

3. Kaliumpyroarsenit, $K_3As_2O_5 + 6H_2O$.

Die Verbindung $K_4As_2O_5$ entsteht nach Pasteur, a. a. O., wenn man das Pasteur'sche saure Salz $K_2As_4O_7 + 2H_2O$ mit einem Ueberschuss von Kalilauge behandelt und mit Alkohol fällt. Mit $AgNO_3$ lieferte das Salz einen Niederschlag von der Zusammensetzung $Ag_4As_2O_5$. — Nach den Angaben von Pasteur konnte Verfasser zu einem einheitlich zusammen-

¹⁾ Journ. de Pharm. 13, 397; Ann. Chem. 68, 369.

²⁾ Journ. de Pharm. 13, 331 u. 401.

gesetzten Salze nicht gelangen. Nur durch Wechselersetzung des von Stein dargestellten Baryumpyroarsenites $Ba_2As_2O_5 + 4H_2O$ mit K_2SO_4 wurde ein Salz von der Zusammensetzung $K_4As_2O_5 + 6H_2O$ erhalten.

Weisser, amorpher, in Wasser leicht löslicher, in Alkohol weniger löslicher Niederschlag, der lufttrocken 6 Mol. Wasser enthält; wird durch CO_2 leicht zerlegt.

	Berechnet für $K_4As_2O_5 + 6H_2O$:	Gefunden:	
		1.	2.
$2K_2O$	38,10	37,95	38,77 %
As_2O_3	40,06	39,57	39,64 „
$6H_2O$	21,84	22,53	21,07 „
	100,00	100,05	99,48 %.

Die Bestimmung des Wassergehaltes war der unter 100° eintretenden Versetzung wegen nicht mit voller Schärfe ausführbar.

4. $K_2As_4O_7 + 2H_2O$.

Behandelt man überschüssige arsenige Säure mit KOH, so erhält man eine ölartige Flüssigkeit, die nicht krystallisiert und mit $AgNO_3$ einen gelben Niederschlag liefert. Vermischt man jene ölartige Flüssigkeit mit Alkohol, so trübt sie sich und scheidet nach einigen Tagen Krystalle aus.

Rechtwinklige gerade Prismen. Pasteur a. a. O.

Der Verfasser konnte die von Pasteur gemachten Angaben durchaus bestätigen; er erhielt die beschriebenen Krystalle wohl ausgebildet und in ziemlicher Grösse.

Pasteur giebt an, dass bei 100° 1 Mol. H_2O entweicht. Verfasser konnte beobachten, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur neben H_2SO_4 eine Verminderung des Wassergehaltes eintrat.¹⁾

5. $K_2As_6O_{11} + 3H_2O$.

Ein Salz dieser Zusammensetzung beschreibt Bloxam a. a. O. Kocht man arsenige Säure mit einer Lösung überschüssigen Kaliumcarbonates, so treibt je 1 Mol. As_2O_3 nur aus $\frac{3}{4}$ Mol. des Carbonates die CO_2 aus; die concentrirte Lösung giebt zuerst Krystalle von $K_2As_4O_7 + 2H_2O$, darnach bei 100° eingetrocknet, eine krystallinische Masse von der

¹⁾ Bloxam, Journ. Chem. Soc. 15, 231; dies. Journ. 87, 114.

10 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

Zusammensetzung $K_3As_6O_{11} + 3H_2O$, welche bei fortgesetztem Trocknen kein Wasser mehr verliert und in stärkerer Hitze zu einer glasigen Masse schmilzt.

Der Verfasser konnte in beschriebener Weise kein Salz erhalten, das der von Bloxam angegebenen Zusammensetzung entsprach. Die beim stärkeren Erhitzen erhaltene Schmelze bestand zum grössten Theil aus arsensaurem Kalium, ausserdem war beim Erhitzen ein deutlicher Geruch nach Arsenwasserstoff wahrnehmbar. Wie Bloxam zu der aufgestellten Formel gelangte, ist dem Verfasser nicht recht verständlich, um so weniger, da Bloxam ja auch die über 100° eintretende Zersetzung unter Entwicklung von Arsenwasserstoff beobachtet hatte.

Arsenigsaurer Natrium.

1. Natriumorthoarsenit, Na_3AsO_3 (?).

Die Darstellung wurde, wie beim Kaliumsalze beschrieben, versucht und auch eine entsprechende syrupartige, bernstein-gelbgefärbte Masse erhalten; es gelang jedoch nicht, dieselbe selbst bei Anwendung von hohen Kältegraden zum Krystallisiren zu bringen. Beim Eindampfen (bei 100°) im Wasserstoffstrom wurde ein amorphes, weisses Pulver, dessen Zusammensetzung annähernd der obigen Formel entsprach, erhalten.

In Wasser sehr leicht löslich; die Lösung zeigte alkalische Reaction und lieferte mit neutralem $AgNO_3$ einen grüngelben Niederschlag, der die Zusammensetzung Ag_3AsO_3 zeigte.

Natriummetaarsenit, $NaAsO_2$ (?).

Nach Pasteur a. a. O. zeigen die Salze des Natriums mit arseniger Säure „ganz dieselben Verhältnisse“, wie die Kalisalze; nur ist das saure Salz nicht krystallisirbar zu erhalten. — Der Verfasser erhielt bei Einwirkung von arseniger Säure auf Natronlauge und darauf folgendem Ueberschichten mit Alkohol eine gelblich gefärbte, syrupartige Flüssigkeit, die nach Behandeln mit Kaliumcarbonat in ihrem Aussehen nichts geändert hatte. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade wurde ein weisses Pulver erhalten; die mikroskopische Prüfung

desselben zeigte, dass die arsenige Säure theils in amorphen Massen, theils als Octaëder ausgeschieden war, ebenso bewiesen die Analysen, dass ein einheitlich zusammengesetztes Salz in der von Pasteur beim Kalium beschriebenen Weise nicht erhalten werden kann.

Bloxam¹⁾ schreibt: „Kohlensaures Natron wirkt auf überschüssige arsenige Säure in kochendem Wasser, ebenso wie das Kalicarbonat, aber man kann das entstandene Natronsalz nicht in Krystallen erhalten. Bei 100° zur Trockene verdampft, besteht es aus NaAsO_2 . Dasselbe gilt von der Lösung, die 2 At. Natrium auf 3 At. arsenige Säure enthält. Syrupdick ist dieselbe schwärzlich, wird beim Verdünnen aber wieder farblos, eingetrocknet besteht sie bei 100° aus $\text{Na}_4\text{As}_6\text{O}_{11}$, und bildet eine graue, verwirrt krystallinische Masse, die ein wenig Arsensäure (!) enthielt“ (dies. Journ. 68, 116).“ Dass die Bloxam'schen Angaben erst recht keinen Aufschluss über die Existenz des Natriummetaarsenites gaben, dürfte wohl ohne Weiteres aus der oben citirten Stelle seiner Abhandlung hervorgehen.

Natriumpyroarsenit, $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_5$ (?).

Die Pasteur'sche Darstellungsmethode erwies sich auch hier zur Darstellung eines einheitlich zusammengesetzten Salzes als nicht genügend; mit Hülfe des Mikroskopes konnte Verfasser deutlich nachweisen, dass von einer einheitlichen Substanz nicht gesprochen werden kann. Bloxam behandelt die Frage der Existenz weiterer Natriumsalze allgemein, er sagt: „Auf kohlen saure Alkalien wirkt arsenige Säure in dunkler Rothgluth (!) in gleicher Weise, wie in wässriger Lösung, indem die beiden Salze $\text{R}_2\text{OAs}_2\text{O}_6$ und $\text{R}_2\text{OAs}_2\text{O}_3$ entstehen, ersteres bei Ueberschuss der Säure, letzteres bei Ueberschuss des Carbonates.“

Zu dieser interessanten Auseinandersetzung bemerkt die Redaction des Journals: „Es ist nicht ersichtlich, wie Bloxam den Ueberschuss der arsenigen Säure ermittelt, denn er hat das Gemisch nach vorläufiger Lösung in Wasser eingedampft, über freiem Feuer vorsichtig (ohne Verflüchtigung von As_2O_3 ?)

¹⁾ Chem. Soc. 15, 281.

12 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und dann den Betrag des Alkalis von dem in Arbeit genommenen Alkalicarbonat vom Totalgewicht des Rückstandes abgezogen.“

Aus den vorstehenden Ermittlungen des Verfassers dürfte sich ergeben, dass die Existenz keines einzigen Natriumsalzes auch nur mit einiger Sicherheit bewiesen werden konnte.

Arsenigsaurer Ammonium.

Ammoniumorthoarsenit, $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3$ (?).

Die Herstellung dieser Verbindung wurde, dem Kaliumsalz entsprechend, nur unter Anwendung von alkoholischem Ammoniak versucht. Die erhaltene dickflüssige, hellgelb gefärbte Masse konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden, ebensowenig gelang ein Trocknen bei 40° im Wasserstoffstrom, schon bei dieser Temperatur entwich Ammoniak, während schliesslich nur As_2O_3 zurückblieb. Die wässrige, alkalisch reagirende Lösung der erwähnten dickflüssigen Masse lieferte mit AgNO_3 und darauffolgendem Neutralisiren mit Essigsäure einen Niederschlag von der Zusammensetzung Ag_3AsO_3 .

Ammoniummetaarsenit, NH_4AsO_2 (?).

Luyne¹⁾ macht die Angabe, dass obige Verbindung erhalten wird, wenn man arsenige Säure bei 70° bis 80° in Ammoniakflüssigkeit löst. Beim Erkalten scheiden sich nadel förmige Krystalle von der obigen Zusammensetzung aus. — Der Verfasser erhielt in der angegebenen Weise zwar die beschriebenen Krystalle, dieselben zeigten aber nicht die von Luyne angegebene Zusammensetzung, sondern sie bestanden aus reiner arseniger Säure; Arsentrioxyd krystallisirt bekanntlich bei langsamem Abkühlen in rhombischen Prismen. Das vom Verfasser erhaltene Resultat erscheint aber noch viel weniger auffallend, wenn man nach der Carius'schen Interpolationsformel²⁾ die Absorption von Ammoniak in Wasser bei 80° berechnet.

$$a = 1049,624 - 29,496 t + 0,676374 t^2 - 0,009562 t^3.$$

Bei Einsetzung von $t = 80$ gelangt man zu einem negativen Resultat.

¹⁾ Dies. Journ. 72, 180.

²⁾ Ann. Chem. 99, 129.

Ob Pasteur's arsenigsaures Ammoniak die meta-Verbindung gewesen, konnte Verfasser aus den gemachten Angaben nicht ersehen. Pasteur erhielt beim Uebergiessen von arseniger Säure mit Ammoniak unter Temperaturerhöhung eine fest an dem Gefäss sitzende harte Masse, welche unter dem Mikroskope betrachtet, aus schiefen Prismen bestand. — Verfasser erhielt aus Lösungen von arseniger Säure in Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystalle, beim Abdampfen aber stets reine arsenige Säure.

Ammoniumpyroarsenit $(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{O}_6$.

Stein¹⁾ übergoss pulverförmige arsenige Säure mit wässrigem Ammoniak. Dabei bildete sich als zäher krystallinischer Bodensatz eine saure Verbindung und darüber eine Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Alkohol wurden aus der Flüssigkeit kleine Krystalle, die an der Luft schnell den Ammoniakgehalt verloren, erhalten. Die Krystalle entsprechen nach Stein der obigen Zusammensetzung:

	Nach obiger Formel berechnet:	Von Stein gefunden:
As_2O_3	65,56	65,15 %
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	34,44	34,85 „
	100,00	100,00 %

Der Verfasser konnte die beschriebenen Krystalle nicht erhalten, wie das sich auch aus dem beim Ammoniumorthoarsenit Gesagten ergibt.

Fischer²⁾ beschreibt ein saures Ammoniumarsenit. Da selbiges als in rhombischen Säulen krystallisirend beschrieben wird, so handelt es sich wohl auch hier wieder offenbar nur um aus Ammoniakflüssigkeit ausgeschiedenes Arsenitrioxyd. Ebenso verhält es sich vermuthlich mit den Angaben von Lasonne.³⁾

Arsenigsaures Calcium.

1. Calciumorthoarsenit, $\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_6$.

Wird nach Kühn durch Fällen von Kalkwasser mit siedender, wässriger Lösung von arseniger Säure erhalten.⁴⁾ Der

¹⁾ Ann. Chem. **74**, 218.

²⁾ Kastn. Arch. **11**, 236.

³⁾ Crell chem. J. **5**, 80.

⁴⁾ Arch. Pharm. [2] **68**, 267. Auszug. Pharm. Centr. 1852, 655.

14 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

Verfasser erhielt das Salz auf dem angegebenen Wege vollkommen rein und obiger Zusammensetzung entsprechend. Die gleiche Verbindung wurde aber auch bei Anwendung einer kalten Lösung von arseniger Säure in Wasser und einem Ueberschuss von Kalkwasser erhalten, ebenso bei der Wechselzersetzung einer ziemlich verdünnten Chlorcalciumlösung (0,5:50) mit einer wässrigen Lösung von K_3AsO_3 .

Bei 100° getrocknet, ein weisses amorphes Pulver, das in Wasser ziemlich schwer, in verdünnten Säuren dagegen leicht löslich ist; zerfällt bei Rothgluth unter Abscheidungen von As.

Die Verbindung wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, das Arsen als As_2S_3 und Ca als CaO bestimmt.

	Berechnet für $Ca_3As_2O_6$:	Gefunden:
CaO	45,88	45,75 %
As_2O_3	54,12	53,93 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,68 %

2. Calciummetaarsenit, $Ca(AsO_2)_2$.

Man fällt eine Chlorcalciumlösung in der Wärme mit arsenigsaurem Ammonium und fügt etwas Ammoniak hinzu. Der Verfasser erhielt die Verbindung durch Fällen einer ca. 100° warmen Chlorcalciumlösung mit einer Lösung von As_2O_3 in Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) und Auswaschen mit NH_3 -haltigem Wasser.

Weisser, amorpher Niederschlag, der aus der Luft CO_2 aufnimmt und beim Glühen im Glasrohre einen Arsenspiegel liefert. Der bei 100° getrocknete Niederschlag besass die Zusammensetzung $Ca(AsO_2)_2$.

	Berechnet für $Ca(AsO_2)_2$:	Gefunden:	
		Verfasser:	Simon:
CaO	22,04	22,02	21,47 %
As_2O_3	77,96	77,73	78,53 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,75	<hr/> 100,00 %

3. Calciumpyroarsenit, $Ca_2As_2O_5$.

Simon¹⁾ beschreibt ein Salz $Ca_2As_2O_5 + H_2O$ und giebt dafür die folgende Darstellungsweise: „Frischbereitetes Kalkwasser wurde in Flaschen gefüllt, sodann in Wasser gelöste

¹⁾ Pogg. Ann. 40, 417—435; 423 ff.

arsenige Säure, soviel, dass der Berechnung nach hinreichend Kalkwasser im Ueberschuss vorhanden war, zugegossen, die Flaschen bis an den Rand des Halses mit Kalkwasser vollgefüllt, verstopft und einige Tage zur vollkommenen Ablagerung des arsenigsauren Kalkes hingestellt, darauf das Wasser mit einem Heber abgehoben, die Flaschen mit destillirtem Wasser vollgefüllt, geschüttelt, verkorkt, wieder hingestellt; nach gehöriger Ablagerung des arsenigsauren Kalkes das Wasser wieder abgehebert, noch einmal ebenso mit destillirtem Wasser gewaschen, der abgelagerte Kalk schnell auf ein Filter gebracht, noch etwas mit destillirtem Wasser ausgesüsst (bei zu vielem Auswaschen hat man bedeutende Verluste, da sich arsenigsaurer Kalk und wie es scheint, noch mehr der arsensaure Kalk nicht unbedeutend in Wasser lösen), noch feucht vom Filter abgenommen und getrocknet. Der noch feuchte arsenigsaure Kalk löste sich stets ohne Brausen in Säuren, aber sobald er trocken war, geschah die Lösung trotz aller Vorsicht mit einigem Brausen“.

Obwohl der Verfasser all die eben beschriebenen Vorschriften befolgte, erhielt er stets einen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome bei 105° die Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$ zeigte. Offenbar konnte auch das von Simon analysirte an der Luft getrocknete Salz gar nicht mehr unzersetzt sein, macht derselbe doch selber die Bemerkung: „aber sobald er trocken war, geschah die Lösung trotz aller Vorsicht mit einigem Brausen“. Das von Simon gefundene Wasser ist entweder adhärirendes oder später aufgenommenes hygroskopisches Wasser gewesen, seine Analyse giebt $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O mehr an, als der Formel $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht, Gmelin-Kraut erledigt diesen Umstand schon in der 5. Auflage seines Lehrbuches, S. 715, mit der Bemerkung: „Doch konnte dem lufttrockenen Salze noch hygroskopisches Wasser anhängen.“

Nach Stein a. a. O. fällt beim Vermischen von überschüssigem Kalkwasser mit einer Lösung von arseniger Säure in Wasser die Verbindung $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$ aus; wie aus dem oben Gesagten erhellt, konnte der Verfasser diese Angabe durchaus bestätigen.

16 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$:	Verfasser:	Simon:
CaO	36,113	36,34	37,7 %
As_2O_3	63,887	63,41	62,3 „
	<hr/> 100,000	<hr/> 99,75	<hr/> 100,0 %.

Stein¹⁾ und Wach²⁾ beschreiben noch ein weiteres Salz von der Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{As}_4\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$, das entstehen soll, wenn man die Verbindung $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$ mit weniger arseniger Säure behandelt, als zu seiner Lösung erforderlich. Der Verfasser erhielt wohl beim Eindampfen dieser Lösung einen weissen Niederschlag, der mehr arsenige Säure, als der Formel $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$ entsprach, enthielt, ein einheitlich zusammengesetztes Salz vermochte er aber nicht darzustellen. Bei der mikroskopischen Prüfung der erhaltenen Rückstände konnte in Octaëdern ausgeschiedene arsenige Säure beobachtet werden

Arsenigsaures Strontium.

1. Strontiumorthoarsenit, $\text{Sr}_3\text{As}_2\text{O}_8$ (?).

Wird beim Behandeln von Strontiumchloridlösung mit Kaliumorthoarsenit in der Kälte erhalten und bildet einen weissen, flockigen Niederschlag. Ein einheitlich zusammengesetztes Salz wurde jedoch nicht erhalten, da der Niederschlag stets einen wechselnden, etwas höheren Strontiumgehalt, als obiger Formel entsprach, zeigte.

2. Strontiummetaarsenit, $\text{Sr}(\text{AsO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Die von Stein a. a. O. beschriebene, der Baryumverbindung analoge konnte der Verfasser nicht erhalten.

3. Strontiumpyroarsenit, $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Zu einer Lösung von Strontiumchlorid in Alkohol fügt man wässrige arsenige Säure und wäscht den meist erst nach einiger Zeit entstehenden Niederschlag mit Alkohol aus; Zusatz von Ammoniak erleichtert zwar sein Entstehen, das so erhaltene Salz besitzt aber keine constante Zusammensetzung.

¹⁾ Ann. Chem. 74, 218.

²⁾ Schweig. 59, 272.

Weisser, flockiger Niederschlag, der in Wasser und Säuren leicht löslich ist und bei 100° getrocknet die oben angegebene Zusammensetzung besitzt.

Arsenigsaures Baryum.

Baryumorthoarsenit, $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}_6$.

Entsteht beim Vermischen der Lösungen von Kaliumorthoarsenit und Chlorbaryum. Der erhaltene Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nur auf diese Weise gelang es, das obige Salz rein zu erhalten, nicht bei Zusatz von Barytwasser zu einer wässrigen Lösung von As_2O_3 .

Weisses, amorphes Pulver, das etwas in kaltem, leichter in warmem H_2O und in verdünnten Säuren löslich ist; liefert mit Kaliumsulfatlösung: BaSO_4 und K_3AsO_3 .

Substanz bei 100° im H-Strome getrocknet.

	Berechnet auf $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}_6$:	Gefunden:
BaO	69,87	69,63 %
As_2O_3	30,13	29,89 „
	100,00	99,52 %

Bloxam¹⁾ äussert die Ansicht, dass es sehr schwer sei, ein reines Barytsalz zu erhalten. Denn wenn eine Lösung von arseniger Säure in Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt wird, so enthält der gallertartige Niederschlag ausser 1 Mol. BaO, 0,87 Mol. As_2O_3 und 1,93 Mol. H_2O noch Baryumcarbonat. Fällt man aber $\text{Na}_2\ddot{\text{A}}\text{S}_3 = \text{Na}_4\text{As}_6\text{O}_{11}$ (?) mit 2 Mol. BaCl_2 , so erhält man einen Niederschlag (1 Mol. BaO; 1,21 Mol. As_2O_3 ; 1,96 Mol. H_2O), der wahrscheinlich (!) beigemengte arsenige Säure enthält. Das Mittel aus beiden mache es wahrscheinlich, dass das bei 100° getrocknete Salz aus $\text{BaH}_4(\text{AsO}_3)_2$ besteht. Da diese aus dem Jahre 1862 rührende Mittheilung in die Lehrbücher übergegangen ist (vgl. z. B. Graham-Otto, 5. Aufl., S. 675 u. a.), so möchte Verfasser an dieser Stelle bemerken, dass es ihm auf keine Weise gelungen ist, ein Salz, das auch nur annähernd die Zusammensetzung $\text{BaH}_4(\text{AsO}_3)_2$ besass, zu erhalten.

Chem. Soc. 15, 281; dies. Journ. 87, 114.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 51.

Baryummetaarsenit, $\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2$.

Wird nach Filhol¹⁾ durch Behandeln einer Chlorbaryumlösung mit Kaliummetaarsenit erhalten; dabei bildet sich nicht sofort ein Niederschlag, sondern erst nach einigen Stunden scheidet sich eine gallertartige Masse aus. — Da dem Verfasser die Reindarstellung des Kaliummetaarsenites nicht gelungen, so wurde die Darstellung in ähnlicher Weise versucht, wie sie von Simon a. a. O. für das entsprechende Calciumsalz angegeben war. Eine Chlorbaryumlösung wird in der Wärme mit einer Lösung von arseniger Säure in Ammoniak, die bis zur eben beginnenden Ausscheidung von As_2O_3 mit Essigsäure versetzt worden war, so dass sie nur noch ganz schwach alkalische Reaction zeigte, behandelt. Der erhaltene und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag zeigte nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2$.

Weisses, in Wasser wenig lösliches Pulver.

	Berechnet für $\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2$:	Gefunden:
BaO	43,60	43,55 %
As_2O_3	56,40	56,27 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,82 %.

Baryumpyroarsenit, $\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$.

James Stein²⁾ beschreibt die Herstellung dieser Verbindung folgendermaassen: „Setzt man zu der Lösung von arseniger Säure in Wasser Barytwasser, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so fällt arsenigsaures Baryum als weisse, flockige Masse aus.“

Der Verfasser erhielt in der beschriebenen Weise die Verbindung rein, nur enthielt das Salz lufttrocken nicht 4, sondern 8 Mol. Wasser, bei 100° zeigt die Verbindung den von Stein beschriebenen Wassergehalt.

Analyse. Substanz bei 100° getrocknet.

	Berechnet für $\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
BaO	56,67	56,52 %
As_2O_3	36,66	36,24 „
H_2O	6,67	6,47 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,23 %.

¹⁾ J. Pharm. Chim. 13, 397; Ann. Chem. 68, 310.

²⁾ Ann. Chem. 74, 220.

Arsenigsaurer Magnesium.

Magnesiumorthoarsenit, $Mg_3As_2O_6$.

Man löst Chlormagnesium in 50proc. Alkohol und fügt einige durch wenige Tropfen Essigsäure absolut neutral gemachte Lösung von orthoarsenigsaurer Kalium hinzu; wendet man nur eine Lösung von K_3AsO_3 in Wasser, ohne dieselbe vorher neutral gemacht zu haben, an, so enthält der Niederschlag stets wechselnde Mengen von $Mg(OH)_2$.

Schneeweisser, in Wasser und verdünnten Säuren sehr leicht löslicher Niederschlag, der, bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet, kein Wasser verlor.

Die arsenige Säure wurde, wie bereits beim Kaliumsalz beschrieben, als As_2S_3 und Magnesium als pyrophosphorsaures Magnesium bestimmt.

	Berechnet für $Mg_3As_2O_6$:	Gefunden:
MgO	37,72	37,57 %
As ₂ O	62,28	62,10 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,67 % .

J. Stein¹⁾ beschreibt die Darstellung des obigen Salzes in folgender Weise: „Vermischt man Lösungen von Magnesiumsulfat und arsenigsaurer Ammonium, so entsteht erst nach mehreren Tagen ein geringer Niederschlag. Ist freies Ammoniak vorhanden, so bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag, welchen ich dadurch frei von beigemengter Magnesia erhalten habe, dass ich die Magnesialösung zuerst mit soviel Chlormagnesium versetzte, dass in ihr durch Ammoniak keine Fällung mehr entstand, worauf ich arsenigsaurer Ammoniak und Ammoniak zufügte, den Niederschlag auswusch und über Schwefelsäure trocknete. Ein allzu grosser Zusatz von Salmiak ist zu vermeiden, weil die arsenigsaurer Magnesia darin auflöslich ist. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält das Salz kein Wasser mehr und auf 1 Aeq. arsenige Säure 3 Aeq. Magnesia. Die Analyse desselben geschah einfach in der Weise, dass das Salz in Königswasser gekocht und durch Ammoniak als arsensaures Magnesia-Ammoniak gefällt wurde. Es blieb hierbei Magnesia in Lösung, welche durch Zusatz von phosphorsaurem Natron gefällt werden kann.“

¹⁾ Ann. Chem. 74, 221.

20 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

	Berechnet:	Gefunden (Stein):
3MgO	37,7	37,9 %
As ₂ O ₃	62,3	62,1 „
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0 %.

Der Verfasser konnte auf dem beschriebenen Wege und unter Anwendung von Ammoniumarsenit — erhalten durch Lösen von arseniger Säure in Ammoniak — ein reines Salz nicht erhalten, der Niederschlag enthielt stets wechselnde Mengen von Mg(OH)₂. Daran änderte auch ein vorheriger Zusatz von Ammoniumchlorid nichts; da das Magnesiumorthoarsenit leicht in Chlorammonium löslich ist, so wurden hierdurch nur die Ausbeuten ganz ausserordentlich beeinträchtigt, eine Beseitigung des Magnesiumhydroxydes aber nicht erreicht; dem Verfasser erschien sogar die Löslichkeit des Magnesiumorthoarsenites in Chlorammonium grösser, als die des Magnesiumhydroxydes.

Bloxam¹⁾ beschreibt ein Salz von der Zusammensetzung Mg₂H₂As₂O₆ oder Mg₂As₂O₅ + H₂O, das er durch Fällen einer wässrigen Lösung von Magnesiumsulfat mit einer Lösung von arseniger Säure in Wasser nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak und Trocknen bei 205° erhielt. Der Verfasser konnte ein Salz von einheitlicher Zusammensetzung in der angegebenen Weise nicht erhalten; die erhaltenen Niederschläge zeigten, wie zu erwarten war, die mannigfachste Zusammensetzung. Wie überhaupt in ammoniakalischer Lösung ein einheitlich zusammengesetztes arsenigsaures Salz, bei dem Verhalten der Magnesiumsalze Ammoniak und Ammoniumchlorid gegenüber, entstehen soll, ist nicht ganz ersichtlich; offenbar ist die Zusammensetzung des schliesslich erhaltenen Niederschlages doch ganz von den zugesetzten Mengen von Ammoniak und Ammoniumchlorid, resp. von den dadurch gebildeten Mengen von Mg(OH)₂ abhängig.

Das von Bloxam gefundene 1 Mol. Wasser ist offenbar mit dem Gehalt von Mg(OH)₂ in Verbindung zu bringen.

Magnesiumpyroarsenit, Mg₂As₂O₅ + 4H₂O.

Bloxam beschreibt, dass ein Salz der obigen Zusammensetzung, aber ohne Wasser erhalten werde, wenn man den

¹⁾ Chem. Soc. 20, 281; dies. Journ. 87, 118.

beim Fällen einer Magnesiumsulfatlösung mit Ammoniak und arseniger Säure erhaltenen Niederschlag auf höhere Temperatur, jedenfalls über 205° erhitze. Der Verfasser konnte dieses Verhalten nicht beobachten; schon weit unter 200° trat eine vollständige Zersetzung, die an der Bildung eines Arsen- spiegels ersichtlich war, ein.

Der Verfasser erhielt ein Salz der obigen Formel bei der Einwirkung berechneter Mengen Baryumpyroarsenit auf Magnesiumsulfat in wässriger Lösung. Das Baryumsulfat wurde abfiltrirt und durch Verdunsten des mit absolutem Alkohol versetzten Filtrates neben Schwefelsäure ein Salz, das luft-trocken die obige Zusammensetzung zeigte, erhalten.

Weisses, körniges, hygroskopisches, amorphes Pulver, das in Wasser und Säuren leicht löslich ist und sich schon bei mässigem Erwärmen zu schwärzen beginnt.

	Berechnet für $Mg_2As_2O_5 + 4H_2O$:	Gefunden:
MgO	22,85	22,47 %
As ₂ O ₅	56,59	56,45 „
4H ₂ O	20,56	20,61 „
	100,00	99,53 %.

Arsenigsaures Zink.

Zinkorthoarsenit, $Zn_3As_2O_6$.

Eine mit Ammoniak und viel Chlorammonium vermischte und vom Niederschlag abfiltrirte Lösung von $ZnSO_4$ giebt mit wässriger, gesättigter arseniger Säure einen voluminösen Niederschlag A, der bald krystallinisch wird und aus Kugelaggregaten von Nadeln besteht. Bei 100° wird er zu einem perlglänzenden Pulver. Das Filtrat davon, theilweise mit H_2SO_4 neutralisirt, liefert einen ganz ähnlichen Niederschlag B, und das Filtrat davon, ebenso behandelt, giebt ein Salz mit Ueberschuss von arseniger Säure.

Die Analyse geschah, wie bei den alkalischen Salzen, durch Fällen der arsenigen Säure mit H_2S und des Zinkes durch Na_2CO_3 .

	Berechnet:	Gefunden:	
		A. (Bloxam):	B. (Bloxam):
ZnO	55,23	55,29	54,74 %
As ₂ O	44,77	44,55	44,99 „
	100,00	99,84	99,73 %.

Bloxam, dies. Journ. 87 (1862), 118; Chem. Soc. 15, 281.

22 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

Der Verfasser erhielt in der angegebenen Weise das von Bloxam beschriebenen Salz A; beim Neutralisiren des Filtrates von A wurde aber kein einheitlich zusammengesetztes Salz, wie von Bloxam angegeben, erhalten. Durch Behandeln einer Lösung von Chlorzink in 50 proc. Alkohol mit K_3AsO_3 wurde die Verbindung $Zn_3As_2O_6$ ebenfalls rein erhalten.

Anfangs weisser, voluminöser Niederschlag, der krystallinisch wird und unter dem Mikroskope kleine Nadelchen zeigt.

Arsenigsaurer Cadmium.

Cadmiumorthoarsenit, $Cd_3As_2O_6$.

Ensteht durch Fällen einer Lösung von Cadmiumchlorid in 50 proc. Alkohol mit einer durch einige Tropfen Essigsäure nahezu neutral gemachten wässrigen Lösung von K_3AsO_3 . Beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Cadmiumsulfat mit einer nicht vorher neutral gemachten Lösung von K_3AsO_3 wurde zwar auch ein weisser Niederschlag erhalten, der aber stets mehr Cadmium enthielt, als der obigen Formel entsprach. — Weisser Niederschlag, der in Wasser etwas, in Ammoniak und verdünnten Säuren leicht löslich ist und bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet die Zusammensetzung $Cd_3As_2O_6$ besitzt.

Analyse. 1 Theil Cadmiumarsenit wurde mit 3 Theilen S und 3 Theilen Natriumcarbonat gemengt in einem gut verschlossenen Porzellantiegel so lange erhitzt, bis die Masse geschmolzen und der überschüssige Schwefel verdampft war. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser behandelt und das entstandene Natriumsulfarsenit $NaAsS_2$ in Lösung gebracht; CdS bleibt ungelöst und wird abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und Kohlensäure zur Vertreibung von H_2S eingeleitet; die Bestimmung des abgeschiedenen Arsensulfürs erfolgte in üblicher Weise. Die Ermittlung des Cadmiumgehaltes geschah als CdS .

	Berechnet für $Cd_3As_2O_6$:	Gefunden:
CdO	65,96	65,79 %
As_2O_3	34,04	33,94 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,73 %.

Versuche, das entsprechende meta- und pyro-Salz darzustellen, blieben resultatlos.

Arsenigsaurer Quecksilber.

Merkuroorthoarsenit, Hg_3AsO_3 .

Simon¹⁾ giebt folgende Darstellungsweise an: „Bereitet man nach der gewöhnlichen Vorschrift arsenigsaurer Kali, durch Digeriren von arseniger Säure mit kaustischem Kali, so scheidet sich aus der klaren Flüssigkeit beim längeren Stehen immer noch etwas arsenige Säure ab. Endlich bleibt eine gelbliche Flüssigkeit zurück, welche eine salpetersaure Quecksilberoxydlösung weiss fällt, aber bald die Farbe in Grau und beim Erwärmen in Schwarz umändert, stark alkalisch reagirt und zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Wird sie in diesem Zustande in einem Glasrohre erhitzt, so bläht sie sich unter Abgeben von wenigem Wasser stark auf, fliesst zuletzt ruhig, aber erst bei einer bedeutenden Hitze, und giebt etwas arsenige Säure ab. Der geglühte Rückstand hat ein emailleartiges Aussehen, löst sich sehr schwer in Wasser, selbst unter Anwendung von Wärme, auf, und lässt wenig Arsensäure und arsenige Säure erkennen. Bereitet man sich ein arsenigsaurer Kali durch doppelte Wahlverwandtschaft aus arsenigsaurem Baryt und schwefelsaurem Kali, so dass die Verhältnisse genau berechnet sind, so erhält man dasselbe in fast allen Eigenschaften mit dem vorher erwähnten übereinstimmend; es reagirt alkalisch, trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, aber erschwärzt unter keiner Bedingung die salpetersaure Quecksilberoxydlösung und scheint daher eigentlich neutral zu sein, welche Eigenschaft wohl dem andern abgehen mag.“ — Dasselbe Salz soll sich nach Berzelius (vgl. dessen Lehrbuch) durch Erwärmen von Quecksilber mit wässriger Arsensäure bilden. —

Wie vorauszusehen, konnte der Verfasser weder nach der Simon'schen Vorschrift, noch nach der von Berzelius angegebenen zu einem einheitlich zusammengesetzten Salz gelangen. Was die Simon'schen Angaben bezüglich der Farbenänderung des arsenigsauren Quecksilberoxydes anbeht, so ist hervorzuheben, dass diese Bräunung, resp. Schwärzung nur in alkalischer Lösung eintritt, oder wenn mit einem K_2CO_3 -

¹⁾ Pogg. Ann. 40, 442.

24 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

haltigen Kaliumarsenit — das käufliche enthält z. B. meist grosse Mengen K_2CO_3 — gearbeitet wird.

Der Verfasser löste Quecksilberoxydulnitrat unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure in Wasser, fügte hierauf soviel absoluten Alkohol hinzu, dass eben eine Trübung eintrat, dann um die Lösung wieder klar zu machen, einige Tropfen Wasser; die Flüssigkeit zeigte schwach saure Reaction. Giebt man hierzu eine Lösung von arseniger Säure in 50proc. Alkohol, so bildet sich sofort ein dicker, weisser, mit einem Stich ins Gelbe gefärbter Niederschlag. Der Niederschlag enthielt, bei 100° getrocknet, kein Wasser, schwärzt sich beim Kochen mit Wasser nicht und ist darin ziemlich schwer löslich; in verdünnten Säuren leicht löslich, in diesen Lösungen erzeugt Salzsäure einen hellbraunen Niederschlag. Die Analyse zeigte, dass das Salz die Zusammensetzung Hg_3AsO_3 besass.

	Berechnet für Hg_3AsO_3 :	Gefunden:
Hg_2O	86,75	86,87 %
As_2O_3	13,25	13,01 „
	100,00	99,88 %.

Merkuriorthoarsenit, $Hg_3As_2O_6$ (?).

Das von Berzelius in seinem Lehrbuch ohne Angabe einer Formel erwähnte Salz wurde in ganz derselben Weise, wie bei der Oxydulverbindung angegeben, erhalten. Statt Quecksilberoxydulnitrat kam jedoch das Chlorid zur Verwendung. Dicker, weisser, flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt, in Wasser wenig, in Säuren leicht löslich ist. Die Analysenresultate bewiesen, dass das erhaltene Salz nicht ganz scharf der obigen Formel entsprach, der Gehalt an arseniger Säure war stets etwas zu hoch.

Beide Quecksilbersalze untersuchte Verfasser in der von H. Rose¹⁾ beschriebenen Weise. Man fällt aus der salzsauren Lösung das Quecksilber — bei der Oxydulverbindung nach vorheriger Oxydation — mittelst phosphoriger Säure als Chlorür und wiegt als solches. Im Filtrat wurde Arsen als Schwefelarsen in üblicher Weise gefällt.

	Berechnet für $Hg_3As_2O_6$:	Gefunden:	
	$Hg_3As_2O_6$:	1.	2.
HgO	76,60	75,24	75,30 %
As_2O_3	23,40	24,23	24,31 „
	100,00	99,47	99,61 %.

¹⁾ Pogg. Ann. 110, 536.

Arsenigsaures Kupferoxyd.

1. ortho-Verbindung, $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_6$ (?).

Bloxam¹⁾ beschreibt ein Salz, nahe der Zusammensetzung CuHAsO_3 , also ein saures ortho-arsenigsaures Kupferoxydul, das er durch Vermischen einer verdünnten Lösung von KHAs_2O_4 mit Kupfervitriol bis zur aufgehörenden Fällung und Trocknen bei 100° , gemengt mit arseniger Säure, erhielt. In welcher Weise die Trennung von der beigemengten arsenigen Säure vorgenommen wurde, darüber konnten Angaben nicht gefunden werden.

Der Verfasser verfolgte genau die von Bloxam angegebenen Vorschriften, eine einheitliche Verbindung erhielt er jedoch nicht; die in bei 100° getrockneter Substanz gefundenen Mengen arseniger Säure waren stets verschiedene und entsprachen weder der Formel CuHAsO_3 noch $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_6$.

Durch Digestion von Kupfercarbonat mit arseniger Säure und Wasser wurde, wie von Berzelius beschrieben, eine grünlich gefärbte Lösung und bei deren Eindampfen ein gelbgrünes, amorphes Pulver erhalten, das aber ebenfalls keine constante Zusammensetzung aufwies.

Die Darstellung wurde nun in folgender Weise versucht:

Kupferchlorid wurde in Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von K_3AsO_3 in 50procent. Alkohol gegeben, es entstand sofort ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag, der bei 100° getrocknet, annähernd die Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_6$ zeigte; es war nicht möglich, den Niederschlag durch Auswaschen vollständig von KCl zu befreien, selbst nach zehnmalem Auswaschen mit kaltem Wasser — warmes Wasser verursachte eine Farbenveränderung nach Braun, die offenbar mit einer Zersetzung zusammenhing — zeigten die letzten Waschwässer, mit Salpetersäure angesäuert, eine zwar geringe, aber doch deutlich wahrnehmbare Chlorreaction.

	Berechnet für $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_6$:	Gefunden:
CuO	54,57	53,63 %
As_2O_3	45,43	45,68 „
	100,00	99,31 %.

¹⁾ Dies. Journ. 87, 117.

Cuprimetaarsenit, $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Versetzt man eine alkoholische Kupferchloridlösung mit in 50procent. Alkohol gelöster arseniger Säure, so erhält man in schwach saurer Lösung einen schönen hellgrünen, amorphen Niederschlag, der nach dem Trocknen neben H_2SO_4 die Zusammensetzung $\text{CuH}_4\text{As}_2\text{O}_6$, resp. $\text{CuAs}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zeigte, bei 100° 1 Mol. H_2O , bei ca. 200° das zweite Molekül aber unter gleichzeitiger Bildung eines Sublimates von As_2O_3 verlor.

	Berechnet für $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
CuO	25,30	24,81 %
As ₂ O ₃	63,21	63,11 „
H ₂ O	11,49	11,75 „
	100,00	99,67 %.

Die Analyse erfolgt in der Weise, dass das arsenigsaure Kupfer mit 3 Theilen Natrium-Kaliumcarbonat und 1 Theil KNO_3 im Porzellantiegel geschmolzen und die erhaltene Schmelze wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde. Die Bestimmung des Arsens geschah als arsensaures Ammoniak-Magnesium, die Ermittlung des Kupfergehaltes auf elektrolytischem Wege.

Zu erwähnen ist noch, dass nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben, die Verbindung CuHAsO_3 , wenigstens nicht in nur einigermaßen reinem Zustande, erhalten wird, wenn man eine wässrige Lösung von arseniger Säure mit Kupferoxyd-Ammoniak, resp. mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak vermischt. Die vom Verfasser so erhaltenen Niederschläge zeigten im Verhältniss des $\text{Cu}:\text{As}_2\text{O}_3$ die mannigfachste Zusammensetzung, ganz besonders aber dann, wenn man zu einer Lösung von arseniger Säure in Ammoniak Kupfersulfat-, resp. Kupferchloridlösung zufügte.

Arsenigsaures Silber.

1. ortho-Verbindung, Ag_3AsO_3 .

Nach Kühn¹⁾ erhält man das Silberorthoarsenit, indem man eine Lösung von arseniger Säure in ammoniakalische Lösung von Silbernitrat eingiesst. Filhol²⁾ erhielt dasselbe Salz. Bloxam³⁾ stellte das Salz auf ganz ähnliche Weise dar.

¹⁾ Arch. Pharm. 2, 69, 267; JB. 1852, 378.

²⁾ Journ. Pharm. [3] 14, 331; JB. 1847/48, 424; Ann. Chem. 68, 311

³⁾ Chem. Soc. 15, 281; dies. Journ. 87, 117.

Wöhler¹⁾ löst zur Darstellung von Silberarsenit aus antimonhaltiger arseniger Säure letztere in Ammoniak, kocht bis zur Verreibung des meisten NH_3 und Ausscheidung von viel As_2O_3 , setzt der Lösung einen Ueberschuss von Silbernitrat zu und fällt das Filtrat von dem gelblich weissen, antimonhaltigen Niederschlag durch vorsichtigen Zusatz von NH_3 . Vergl. Gmelin-Kraut 3, 979.

Der Verfasser erhielt sowohl nach der Filhol'schen Vorschrift, wie auch nach der von Kühn und Bloxam das Salz rein mit den von den Darstellern beschriebenen Eigenschaften, die gleiche Verbindung entstand aber auch, wenn man eine neutrale oder ganz schwach saure Silberlösung mit einer Lösung von K_3AsO_3 , Na_3AsO_3 oder $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3$, (Näheres vergl. bei diesen Salzen) versetzt wurde.

Gelbgrüner Niederschlag, der dem Lichte ausgesetzt, allmählich einen dunkleren Ton annimmt. Im Wasser und stark verdünnten Säuren nur wenig löslich, in Ammoniak und Säuren leicht löslich, aus ersterer Lösung scheidet sich beim Erwärmen auf ca. 60° metallisches Silber aus. Kalilauge wirkt schon in der Kälte zersetzend, jedenfalls ist Silberarsenit nicht, wie von Reynoso²⁾ angegeben wird, in Kalilauge ohne Zersetzung löslich. Vergl. Wöhler a. a. O.

Durch Behandeln mit Salpetersäure wird die Verbindung in arsensaures Silber übergeführt. Beim Erhitzen auf 150° schwärzt sich das Salz unter Bildung von arsensaurem Silber, metallischem Silber und eines Sublimates von As_2O_3 .

Analyse. Das Salz wurde in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber durch Salzsäure als AgCl gefällt; Arsen wurde als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmt.

	Berechnet:		Gefunden:	
			Verfasser:	Bloxam:
Ag_2O	77,83		77,31	—
As_2O_3	22,17		22,25	22,19 %
	<hr/>	100,00	<hr/>	—
			99,56	

1. Pyroarsenigsaures Silber, $\text{Ag}_4\text{A}_2\text{O}_5$.

Pasteur³⁾ erhielt die Verbindung durch Vermischen einer Silberlösung mit einer Lösung von $\text{K}_3\text{As}_2\text{O}_5$ als gelben Nieder-

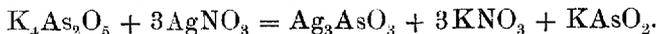
¹⁾ Ann. Chem. **101**, 363; JB. 1857, 257.

²⁾ Compt. rend. **31**, 68; JB. 1850, 317.

³⁾ Journ. Pharm. **13**, 397.

schlag. Das gleiche Salz soll sich nach Pasteur bilden, wenn man eine Silberlösung mit saurem arsenigsaurem Ammonium fällt. Vgl. auch Girard¹⁾.

Der Verfasser konnte diese Verbindung, entsprechend den Angaben von Bloxam, nicht erhalten. Beim Fällen einer neutralen Silberlösung mit $K_4As_2O_5$ wurde stets ein Niederschlag von der Zusammensetzung Ag_3AsO_3 erhalten. Vermuthlich verläuft die Abscheidung von Ag_3AsO_3 unter gleichzeitiger Bildung von $KAsO_2$:



2. $Ag_6As_4O_9$.

A. Girard²⁾ beschreibt ein Salz der obigen Zusammensetzung, das er durch Fällen einer Silbernitratlösung mit arsenigsaurem Kalium bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Ammoniumnitrat unter Ammoniakentwicklung erhielt. Die Verbindung bildet einen weissen Niederschlag, der sich am Licht und beim Erwärmen schwärzt, in Ammoniak und überschüssigem Kaliumarsenit löst, beim Erhitzen ein Sublimat von As_2O_3 liefert und einen rothen schmelzbaren Rückstand hinterlässt.

Der Verfasser konnte diese Angaben nicht bestätigen. Versetzt man eine mit einem Ueberschuss von Ammoniumnitrat versetzte Silbernitratlösung mit Kaliumarsenit, so erhält man keinen weissen, sondern einen deutlich hellgelbgefärbten Niederschlag, dessen Zusammensetzung als Ag_3AsO_3 gefunden wurde; eine Entwicklung von Ammoniak konnte ebenso wenig beobachtet werden.

Arsenigsaures Gold.

1. Auriorthoarsenit, $AuAsO_3 + H_2O$.

Versetzt man eine Lösung von Goldchlorid in 50proc. Alkohol vorsichtig mit einer Kaliumorthoarsenitlösung, so erhält man einen hellbraungelben Niederschlag, der sich schon bei 20° nach einiger Zeit, sofort bei gelindem Erwärmen unter

¹⁾ Compt. rend. 34, 918; JB. 1852, 379.

²⁾ Compt. rend. 34, 918; dies. Journ. 57, 45.

Abscheidung von Arsengold und Gold zersetzt, und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels, in Ammoniak, verdünnten Säuren und in Wasser sehr leicht löst.

Die Untersuchung bot zunächst dadurch Schwierigkeiten, dass es nicht gelang, die Substanz neben Schwefelsäure ohne Zersetzung zu trocknen, ein Erhitzen der Substanz auf 100° war, wie aus der oben beschriebenen, schon bei viel niedrigerer Temperatur beginnenden Zersetzung hervorgeht, ausgeschlossen. Lufttrocken zeigte das Salz die obige Zusammensetzung. Behufs Ermittlung des Goldgehaltes wurde die Substanz im offenen Porzellantiegel geglüht; es zeigte sich hierbei aber, dass das erhaltene Gold selbst nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen noch Arsen enthielt.

Ein weiterer Versuch, den Goldgehalt auf elektrolytischem Wege zu ermitteln, nachdem die arsenige Säure durch Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt war, misslang ebenfalls, da mit dem Golde gleichzeitig der grösste Theil des Arsens ausgeschieden wurde.

Die fein vertheilte Verbindung wurde nun in einer mit 2 Kugeln versehenen, mit dem abwärts gebogenen Theil in eine geeignete Vorlage mündenden Röhre in einem langsamen, trocknen Chlorstrom längere Zeit erhitzt. Vergl. Fresenius, quant. Analyse 1, 631. Das flüchtige Chlorarsen wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, Schwefelwasserstoff eingeleitet und in üblicher Weise als As_2S_3 bestimmt. Aus der Goldlösung wurde metallisches Au durch Versetzen mit einer klaren Auflösung von Ferrosulfat ausgeschieden und als solches gewogen.

	Berechnet für $AuAsO_3 + H_2O$:	Gefunden:
Au_2O_3	65,34	65,22 %
As_2O_3	29,34	29,06 „
H_2O	5,32	5,24 „
	100,00	99,52 %.

Arsenigsäures Thallium.

Thalloorthoarsenit, Tl_3AsO_3 .

Erhitzt man einige Krystalle von Thallosulfat mit Kalilauge bis zum Kochen, verdünnt mit Wasser und kocht wieder, bis vollständige Lösung eingetreten und fügt zu dieser Lösung eine Auflösung von As_2O_3 in Wasser, so entsteht ein gelbrother Niederschlag. — Nach dem Trocknen gepulvertem Kaliumbichromat ähnlich sehender amorpher Niederschlag. Besser erhält man dieselbe Verbindung und zwar in schönen gelbrothen Nadelchen, wenn man Thallosulfat mit Kaliumorthoarsenit kocht und tropfenweise Kalilauge zufügt. Beim Auflösen von Thalliumchlorür in Kalilauge und Zufügen von

Kaliumarsenit entsteht dieselbe Verbindung; in Wasser und Alkohol schwer, in verdünnten Säuren, besonders in H_2SO_4 leicht löslich.

Wenn in dem Handbuche für analytische Chemie von H. Rose, bearbeitet von Finkner, 6. Aufl. 2, 147 gesagt wird: Die Verbindungen des Thalliums und die Eigenschaften desselben sind noch zu wenig untersucht, um mit Sicherheit genaue Methoden angeben zu können, wie man dasselbe am besten quantitativ aus seinen Verbindungen ausscheidet und es von anderen Stoffen trennt“, so gilt dieser Ausspruch für die Trennung des Thalliums von Arsen, wie die folgenden zahlreichen Versuche zeigen, ganz besonders.

Zunächst wurde versucht, die Verbindung nach der von Rose 2, 932 vorgeschlagenen Methode zu analysiren.

Man leitet in eine hinreichend saure Lösung Schwefelwasserstoff, behandelt den Niederschlag der Schwefelmetalle einige Male abwechselnd mit HCl und Ammoniak. Es ist dann das Thallium in der sauren, und das Arsen in der alkalischen Lösung enthalten. Obwohl die eben beschriebene Behandlungsweise in ausgedehnter Weise (10 bis 12 Mal) in Anwendung gebracht wurde, gelang es nicht, eine von Arsen absolut freie Thalliumlösung zu erhalten. Die Thalliumlösung zeigte nach der Bettendorf'schen Methode stets eine starke und charakteristische Arsenreaction, eine scharfe quantitative Trennung wurde also nicht erzielt.

Die von Kulmann zur Bestimmung des Thalliums, allerdings nur für Verbindungen mit organischen Säuren angewandte Methode (Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 2, 211) lieferte ebenfalls für die Analyse des Thalliumarsenits kein brauchbares Resultat. Das Chlorthallium schied sich zwar leicht aus, es gelang aber nicht, dasselbe durch langes Waschen mit Alkohol vom spec. Gew. 0,8 von arseniger Säure zu befreien. — Carstanjen¹⁾ schlägt als sicherstes und in den meisten Fällen anwendbares Mittel die Wägung als Thallosulfat vor.

Der Versuch, Thalliumarsenit in der vorgeschlagenen Weise zu analysiren, lieferte in diesem Falle ebenfalls kein befriedigendes Resultat. Wie der Verfasser bei seinen Untersuchungen der Verbindung von Arsen-trioxyd mit Schwefeltrioxyd (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 283) gezeigt, ist die Verbindung von SO_3 und As_2O_3 , die sich auch hier bilden muss, erst bei sehr hoher Temperatur, bei der auch das Thalliumsulfat sich zu zersetzen beginnt, flüchtig. Eine Trennung des Thalliums von Arsen gelang in keiner Weise.

Wie J. W. Gunning²⁾ beobachtete, lässt sich Thallium von Arsen selbst in saurer Lösung durch H_2S deshalb nicht trennen, weil mit Schwefelarsen stets Schwefelthallium ausfällt. R. Röttger³⁾ machte ähnliche Beobachtungen. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch

¹⁾ Dies. Journ. [2] 8, 73.

²⁾ Chem. News 17, 138.

³⁾ Ann. Chem. 128, 289.

eine schwach salzsaure Lösung des Thalliumarsenits erhält man, wie Gunning angiebt, einen hellröthlichen Niederschlag, fügt man zu einer Lösung von Thalliumarsenit etwas Thallium-Kaliumchloridlösung und leitet nun Schwefelwasserstoff ein, so erhält man einen bräunlichrothen Niederschlag. Beide Niederschläge besaßen keine constante Zusammensetzung. Die Annahme von Gunning, dass von Thallium ausser dem schwarzen Sulfür noch ein anderes von derselben Zusammensetzung, aber von röthlicher Farbe existire, erscheint sehr wahrscheinlich, es wäre sonst jedenfalls kein Grund einzusehen, warum bei einem grossen Ueberschuss von Thallium in arsenigsaurer Lösung ein wesentlich anders gefärbter Niederschlag erhalten wird, als wenn Thallium und Arsen etwa in gleichen Mengen in der Lösung enthalten sind; eine auffallende Thatsache ist, dass in letzterem Falle nur ganz geringe Menge Schwefelthallium im Verhältniss zum Schwefelarsen ausgefällt wird und dass selbst ein sehr bedeutender Ueberschuss von arseniger Säure nicht alles Thallium zum Ausfällen bringen kann. Gunning versucht dies eigenthümliche Verhalten durch Annahme einer Molekularverbindung (Molekular compound) zu erklären. Eine genügende Erklärung ist dabei wohl aber kaum gegeben, da das Schwefelarsen nicht seiner Quantität entsprechend wirkt, sondern nur im Stande ist, die Bildung von verhältnissmässig recht geringen Mengen des hellgefärbten Thalliumsulfürs zu bewirken. —

Nummehr wurde versucht, die Schwefelverbindungen des Thalliums und Arsens durch Digestion mit Ammoniumcarbonat von einander zu trennen. Zu dem Zwecke wurden 0,8632 Grm. Tl_2SO_4 und 0,2765 Grm. As_2O_3 durch Ammoniak in Lösung gebracht, mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss versetzt, auf ca. 60° erwärmt, H_2S eingeleitet, nochmals erwärmt und der erhaltene Niederschlag abfiltrirt. Obwohl wiederholt mit Ammoniumcarbonat digerirt und ausgewaschen, deutete die hellbraungelbe Farbe des Niederschlages auf einen Gehalt von Schwefelarsen, der durch die qualitative Prüfung, wenn auch nur in verhältnissmässig geringen Mengen, nachgewiesen wurde.

Die von J. H. Long¹⁾ angegebene Methode erwies sich schliesslich als die einzige, die in diesem Falle zu einem brauchbaren Resultate führte. Die warme Thalliumarsenitlösung wurde mit einem geringen Ueberschuss von Jodkalium versetzt und das Thalliumjodür nach vollständigem Erkalten abfiltrirt, mit 50procent. Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 120° gewogen.

Die Bestimmung des Arsens erfolgte auf maassanalytischem Wege mit Jodlösung.

	Berechnet für Tl_3AsO_3 :	Gefunden:	
		1.	2.
Tl_2O	86,53	86,345	86,355 %
As_2O_3	13,47	12,925	13,309 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,270	<hr/> 99,664 %.

¹⁾ Journ. anal. chem. 2, 243; Zeitschr. analyt. Ch. 30, 343.

Arsenigsaures Zinn.

Ueber die Verbindung des Zinns mit der arsenigen Säure konnte der Verfasser nur eine Bemerkung in der Literatur auffinden und zwar von Berzelius in seinem Lehrbuch (Uebersetzung von F. Wöhler, 1826, 2, 1. Abth. S. 839), die lautet: „Arsenigsaures Zinnoxid ist nicht untersucht.“

Arsenigsaures Zinnoxidul. Stannoorthoarsenit,
 $\text{Sn}_3(\text{AsO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Fügt man zu einer Lösung von Zinnchlorür-Kaliumchlorid in verdünnter Kaliumchloridlösung eine Lösung von arseniger Säure in Wasser tropfenweise hinzu, so erhält man nach einiger Zeit einen Niederschlag von der obigen Zusammensetzung.

Feinkörniger, amorpher, weisser Niederschlag, der in verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in übersshüssiger arseniger Säure leicht, in Wasser wenig löslich ist.

Die lufttrockne Verbindung wurde nach der von Lenssen¹⁾ angegebenen Methode ausgeführt.

Zu dem Zwecke wurde das Stannoarsenit in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte und hierauf mit gelbem Schwefelammonium digerirte, klare Lösung wurde mit Magnesiamixtur versetzt und das Arsen in üblicher Weise als arsensaure Ammoniak-Magnesia ermittelt. Beim Ansäuern des hier erhaltenen Filtrates scheidet sich Zinn als Schwefelzinn aus, letzteres wurde in der von H. Rose angegebenen Weise unter Zusatz von Ammoniumcarbonat behandelt und gewogen.

Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen der Substanz auf 100°, wobei allerdings eine von einer beginnenden Zersetzung herrührende minimale Graufärbung beobachtet werden konnte, bestimmt.

	Berechnet für $\text{Sn}_3(\text{AsO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
SnO	63,13	62,97 %
As ₂ O ₃	31,20	31,01 „
H ₂ O	5,67	5,56 „
	100,00	99,54 %.

¹⁾ Anal. d. Chem. u. Pharm. **114**, 116; vergl. auch Fresenius, Quant. Analyse **1**, 635.

Arsenigsaures Zinnoxid, Stanniarsenit,
 $\text{Sn}_3(\text{AsO}_3)_4 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (?).

Löst man Zinntetrachlorid mit der etwa gleichen Menge von Natriumchlorid in Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, und fügt hierzu eine wässrige Lösung von arseniger Säure, so erhält man einen dicken, flockigen, schneeweissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung, wie oben angegeben, ermittelt wurde.

Analyse. Die Untersuchung wurde in gleicher Weise, wie beim Stannoarsenit angegeben, ausgeführt.

	Berechnet für $\text{Sn}_3(\text{AsO}_3)_4 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
SnO_2	47,54	47,15 %
As_2O_3	41,97	42,05 „
H_2O	10,49	10,47 „
	100,00	99,67 % .

Arsenigsaures Blei.

1. Bleiorthoarsenit, $\text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Verbindung wurde vom Verfasser, wie von Kühn und Streng¹⁾ beschrieben, erhalten, es gelang ihm aber nicht, durch Auswaschen alles Alkali in wünschenswerther Weise zu beseitigen. Völlig rein wurde die Verbindung jedoch durch Wechselsersetzung einer verdünnten Bleinitratlösung mit Kaliumorthoarsenit erhalten.



Weisser, in Wasser wenig, in verdünnten Säuren leicht löslicher Niederschlag. Eine Schwarzfärbung durch das Licht konnte Verfasser nicht beobachten, dieselbe trat aber sehr bald beim Erhitzen ein, weswegen auch für die Analyse nur lufttrockene Substanz zur Anwendung gelangte.

Analyse. Die Untersuchung erfolgte, wie von Fresenius²⁾ angegeben; Arsen wurde als arsensaure Ammoniak-Magnesia, Blei als Bleisulfat bestimmt.

	Berechnet für $\text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
PbO	75,57	75,02 %
As_2O_3	22,40	22,54 „
H_2O	2,03	1,99 „
	100,00	99,55 %.

¹⁾ Arch. Pharm. 119, 267.

²⁾ Quantitative Analyse 1, 625.

2. Bleimetaarsenit, $PbAs_2O_4$.

Nach Berzelius¹⁾ wird die Verbindung erhalten, wenn man eine neutrale Bleisalzlösung mit wässrigem Ammoniak, das in Hitze mit arseniger Säure gesättigt wurde, behandelt. Nach Filhol²⁾ erhält man dieselbe Verbindung durch Wechselerzersetzung eines neutralen Bleisalzes mit Kaliummetaarsenit $KAsO_2$. Kühn³⁾ stellt das Salz durch Fällen von neutralem essigsauerm Bleioxyd mit einer siedend gesättigten Lösung von arseniger Säure dar.

Der Verfasser prüfte nun das Verfahren von Berzelius und erhielt das Salz, wie von letzterem angegeben. — Die Verbindung wird nach Schafarik⁴⁾ aus verdünnten Lösungen als grobkörniges Krystallpulver erhalten, das unter dem Mikroskope als warzgraue Kugeln, aus concentrisch gruppirten Prismen zusammengesetzt, erschien. Der Verfasser konnte eine nur einigermaassen deutlich krystallische Structur unterm Mikroskope nicht beobachten. Wie von Berzelius angegeben enthält das Salz 52,64 % Pb und 47,36 % As_2O_3 .

3. Bleipyroarsenit, $Pb_2As_2O_5$.

Die Herstellung des Salzes gelang dem Verfasser nach den von Berzelius⁵⁾ und Filhol⁶⁾ beschriebenen Methoden; am geeignetsten erscheint ihm die Herstellung nach Filhol, der ein neutrales Bleisalz mit $K_4As_2O_5$ zersetzt. Simon⁷⁾ macht die Angabe, dass durch Ueberleiten von arseniger Säure über glühendes Bleioxyd bei richtigem Verhältniss der beiden Componenten sich Bleipyroarsenit bilde. Der Verfasser erhielt nach dieser Angabe ein aus Bleioxyd, arseniger und viel Arsensäure bestehendes Produkt.

Bloxam⁸⁾ beschreibt weiter ein Bleiarsenit, das entsteht, wenn man zweifach arsenigsaures Kali (?) oder anderthalb

1) Gmelin-Kraut, 1, 283.

2) Journ. Pharm. [3] 14, 331; JB. 1847/48.

3) Arch. Pharm. 119, 267.

4) Wien. Acad. 47, 2, 256; JB. 1863, 16.

5) Ann. Chim. Phys. 11, 233.

6) Journ. Pharm. [3] 14, 331; JB. 1847/48, 424.

7) Pogg. Ann. 40, 336.

8) Dies. Journ. 87, 117.

arsenigsaures Natron (?) mit Bleinitrat vermischt, und bei 100° die Zusammensetzung $Pb_3H_6As_4O_{12}$ oder $Pb_3As_4O_9 + 3H_2O$ zeigt.

Welche Kalium- resp. Natriumverbindung von Bloxam eigentlich angewendet wurde, ist nicht ersichtlich. Dem Verfasser gelang es nicht, mit Hilfe eines Alkaliarsenites unter Anwendung eines Ueberschusses von arseniger Säure — denn als saures Salz muss die Bloxam'sche Verbindung doch wohl aufgefasst werden — ein Salz von der beschriebenen Zusammensetzung zu erhalten.

Wismutharsenit, $BiAsO_3 + 5H_2O$ (?).

Versetzt man eine Lösung von Wismuth-Natriumchlorid in Natriumchloridlösung mit wässriger arseniger Säure, so erhält man einen weissen Niederschlag, der annähernd die Zusammensetzung $BiAsO_3 + 5H_2O$ (lufttrockenes Salz) besitzt. Eine absolute Reindarstellung dieser Verbindung gelang nicht, stets zeigte das Salz einen etwas höheren Wismuthgehalt, als der obigen Formel entsprach; der Wassergehalt erwies sich ebenfalls als nicht constant, wenngleich die Differenzen sich hier in ziemlich engen Grenzen bewegten.

Chromarsenit.

R. H. C. Neville¹⁾ erhielt das arsenigsaure Chromoxyd durch Einwirkung einer heissen und concentrirten Lösung von reiner Chromsäure auf eine heisse, nahezu gesättigte Lösung von arseniger Säure (?). Die Lösung wird grün und bleibt durchsichtig; wird dieselbe jedoch längere Zeit nahe beim Siedepunkt erhalten, so tritt Trübung ein und arsenigsaures Chromoxyd scheidet sich als dunkelgrünes Pulver aus.

Wie leicht vorauszusehen, konnte der Verfasser in der beschriebenen Weise die obige Verbindung nicht erhalten. Der beim Kochen und auch ohne letztere Manipulation sich ausscheidende Niederschlag bestand aus Chromhydroxyd und enthielt, in der genügenden Weise von der gleichzeitig entstandenen Arsensäure durch Waschen befreit, absolut kein Arsen.

¹⁾ Chem. News 34, 220; JB. 1876, 248.

Arsenigsaurer Mangan.

1. Manganorthoarsenit, $\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Eine durch Essigsäure nahezu neutralisirte Lösung von Kaliumorthoarsenit erzeugt in einer Manganacetatlösung einen hellrothen Niederschlag, der mit 50 proc. Alkohol ausgewaschen, neben Schwefelsäure und in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, die obige Zusammensetzung besitzt.

Hellrothbraunes Pulver, das in feuchtem Zustande sich schnell an der Luft unter Braunfärbung oxydirt; dieselbe Erscheinung tritt beim Erhitzen auf 50° ein.

	Berechnet für $\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
MnO	45,77	45,31 %
As ₂ O ₃	42,62	42,61 „
H ₂ O	11,61	11,57 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,49 %

2. Saurer Manganpyroarsenit, $\text{Mn}_3\text{H}_2\text{As}_4\text{O}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Nach Stein¹⁾ bewirkt arsenigsaurer Ammoniak in Manganoxydlösung einen blassrothen Niederschlag, der an der Luft schnell braun wird. Setzt man ihn länger der Einwirkung der Luft in der Flüssigkeit oder auf dem Filter aus, so wird er schwarz. Bei abgehaltener Luft ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, lässt sich seine Formel durch $\text{Mn}_3\text{H}_2\text{As}_4\text{O}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Mn}_3\text{As}_4\text{O}_9 + 5\text{H}_2\text{O}$ ausdrücken.

Der Verfasser konnte auf Grund der Stein'schen Angaben zu einer einheitlich zusammengesetzten Verbindung nicht gelangen; die Niederschläge enthielten stets bedeutend mehr Mangan, als der obigen Formel entsprach. — Beim Abdampfen des eben beschriebenen Salzes mit einem Ueberschuss von Salzsäure glaubt Stein eine neue Modification der arsenigen Säure erhalten zu haben. Die arsenige Säure bildete feine, krystallinische Flocken. Die Krystalle besaßen jedoch so geringe Dimensionen, dass sie selbst unter dem Mikroskope nicht deutlich von einander getrennt erschienen; sie lösten sich sehr schnell in Säuren, Alkalien und auch, doch weniger, in Wasser auf.

So interessant diese Beobachtung erschien, war der Ver-

¹⁾ Ann. Chem. 74, 222.

fasser doch nicht im Stande, dieselbe bestätigen zu können; er erhielt zwar ebenfalls ein krystallinisch flockiges Sublimat, die Bestandtheile desselben waren jedoch arsenige Säure, Chlorwasserstoffsäure und Wasser, wodurch wohl die von Stein beobachtete leichte Löslichkeit in Wasser genügend erklärt erscheint. Offenbar bildet sich beim Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure Arsenrichlorid, des durch Wasser wiederum in As_2O_3 und HCl zerfällt.

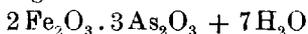
Stein, a. a. O., fand das Manganpyroarsenit folgendennassen zusammengesetzt:

	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{Mn}_3\text{As}_4\text{O}_9 + 5\text{H}_2\text{O}$:	(Stein)
MnO	30,73	29,69 %
As_2O_3	56,43	58,50 „
H_2O	12,84	11,81 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00 %.

Arsenigsaures Eisen.

Wittstein¹⁾ giebt an, dass eine möglichst neutrale Lösung von arseniger Säure in Ammoniak mit Eisensulfat einen grünlich weissen Niederschlag liefert, der an der Luft schnell braun wird.

Nach Simon²⁾ entsteht arsenigsaures Eisenoxyd als gelbbrauner Niederschlag, wenn man zu einer Auflösung von Eisenacetat arsenigsaures Ammoniak, oder erst arsenige Säure und dann vorsichtig Ammoniak zusetzt. Die gleiche Verbindung soll sich nach Gouibourt³⁾ beim Schütteln von frisch gefälltem Eisenhydroxyd mit wässriger arseniger Säure bilden. Nach den Untersuchungen von Bunsen und Berthold⁴⁾ besitzen die eben beschriebenen Niederschläge die Zusammensetzung $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$. Von einem Salz der arsenigen Säure kann also wohl kaum gesprochen werden. Einen weiteren Niederschlag von der Zusammensetzung



beschreibt Guibourt.⁵⁾ Derselbe wurde erhalten, wenn man

¹⁾ Chem. Centr. 1853, 367.

²⁾ Pogg. Ann. 40, 441.

³⁾ Journ. chim. méd. 15, 306.

⁴⁾ Bunsen u. Berthold, „Das Eisenoxydhydrat“, Göttingen 1834.

⁵⁾ A. a. O.; N. Br. Arch. 23, 69.

zu einer mit Ammoniak (!) neutralisirten Ferrisulfatlösung eine gesättigte Lösung von arseniger Säure in heisser Natronlauge fügte; erst nach 12stündigem Stehen entsteht ein Niederschlag. —

Obwohl die Darstellung eines einheitlich zusammengesetzten Eisenarsenites ganz besonderes Interesse bot, weil dadurch möglicherweise die von Bunsen im Jahre 1834 ermittelte und vorzüglich bewährte Wirkung des frisch gefällten Eisenhydroxydes als Gegenmittel bei Vergiftungen mit arseniger Säure eine genügende Erklärung finden konnte, so ist es dem Verfasser doch auf keine Weise gelungen, ein einheitlich zusammengesetztes Salz herzustellen. — Wie schon von Guibourt und Bunsen a. a. O. festgestellt wurde, kann man 1 Theil arsenige Säure seiner wässrigen Lösung mit Hülfe von 10 bis 12 Theilen Eisenoxydes, in Form des Hydrates, entziehen.

Gestützt auf diese Erfahrung und auf die Beobachtung von Gosio¹⁾ unterwarf der Verfasser arsenige Säure gemengt mit der 15fachen Menge Eisenhydroxydes der Einwirkung eines Schimmelpilzes (*Aspergillus fumigatus*). Ohne Zusatz von Eisenhydroxyd entwickelte die genannte Pilzart aus mit feingepulverter arseniger Säure vermischter Nährgelatine schon nach kurzer Zeit arsenwasserstoffhaltige Gase, was deutlich am Geruch, sowie durch Einwirkung auf Silbernitrat nachzuweisen war. Bei Gegenwart von Eisenhydroxyd konnte jedoch nach längerem Stehen keine Spur von arsenwasserstoffhaltigen Gasen wahrgenommen werden; interessant zu beobachten war ferner das sehr schnelle Zugrundegehen der Pilzculturen, sobald Arsenwasserstoff sich bildete, während die arsenige Säure scheinbar keinen schädlichen Einfluss auf die Entwicklung der Mikroorganismen ausübte. In dem vorliegenden Falle verhinderte das Eisenoxyd offenbar die Reduction der arsenigen Säure zu Arsenwasserstoff und somit einen schädigenden Einfluss auf die Pilze.

Nach den Beobachtungen von Binz und H. Schulz wird die arsenige Säure im lebenden Organismus erst rasch zu Arsen-säure oxydirt und diese wiederum zu arseniger Säure reducirt; man erklärt die auffallend heftigen physiologischen Wirkungen

¹⁾ Ber. 1892, S. 346.

selbst kleiner Dosen arseniger Säure damit, dass im Organismus das Arsenik als Träger von energisch bewegtem Sauerstoff auftrete. Viel verständlicher erscheint aber die äusserst giftige Wirkung, wenn man die Reduction eines Theiles der arsenigen Säure zu Arsenwasserstoff, der in ganz geringen Mengen schon tödtlich zu wirken vermag, annimmt. Für diese Annahme spricht auch die Thatsache, dass der bei weitem grössere Theil der arsenigen Säure im Magen des getödteten Organismus unzersetzt wiedergefunden wird, während die im weiteren Verlaufe eintretende Mumification den Beweis bringt, dass das Arsen in Kürze sich sehr schnell im ganzen Körper verbreitet haben muss, wie man es nur bei Vergiftungen mit gasförmigen Körpern, z. B. Kohlenoxyd, beobachtet.

Die günstige Wirkung des Eisenhydroxydes bei Vergiftungen mit arseniger Säure ist dann in einfachster Weise dadurch erklärt, dass es die Reduction der arsenigen Säure zu Arsenwasserstoff verhindert. Jedenfalls bildet die arsenige Säure mit Eisenhydroxyd keine dauernd unlösliche Verbindung; bringt man Eisenhydroxyd mit arseniger Säure in den Dialysator, so kann man nach einiger Zeit in der Flüssigkeit arsenige Säure nachweisen. Im Organismus muss also das frisch gefällte Eisenhydroxyd neben seiner Fähigkeit, sich mit arseniger Säure verbinden zu können, noch andere Wirkungen äussern.

Arsenigsaures Kobalt.

1. Kobaltorthoarsenit, $\text{Co}_3(\text{AsO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Wird als Niederschlag erhalten, wenn zu einer Lösung von Kobaltchlorür in 50proc. Alkohol eine durch Essigsäure neutral gemachte Lösung von Kaliumorthoarsenit hinzugefügt wird.

Hellrother Niederschlag, in Wasser etwas, in Säuren leicht löslich; schwärzt sich beim Erwärmen.

	Berechnet für $\text{Co}_3(\text{AsO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
CoO	45,35	45,81 %
As ₂ O ₃	40,08	39,54 „
H ₂ O	14,57	13,98 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,33 %.

40 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

Die Bestimmung der arsenigen Säure erfolgte als As_3S_3 ; die des Kobaltes als Kobaltinitroso- β -naphtol.¹⁾

2. Kobaltopyroarsenit, $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_5$.

Der Verfasser erhielt das Salz durch Fällen einer Kobaltchlorürlösung mit Kaliumpyroarsenit, wie von Girard²⁾ beschrieben.

	Berechnet für $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_5$:	Gefunden:
CoO	43,00	42,87 $\frac{0}{10}$
As_2O_3	57,00	56,84 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,71 $\frac{0}{10}$.

3. $\text{Co}_3\text{As}_4\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Das Salz wird nach Girard (a. a. O.) durch schnelles Eingiessen von Kaliumarsenit in eine mit Chlorammonium versetzte Kobaltchlorürlösung als anfangs blassrother, später dunkler werdender Niederschlag erhalten. Der Verfasser konnte die Verbindung bei Anwendung des Salzes $\text{K}_4\text{As}_4\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ nicht darstellen.

Arsenigsaures Nickel.

Nach Girard a. a. O. wird ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_5$, also Nickelpyroarsenit, bei der Wechsel-Zersetzung der Lösungen von Kaliumpyroarsenit und Nickelchlorür erhalten. Bei Anwesenheit von Chlorammonium entsteht das Salz $\text{Ni}_3\text{As}_4\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$ als grünlich weisser Niederschlag. Girard³⁾ erklärt diese Bildung dadurch, dass er eine Umsetzung des Kaliumpyroarsenites mit Chlorammonium zu Kaliummetaarsenit KAsO_2 , KCl und Ammoniak annimmt. Durch das Kaliummetaarsenit würden zunächst die Salze $\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_5$ und $\text{Ni}(\text{AsO}_2)_2$ gebildet, die sich dann zu der in Chlorammonium unlöslichen Verbindung zu $\text{Ni}_3\text{As}_4\text{O}_9$ vereinigten.

Der Verfasser konnte weder mit Hülfe des Kaliumorthoarsenites, noch in der von Girard angegebenen Weise zu einem einheitlich zusammengesetzten Nickelsalze gelangen; es wurden wohl grünlich gefärbte Niederschläge erhalten, die aber

¹⁾ v. Knorre, Ber. 18, 699.

²⁾ Compt. rend. 34, 918.

³⁾ Ann. Chem. 84, 254.

in dem Verhältniss von $\text{NiO}:\text{As}_2\text{O}_3$ die mannigfachsten Variationen aufwiesen. In keinem Falle konnte aber die von Girard behauptete Ammoniakentwicklung beobachtet werden.

Arsenigsaures Platin.

Platinorthoarsenit, $\text{Pt}_3(\text{AsO}_3)_4$.

Wird erhalten, wenn man eine alkoholische Platinchloridlösung mit einer Lösung von arseniger Säure vermischt und absoluten Alkohol zufügt.

Hellgelber Niederschlag, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von arsenhaltigem Platin und Bildung von Arsensäure zersetzt.

Die Untersuchung wurde, wie beim Goldsalz beschrieben, im Chlorstrom ausgeführt.

	Berechnet für $\text{Pt}_3(\text{AsO}_3)_4$:	Gefunden:
PtO_2	63,19	63,15 %
As_2O_3	36,81	36,52 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,67 %.

Arsenigsaures Platinoxydammoniak.

Simon¹⁾ beschreibt die Darstellung dieser Verbindung, wie folgt:

„Man fügt zu einer Platinchloridlösung arsenige Säure und dann vorsichtig Ammoniak. Hierdurch erhält man ein gelbes Präcipitat, welches bald eine lauchgrüne Farbe annimmt, die es auch beim Trocknen behält. Im Glasrohr sublimirt As_2O_3 und NH_4Cl unter Zurücklassung von metallischem Platin ohne Bildung einer arsensauren Verbindung: Die hier vielleicht auffallende Reduction des Platins ist durch das Ammoniak leicht erklärlich. Aus der gleichzeitigen Bildung von Chlorammonium neben As_2O_3 vermuthe ich, dass es eine Verbindung von arsenigsaurem Platin mit Platinchloridammoniak oder von arsenigsaurem Platin mit Chlorammonium gewesen sei.“

In der von Simon angegebenen Weise wurde vom Verfasser allerdings ein gelber Niederschlag, der arsenhaltig war, erhalten. Die mikroskopische Untersuchung des krystallinischen Nieder-

¹⁾ Ann. Chem. 40, 441.

42 Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss d. Arsenite.

schlages ergab jedoch eine grosse Uebereinstimmung mit Ammoniumplatinchlorid und konnte ein Salz von constanter Zusammensetzung nicht dargestellt werden.

Mit der vorliegenden Arbeit verfolgte der Verfasser den Zweck, zur Klärung der Frage über die Zusammensetzung der Arsenite beizutragen. Durch Neudarstellung einer Anzahl einfach zusammengesetzter ortho-Salze, sowie durch eingehende Untersuchung bekannter Verbindungen konnte in verschiedenen Fällen klargelegt werden, dass die Zusammensetzung der Arsenite nicht so complicirt war, als man aus den verschiedenen Literaturangaben annehmen musste.

Obwohl der Charakter der arsenigen Säure hinreichend deutlich ausgesprochen erscheint, so sind die häufig sich recht widersprechenden Ansichten über Darstellung und Zusammensetzung der Arsenite doch aus dem Umstande recht wohl erklärlich, dass bei der Darstellung die Zusammensetzung der Salze durch ausserordentlich geringfügige Nebenumstände, durch geringe Temperaturschwankungen, Concentration der Lösungen, durch die Art der angewandten Lösungsmittel etc. sehr wesentlich verändert werden kann.

Die Ursachen für die Bildung von Salzen und variablen Mischungen zwischen Säure und Base einerseits, sowie der gebildeten Salze mit Säure oder Basis, oder beiden zusammen andererseits, sind fast durchgängig sehr naheliegende; hierzu kommt, dass die Affinität zwischen Säure und Base eine sehr geringe ist, so dass die Salze schon häufig wieder durch die Kohlensäure des Luft zersetzt, oder durch Oxydation in arsen-saure Salze übergeführt werden. Dass unter diesen Umständen Salze mit scharf ausgeprägtem Charakter nicht entstehen können, bedarf keines weiteren Beweises.
