

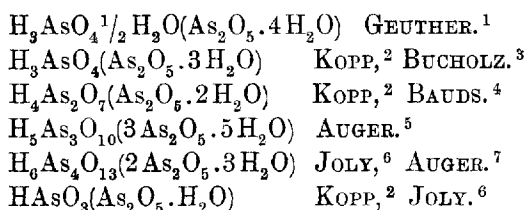
## Über die Hydrate des Arsenpentoxyds.

Von

D. BALAREFF.

Mit 1 Figur im Text.

In der Literatur finden sich folgende Angaben über die Bildung von Hydraten des Arsenpentoxyds:



Die neuesten Untersuchungen sind die von AUGER. Er findet, daß das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  direkt in  $\text{H}_6\text{As}_4\text{O}_{13}$  und der letztere in  $\text{As}_2\text{O}_5$  übergeht, ohne Bildung von intermediären Pyro- und Metaformen:  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  und  $\text{HAsO}_3$ . BAUDS trocknet das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erhält  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ . Anlässlich der Resultate BAUDS wiederholte AUGER seine Untersuchungen und erhielt dieselben Resultate, welche er bei seinen früheren Untersuchungen gefunden hatte, bestimmte aber, daß das erste Produkt des entwässerten Hydrats  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  nicht  $\text{H}_6\text{As}_4\text{O}_{13}$ , sondern  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ , d. h.  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{HAsO}_3$  ist.

Da AUGER aber nicht alle Bedingungen erschöpft hat, bei denen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß auch andere Hydrate hervortreten, sind seine Resultate nicht allgemein angenommen.<sup>8</sup>

<sup>1</sup> GEUTHER, *Ann. Ch. Pharm. Lieb.* 111 (1859), 159.

<sup>2</sup> KOPP, *Ann. chem. phys.* [3] 48 (1856), 106.

<sup>3</sup> BUCHOLZ, *J. Ch. Ph. Schweig.* 9, 397.

<sup>4</sup> BAUDS, *Compt. rend.* 145, 322.

<sup>5</sup> AUGER, *Compt. rend.* 146, 585—88.

<sup>6</sup> JOLY, *Compt. rend.* 100, 1221; 101 (1885), 1262; 102 (1885—86), 316—431.

<sup>7</sup> AUGER, *Compt. rend.* 134, 1059—1902.

<sup>8</sup> ABEGBGS Handbuch der anorg. Chem. III 3, S. 538, 1907. — A. HOLLEMAN, Lehrbuch der anorg. Chem. 1908. — W. OSTWALD, Grundlinien der anorg. Chemie 1904.

Um diese Frage auch bei anderen Bedingungen zu studieren und eine Ansicht darüber festzustellen, wurde vorliegende experimentelle Arbeit ausgeführt.

### Experimenteller Teil.

Die Arsensäure war frei von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Cl}$  und ohne trockenen Rückstand. Sie war durch zweimalige Kristallisation erhalten. Die Lösung der käuflichen Säure (E. MERCK, Arsensäure frei von Schwefelsäure) wurde durch Asbest filtriert und auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich auf der Oberfläche sternartige Kristalle ausscheiden. Nach dem Kristallisieren (5 Tage) kann dieselbe, da die Säure in kompakte Masse kristallisiert, von der Mutterlauge nicht befreit werden; es wird deshalb durch einen leichten Sprung am Boden der Kristallisierschale, unter einer Glasglocke die Mutterlauge austropfen gelassen (Dauer 4—5 Tage).

Mit der auf diese Weise erhaltenen Arsensäure sind folgende Untersuchungen gemacht worden.

A. Bei dem langsamen Eindampfen der Lösung (bei  $50\text{--}60^\circ$  in einem Thermostat) scheiden sich über der Oberfläche derselben sternartige Kristalle aus, deren Zusammensetzung unbekannt ist. Um dieselbe zu ermitteln, wird eine kleine Portion der Arsensäurelösung in einer Wägeflasche so eingedampft (bei  $50\text{--}60^\circ$ ), daß sich ausschließlich schwimmende, sternartige Kristalle ausscheiden. Nach 8—12 Stunden erreicht man das konstante Gewicht, und die erhaltenen Kristalle haben nach der Analyse (als  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ) die Zusammensetzung  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  (Fehler  $+0.03\%$ ,  $+0.04\%$ ,  $-0.02\%$ ).

Beim raschen Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade bilden sich am Boden der Wägeflasche festhaftende Kristalle. Die Lösung über den Kristallen wird abgesaugt und die so erhaltene Kristallmasse wiegt 0.4895 g, auf dem Wasserbad bis zum konstanten Gewicht getrocknet — 0.4888 g, bei  $200^\circ$  3 Stunden lang — 0.4325 g  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Die aus dem Gewicht der letzteren ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) ausgerechnete Zusammensetzung der Kristalle entspricht der Formel  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ . Es wurden drei Versuche gemacht und der Fehler ist nicht über  $+0.09\%$  hinausgegangen.

B. In GRAHAM-OTTOS Lehrbuch der Chemie<sup>1</sup> steht: „Dampft man eine Arsensäurelösung bei  $140\text{--}180^\circ$  ein, so bilden sich harte glänzende Kristalle von  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$  . . . Erhitzt man dagegen eine

<sup>1</sup> GRAHAM-OTTO, 1881, II 2, S. 478.

konzentrierte Arsensäurelösung längere Zeit auf  $200^{\circ}\text{C}$  und steigert sodann die Temperatur, so tritt bei  $206^{\circ}\text{C}$  eine vermehrte Entwicklung von Wasserdampf ein und die Flüssigkeit erstarrt teigig zu einer weissen perlmutterglänzenden Masse —  $\text{AsOOH}$  (KOPP).“

Um die Lösung längere Zeit bei der Temperatur  $140\text{--}200^{\circ}$  ohne zu kristallisieren erhitzen zu können, soll KOPP in geschlossenem Raum oder bei grosser Wasserdampftension gearbeitet haben. Deswegen war es wichtig festzustellen, ob bei der hohen Temperatur, bei der KOPP gearbeitet hatte, und bei der eine Spaltung des Moleküls der Arsensäure eintreten könnte, Pyro- und Metaarsensäurebildung entsteht oder nicht.

Die Untersuchungen wurden in dem von mir konstruierten Apparat<sup>1</sup> gemacht, an dem noch einige Verbesserungen angebracht wurden: die Kolben  $p$  und  $q$  setzte ich in mit destilliertem Wasser gefüllte Bechergläser über Korkprismen ein, so daß die Temperaturschwankung des Thermostaten die Temperatur des Wassers in  $p$  und  $q$  nicht beeinflusst und die letzte oder das Wasser von dem erhitzten Boden nicht direkt erhitzt werden. Auch in dem Apparat  $G$  setzte ich auf dem Boden einen Asbestring ein. Durch das Glastürchen des Thermostaten kann bemerkt werden, ob die erhitzte Masse schmilzt, erstarrt oder anderen äusseren Veränderungen unterworfen wird.

Es wurde für bestimmte Wasserdampftension verfolgt, bei welcher Temperatur in der Lösung Kristalle ausgeschieden werden und was für eine Zusammensetzung sie haben. Nachher wurde die Lösung längere Zeit unter der Kristallisationstemperatur erhitzt und dann die Temperatur allmählich gesteigert, um zu konstatieren, ob bei dem längeren Erhitzen das Arsensäuremolekül nicht gespalten wird und ob Bedingungen für die Bildung der  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  oder  $\text{HAsO}_3$  nicht stattgefunden haben.

Die Resultate sind folgende:

	Luft durchgeleitet durch	$t$ in $^{\circ}$ , bei welcher die Kristallisation eintritt	Dauer des Erhitzens bis Kristallisation eintritt
1.	Wasser bei $15^{\circ}$	über $40^{\circ}$	8 Tage
2.	„ „ $80^{\circ}$	„ $128^{\circ}$	4 „
3.	„ „ $98^{\circ}$	„ $198^{\circ}$	mehrere Stunden

Aufser diesen Untersuchungen wurden auch andere gemacht, bei denen die Lösung hoch über die für eine bestimmte Wasserdampftension notwendige Kristallisationstemperatur erhitzt wurde.

<sup>1</sup> D. BALAREFF, *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 237.

Bei den sämtlichen Untersuchungen wurde gefunden, daß immer das Hydrat  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  entsteht — nahe der Kristallisationstemperatur scheiden sich große, durchsichtige Kristalle aus, während hoch über der Kristallisationstemperatur winzige, schneeartige Kristalle gebildet werden.

Es ist interessant, daß über  $200^\circ$  von der Lösung sich ohne Bildung von  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  direkt  $\text{As}_2\text{O}_5$  ausscheidet.

C. In den Grundlagen der Chemie von D. J. MENDELEJEFF ist angegeben, daß sich von der Lösung mit spez. Gew. 2.2 bei der Abkühlung das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ausscheidet, während von der nicht erhitzten Lösung beim Erkalten —  $2(\text{H}_3\text{AsO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  gebildet wird.

Es wurden Lösungen von verschiedenem spezifischen Gewicht (mit OSTWALDS Pyknometer bestimmt) genommen und einige Tage (5—6) bei verschiedenen Temperaturen ( $-16^\circ$  bis  $+18^\circ$ ) stehen gelassen.

Spez. Gew.	$15-18^\circ$	$0$ bis $+2$	$-5$ bis $-16^\circ$
1. 2.013	kristallisiert nicht	kristallisiert nicht	—
2. 2.1475	„	„	gefriert
3. 2.3301	„	„	„
4. 2.4899	kristallisiert		
5. 2.502	„		

Von den gefrorenen Lösungen 2 und 3 schieden sich, nachdem dieselben einige Tage (4—5) bei  $0^\circ$  stehen gelassen wurden, auf dem Boden Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus. Bei 4 und 5 schied sich eine Mischung von  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , in verschiedenen Verhältnissen aus, je nach der Konzentration. Die Bildung eines neuen intermediären Hydrats  $\text{H}_7\text{As}_3\text{O}_{14}$  ( $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ ) ist aus den Ergebnissen in E. ausgeschlossen.

D. Das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  schmilzt beim Erhitzen unvollkommen, es bleibt also ein Teil ungeschmolzen. Folglich findet eine Dissoziation statt, bei welcher sich eine ungeschmolzene Masse und darüber eine Lösung bildet.

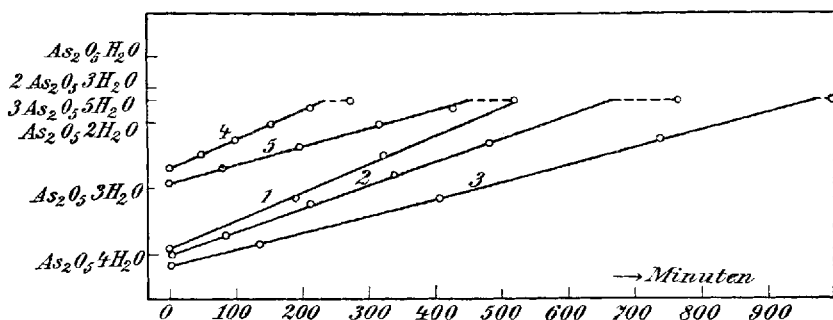
JOLY nimmt die ungeschmolzene Masse als  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  an und diese Ansicht steht fast in allen Hand- und Lehrbüchern. AUGER schmilzt  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  auf einer porösen Platte und fand, daß der ungeschmolzene Teil aus  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  besteht. Aber das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ist hygroskopisch und man kann annehmen, daß wenn es in freier Luft geschmolzen wird, es Feuchtigkeit anzieht und der feste Rest von der Lösung ausgeschieden wird.

Deswegen wurde der Versuch von ANGER wiederholt, indem  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  auf einer karbonatfreien, porösen Platte, in einer

großen Wägeflasche eingesetzt, geschmolzen wurde. Der feste Rest ist  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  (Fehler  $+0.08\%$ ).

Außerdem wurden folgende Versuche vorgenommen: Eine Portion  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wurde in einem Glasrohr eingeschmolzen und 4 bis 5 Tage in kochendem Wasser erhitzt — bis sich beide Schichten voneinander vollkommen trennten, dann wird das Rohr umgekehrt und wieder 2—3 Tage erhitzt. Der feste Rest war wiederum  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  (Fehler  $0.11\%$ ).

E.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet geht immer in  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  über. Ob dabei auch intermediäre Produkte von Ortho-



und Pyrosäure entstehen, kann man aus der Geschwindigkeit der Entwässerung schließen; wenn solche entstanden wären, würde die Geschwindigkeit ungleichmäßig sein. AUGER hat solche Untersuchungen gemacht, aber dank der größeren Menge, mit welcher er arbeitete, ist die erhaltene Kurve ziemlich ungleichmäßig.

Meine Resultate sind auf Fig. 1 aufgetragen. 1 und 4 über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2 über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spez. Gew. 1.8, 3 und 5 über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spez. Gew. 1.4; 1, 2, 3 sind mit Kristallen aus den Versuchen 2 und 3 (C), 4, 5 mit Kristallen aus 4 und 5 (C) gemacht. Es wurde mit Mengen von 0.1—0.4 g gearbeitet.

### Zusammenfassung.

Es wurde gefunden:

1. Beim Eindampfen der Arsensäurelösung, wie bei hoher ( $180^\circ$ ), als auch bei niedriger Temperatur ( $40^\circ$ ) scheidet sich ausschließlich  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  aus.

2. Von der Lösung mit verschiedenen Konzentrationen bei gewöhnlicher Temperatur wie bei Abkühlung scheiden sich  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  oder ein Gemisch von  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ .

3. Aus  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  entweicht beim Trocknen gleichmäßig Wasser bis sich  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  bildet.

4.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  erhitzt, zerfällt in  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  (ungeschmolzene Masse) und eine wässrige Lösung.

5. Bei den Untersuchungsbedingungen dieser Arbeit wurden weder  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , noch  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ , noch  $\text{HAsO}_3$  erhalten, sondern nur  $\text{H}_8\text{As}_2\text{O}_9$  ( $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) und  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{HAsO}_3$ ).

*Rustschuk (Bulgarien), Chem. Laboratorium des Staatsgymnasium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1911.

---