

bleibenden Drehung, 2 : 1, bei der *Xylose* ist das Verhältnifs gröfser als 4 : 1, bei der *Arabinose* und dem *Milchzucker* wie circa 8 : 5 u. s. w., und man sagt deshalb besser „*Mehrdrehung*“ bei solchen Zuckern, deren Anfangsdrehung wie bei *Dextrose*, *Xylose* u. s. w. die gröfsere ist, und „*Wenigerdrehung*“ bei solchen wie *Maltose*, deren Anfangsdrehung die kleinere ist und allmählich zur constanten Enddrehung anwächst.

2) Die Abnahme resp. Zunahme der Drehung findet in regelmäfsiger Weise statt, und die Curven erlauben, für jede Zeit nach der Lösung (und für die Temperatur 20°), die betreffende specifische Drehung zu ermitteln.

## Beiträge zur Kenntnifs der Arsenverbindungen;

von *K. Preis*.

(Eingelaufen den 4. Jannar 1890.)

### I. Ueber einige Natriumoxysulfarseniate.

Die Existenz von oxysulfarsensauren Salzen überhaupt wurde zuerst 1845 von Bonquet und Cloëz \*) beobachtet; dieselben erhielten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Lösung des sauren Kaliumarseniates farblose Kryställchen von oxysulfarsensaurem Kali  $K_2O \cdot As_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ . Die Bildung desselben Salzes beobachtete später neben anderen Reactionsproducten H. Nilson bei der Behandlung des Arsentrisulfides mit einer kochenden Kaliumcarbonatlösung \*\*) und beim Auflösen des Arsenpentasulfides in einer Kaliumarseniatlösung \*\*\*).

\*) Ann. de Chimie et Phys. [3] 13, 44.

\*\*) Journ. f. pr. Chem. [2] 14, 21 ff.

\*\*\*) Daselbst 14, 155 ff.

Im Jahre 1876 beschrieb H. Nilson eine in granatrothen sechsseitigen Täfelchen krystallisirende Substanz, welche er neben anderen Verbindungen bei der Verarbeitung der durch Eintragen von Arsentrisulfid in kochende Sodalösung gebildeten Flüssigkeit erhielt und als trisulfarsensaures Natron\*)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bezeichnete. Diese Verbindung erregte ein um so größeres Interesse, als nach des Autors Angabe durch Zersetzung derselben mit verdünnter Salzsäure das Anhydrid  $\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2$  der entsprechenden Oxysulfarsensäure isolirt werden kann. Das oben erwähnte Cloëz'sche Kalisalz zersetzt sich ebenfalls mit Salzsäure, die frei gewordene, in Wasser lösliche Oxysulfarsensäure ist jedoch unbeständig und zerfällt alsbald unter Abscheidung von Arsensulfid. Das Nilson'sche rothe Salz werde ich im zweiten Kapitel näher besprechen.

1887 beobachtete schliesslich H. A. Geuther\*\*) das neutrale Natriumsalz einer Arsensäure, welche wasserfrei 3 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff enthält, nämlich das Salz  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ; er erhielt dasselbe neben Arsen bei der Zersetzung von fein gepulvertem Realgar mit überschüssiger Natronlauge. Dieses Natriumsalz entspricht der Sulfoxyarsensäure  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2 = \text{H}_6\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_5$ , während das Bonquet-Cloëz'sche Salz als Kaliumsalz der Säure  $\text{H}_3\text{AsSO}_3(\text{KH}_2\text{AsSO}_3)$  zu betrachten ist.

---

Im Verlauf des Studiums der Einwirkung von Arsentrioxyd auf Schwefelnatriumlösungen stiefs ich auf eine Reihe interessanter Verbindungen, und unter diesen namentlich auf einige bisher unbekannte Natriumoxysulfarsenate.

---

\*) Journ. f. pr. Chem. [2] **14**, 14.

\*\*) Diese Annalen **240**, 223 bis 224.

Der Verlauf der eben bezeichneten Reaction ist verschieden, je nachdem ein Ueberschufs der einen oder der anderen Substanz angewendet wird. In diesem I. Kapitel sollen die Reactionsproducte näher erörtert werden, welche unter Einhaltung des Verhältnisses 1 Mgt  $\text{As}_2\text{O}_3$  : 2 Mgt  $\text{Na}_2\text{S}$  bisher beobachtet wurden.

Wird in eine erwärmte Lösung von Schwefelnatrium [Natronlauge (1 Th.  $\text{NaOH}$  und 5 Th.  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und sodann mit einer Lösung von 1 Th.  $\text{NaOH}$  in  $2\frac{1}{2}$  Th.  $\text{H}_2\text{O}$  gemischt] gepulvertes Arsentrioxyd in dem oben bezeichneten Gewichtsverhältnisse ( $7 \text{ As}_2\text{O}_3 : 2 \text{ Na}_2\text{S}$ ) eingetragen, so bildet sich ein starker brauner Niederschlag von Arsen. Erhitzt man nach Zusatz des gesammten Arsenoxydes die Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt kochend heifs, so erstarrt die abfließende Lösung beim Erkalten zu einem halbflüssigen Krystallbrei. Durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben gelang es mir bisher, vier verschiedene gut charakterisirte Natriumoxysulfarsenate und neutrales arsensaures Natron zu isoliren, welche ich im Nachfolgenden kurz beschreibe.

1) *Normales monosulfarsensaures Natron,*  
 $\text{Na}_3\text{AsSO}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}.$

Bildet farblose, säulenförmige, in Wasser leicht lösliche Kryställchen. Wegen ungünstiger Beschaffenheit der Flächen konnte eine krystallographische Bestimmung nicht durchgeführt werden.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht einem monosulfarsensaurem Natron  $\text{Na}_3\text{AsSO}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ; wahrscheinlich ist derselbe isomorph mit dem von Wurtz\*) beschriebenen monosulfophosphorsaurem Natron  $\text{Na}_3\text{PSO}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ .

---

\*) Ann. Chim. et Phys. [3] **20**, 472.

	Berechnet	Gefunden
Na <sub>3</sub>	15,68	15,72
As	17,04	17,03
S	7,27	7,41
O <sub>3</sub>	10,91	—
12 H <sub>2</sub> O	49,10	—
	<hr/> 100,00.	

Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure erzeugt in der Lösung des Salzes schon in der Kälte beim Stehen, rascher beim Erwärmen einen flockigen lichtgelben Niederschlag, den ich Anfangs dem äusseren Ansehen nach für Arsenpentasulfid gehalten habe. Als jedoch McCay in seiner Abhandlung über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure \*) mitgetheilt hat, dass sich die Lösung der Oxysulfarsensäure unter Bildung von arseniger Säure und Schwefel zersetzt, habe ich obigen Versuch wiederholt und gefunden, dass der bezeichnete hellgelbe flockige Niederschlag nur zum geringsten Theil in Ammoniak löslich ist und pulverförmiger Schwefel ungelöst zurückbleibt, ausserdem die von den erwähnten Flocken abfiltrirte saure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff augenblicklich unter Abscheidung von Arsentrisulfid gefällt wird, woraus hervorgeht, dass die aus dem normalen Natriummonosulfarseniat durch Säurezusatz frei gemachte Oxysulfarsensäure sich analog verhält wie McCay beobachtet hat \*\*).

Ueberschüssiges Silbernitrat erzeugt in der Lösung des monosulfarsensauren Natrons einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber und gleichzeitig einen rothbraunen von Silberarseniat.

Beim Vermischen der Lösungen von monosulfarsensaurem Natron und Chlorbaryum entsteht ein weisser amorpher

\*) American Chemical Journal **10**, 459.

\*\*) Soeben bin ich damit beschäftigt, das Verhalten der Oxysulfarseniate bei der Zersetzung mit Säuren eingehender zu studiren.

Niederschlag, welcher jedoch binnen Kurzem in ein farbloses krystallinisches Pulver sich umwandelt.

2) *Secundäres monosulfarsensaures Natron*,  
 $\text{Na}_2\text{HAsSO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Aus den letzten Mutterlaugen sämtlicher Präparationen krystallisirten gemeinschaftlich zwei farblose Salze, von denen das eine rasch an der Luft verwitterte, das andere jedoch unverändert blieb. Das erstere war Soda, das letztere ein Natriumoxysulfarseniat. Die ausgelesenen luftbeständigen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt.

Die Analysenresultate stimmen überein mit der Zusammensetzung eines *secundären Natriumoxysulfarseniates* von der Formel  $\text{Na}_2\text{HAsSO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet		Gefunden		
$\text{Na}_2$	13,30	—	13,31	—
H	0,29	—	—	—
As	21,66	21,62	21,29	21,94
S	9,25	9,50	9,52	9,46
$\text{O}_3$	13,87	—	—	—
$8\text{H}_2\text{O}$	41,63	43,16 *)	—	—
<hr/> 100,00.				

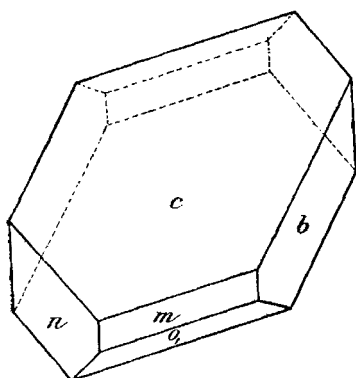
Dieses Salz krystallisirt außerordentlich leicht und in schönen großen Krystallen. — Einmal schied sich aus etwa 50 cbcm gesättigter Lösung ein einziger tafelförmiger Krystall, 4 cm lang und breit und 1 cm hoch, ab.

Herr Professor Vrba hat die vorliegende Substanz krystallographisch untersucht und mir folgendes mitgeteilt.

Die untersuchte Substanz bildet wasserhelle, nach OP tafelförmige Krystalle. Krystallsystem asymmetrisch.

---

\*) Krystall- und Constitutionswasser (berechnet 43,23 pC.).



$$\alpha = 94^{\circ}25', \beta = 114^{\circ}7', \\ \gamma = 87^{\circ}28'.$$

$$a : b : c = 1,0334 : 1 : \\ 1,07065.$$

Beobachtete Flächen :

$$c (0P), b (\infty P \infty), m \\ (\infty P), n (\infty P), a (\infty P \infty), \\ o (P).$$

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 6 Mol. Wasser (gefunden 31,28 pC., berechnet 31,23 pC.). — Beim Erhitzen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz auf 100° schmilzt dieselbe anfangs, erstarrt aber später wieder zu einer orangerothen Masse, wobei jedoch nicht blofs Wasser entweicht, sondern eine tiefere, nicht näher bestimmte Zersetzung eintritt.

In Wasser ist das Salz leicht löslich. Wird die Lösung mit Salzsäure übersättigt, so bleibt sie Anfangs klar, beginnt jedoch nach kurzer Zeit sich zu trüben; sie verhält sich dabei ähnlich wie beim normalen monosulfarsensauren Natron mitgetheilt wurde.

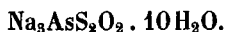
Ueberschüssiges Silbernitrat erzeugt in der Lösung des vorliegenden Salzes ein Gemisch von schwarzem Schwefelsilber und rothbraunem Silberarseniat.

Beim Vermischen selbst concentrirter Lösungen von Chlorbaryum und saurem Natriummonosulfarseniat entsteht kein Niederschlag, wodurch sich dasselbe von sämmtlichen anderen, von mir untersuchten Natriumoxysulfarseniaten unterscheidet. — Nach mehrstündigem Stehen bilden sich jedoch am Boden des Gefäßes kleine vollkommen farblose und durchsichtige Kry-

stälchen von secundärem monosulfarsensaurem Baryt  $\text{BaH AsSO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Obiges secundäre Natriummonosulfarseniat ist wahrscheinlich kein directes Reactionsproduct, sondern durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf die langsam krystallisirenden, normales Salz enthaltenden Lösungen gebildet worden. Für diese Auffassung spricht einestheils der Umstand, dafs das auskrystallisirende saure Salz stets von Soda begleitet war, andernteils, dafs immer nur relativ geringe Mengen von normalem Salz erhalten wurden und schliesslich, dafs eine ähnliche Umwandlung des normalen phosphorsauren Natrons in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  schon lange bekannt ist.

### 3) Normales disulfarsensaures Natron,



Scheidet sich aus der in gelinder Wärme gesättigten Lösung ab in Form halbkugeliger Aggregate, aus flachprismatischen, radial gruppirten, farblosen Krystallen gebildet, oder bildet zuweilen grofse, bis 2 cm lange und ebenso breite tafelförmige Krystalle. Wahrscheinlich sind dieselben orthorhombisch. Sämmtliche Flächen stark corrodirt. Der Prismenwinkel wurde annähernd zu  $131^\circ$  bestimmt. Im Stauroscop wurden die Hauptschwingungsrichtungen parallel und senkrecht zur Säulenrichtung constatirt.

Die Analyse ergab für das Salz die Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{O}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden			
$\text{Na}_3$	16,43	16,18	15,90	—	—
As	17,85	17,35	17,08	—	—
$\text{S}_2$	15,24	14,62	14,58	14,80	14,41
$\text{O}_2$	7,62	—	—	—	—
$10\text{H}_2\text{O}$	42,86	—	—	42,31	—
	<hr/> 100,00.				

In Wasser ist das Salz leicht löslich. Die mit Salzsäure übersättigte Lösung trübt sich fast unmittelbar nach dem Ansäuern und setzt, je länger sie steht, um so mehr eines lichtgelben Niederschlages ab, in Folge der Zersetzung der in Wasser löslichen, jedoch unbeständigen Disulfarsensäure \*).

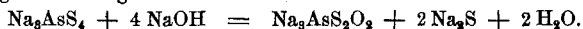
Ueberschüssiges Silbernitrat erzeugt einen Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber und rothbraunem Silberarseniat.

Beim Vermischen der Lösungen von Natriumdisulfarseniat und Chlorbaryum entsteht ein weißer binnen Kurzem krystallinisch werdender Niederschlag eines normalen *Baryumdisulfarseniates*, welches über Schwefelsäure getrocknet, der Formel  $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

4) *Normales Natriumpentasulfetraarseniat*,  
 $\text{Na}_{12}\text{As}_4\text{S}_5\text{O}_{11} \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz ist unter den vier isolirten Natriumoxysulfarseniaten das relativ schwerst lösliche und bildet mithin die ersten Krystallisationen. Es scheidet sich aus den Lösungen gewöhnlich ab in Form einer farblosen durchscheinenden Masse, bestehend aus verwachsenen säulenförmigen Krystallen, deren meißelförmige Enden an der Oberfläche hervorragen.

\*) Das soeben beschriebene Salz entsteht auch beim Erhitzen einer Lösung des Natriumsulfarseniates ( $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) mit einer genügenden Menge von Aetznatron:



Die beiden resultirenden Salze können leicht durch Krystallisation getrennt werden. Bei dieser Gelegenheit wurden etwas besser ausgebildete Krystalle erhalten, so daß eine krystallographische Bestimmung möglich war. Krystallsystem rhombisch;  $a : b : c = 0,769 : 1 : 0,555$ . Beobachtete Flächen: 0P, P, 4P $\infty$ ,  $\infty$ P. Die Krystalle waren tafelig nach der Endfläche.

Aehnlich wie mit Natronlauge zersetzt sich das Natriumsulfarseniat beim Kochen mit Barytwasser unter Abscheidung eines farblosen krystallinischen Niederschlages von *Baryumdisulfarseniat*  $\text{Ba}_3(\text{AsS}_2\text{O}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (lufttrocken).

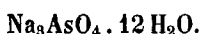


Zuweilen bildet es jedoch auch isolirte säulenförmige Krystalle, geendigt durch gekrümmte Flächen, welche ihnen ein meißelartiges Aussehen verleihen. Die ungünstige Beschaffenheit der Flächen gestattete eingehendere krystallographische Bestimmungen nicht.

Diese Analysenresultate stimmen annähernd mit der Zusammensetzung des Geuther'schen Salzes überein; in der Schwefelmenge zeigt sich jedoch ein etwas bedeutender Unterschied (es wurden bis 1,77 pC. S mehr gefunden als die Theorie verlangt) und entspricht in dieser Beziehung der gefundenen Zusammensetzung besser die oben mitgetheilte Formel  $\text{Na}_{12}\text{As}_4\text{S}_5\text{O}_{11} \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ , wonach das fragliche Salz als Doppelverbindung des Geuther'schen Salzes mit dem früher beschriebenen Natriummonosulfarseniate  $[2(\text{Na}_3\text{AsSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) + \text{Na}_6\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  betrachtet werden könnte.

Berechnet		Gefunden				Geuther'sches Salz
$\text{Na}_{12}$	15,55	15,77	15,89	—	—	15,4
$\text{As}_4$	16,87	17,44	17,40	16,81	—	16,7
$\text{S}_5$	9,01	9,24	9,01	8,93	9,01	10,7
$\text{O}_{11}$	9,91	—	—	—	—	9,0
$48\text{H}_2\text{O}$	48,66	47,97	47,77	—	—	48,2
<hr/>						
100,00.						

### 5) Normales arsensaures Natron,



Außer den im Vorhergehenden beschriebenen Oxysulfarseniaten erhielt ich noch normales arsensaures Natron in farblosen, zuweilen ziemlich großen, säulenförmigen hexagonalen Krystallen. Beobachtete Flächen:  $\infty\text{P}$  und  $\text{OP}$ . Endfläche glatt, Prismenflächen grob gerieft.

Beim Erhitzen von Arsentrioxyd mit einer Lösung von Schwefelnatrium (1 Mlgt.  $\text{As}_2\text{O}_3$  : 2 Mlgt.  $\text{Na}_2\text{S}$ ) entstehen mit-

hin neben braunem Arsen, normales Natriumarseniat und Natriumoxysulfarseniate, von denen durch Umkrystallisiren die vier oben beschriebenen isolirt wurden.

## II. Ueber das sogenannte trisulfarsensaure Natron.

Der Verlauf der Reaction ist verschieden von dem soeben mitgetheilten, wenn das Verhältnifs zwischen den beiden reagirenden Substanzen *entsprechend* abgeändert und zwar eine verhältnißmäfsig geringere Menge des Natriumsulfides verwendet wird, in welchem Falle als Hauptreactionsproducte auftreten: *Arsendisulfid*, *Dinatriumarseniat* und ein in *rothen tafelförmigen Krystallen anschiefsendes Salz*, dessen Eigenschaften fast durchwegs mit dem von H. Nilson beschriebenen trisulfarsensaurem Natron ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ \*) übereinstimmen.

Nachfolgende zwei Verfahren lieferten mir hinlängliche Quantitäten desselben:

1) 1 Th. Aetznatron wird in 4 Th. Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. 2,5 Th. Arsen-*trioxyd* (entsprechend dem Verhältnisse von 1 Mlgt.  $\text{As}_2\text{O}_3$  : 1 Mlgt.  $\text{NaHS}$ ) werden sodann in die auf einem Wasserbade erwärmte Sulphydratlösung eingetragen und schliesslich noch eine halbe Stunde weiter erhitzt. — Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag von *Arsendisulfid*; doch enthält derselbe stets auch einen Theil des ursprünglichen, unzersetzt gebliebenen Arsen-*trioxydes*. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat in einen Glaszylinder mit Alkohol übergossen. — Es bilden sich alsbald zwei Schichten.

Die untere wässrige ölige Schicht erstarrt im Verlaufe einiger Tage zu einem aus kleinen orangefarbigem und gröfseren farblosen Krystallen bestehenden Brei. Nach dem

---

\*) Journ. f. pr. Chem. [2] **11**, 10 ff.

Abgießen der oberen alkoholischen Schicht wird der bezeichnete Brei mit *wenig* Wasser vermischt und *schwach* erwärmt, wodurch sich die farblosen Krystalle lösen, die orangefarbige Substanz ungelöst zurückbleibt. Dieses orangefarbige Pulver besteht, unter dem Mikroscope betrachtet, aus gleichartigen, quer gestreiften Säulchen. Mit einer Sodalösung erhitzt, verwandelt es sich in braunes Arsen und ist mithin Realgar; quantitativ wurden darin 69,04 pC. As und 30,66 pC. S gefunden ( $\text{As}_2\text{S}_3$  enthält 70,07 pC. As und 29,90 pC. S).

Die wässrige, das farblose Salz enthaltende Lösung lieferte beim Verdunsten farblose tafelförmige Kryställchen des secundären monosulfarsensauren Natrons  $\text{Na}_2\text{HASO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  \*).

Aus der *oberen alkoholischen Schicht* schieden sich beim Verdunsten *granatrothe*, sechsseitige, tafelförmige Krystalle ab, später auch farblose Krystalle von *Dinatriumarseniat*.

Bei Einwirkung einer Natriumsulphydratlösung auf Arsentrionoxyd im Verhältniss von 1 Mlgt.  $\text{As}_2\text{O}_3$  : 1 Mlgt. NaHS, wurden mithin gebildet: *Realgar*, *Natriumoxysulfarseniat*, *Dinatriumarseniat* und das *granatrothe Salz*.

2) Die Lösung von 1 Th. Aetznatron in 5 Th. Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, in die erwärmte Lösung ein Gemisch von 4 Th. Arsentrionoxyd und 1 Th. Schwefelblumen eingetragen, schliesslich eine halbe Stunde gekocht und filtrirt. Das goldgelbe Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einer orangerothern breiigen Masse; dieselbe wurde *gelinde* im Wasserbade erwärmt und nun *vorsichtig* Natronlauge bis zur vollständigen Lösung zugesetzt. Die so erhaltene Lösung lieferte beim Stehenlassen *granatrothe* tafelförmige Krystalle, welche von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit entfernt wurden.

---

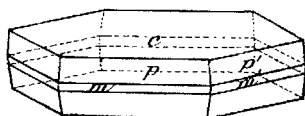
\*) Bei einer anderen Präparation wurden neben diesen tafelförmigen Gestalten noch nadelförmige Kryställchen eines anderen Natriumoxysulfarseniates beobachtet, dessen Zusammensetzung jedoch nicht ermittelt wurde.

Schließlich erstarrt gewöhnlich die Mutterlauge zu einer schmutzig braunroth gefärbten breiigen Masse; wird dieselbe jedoch an einem lauen Orte in einer feuchten Atmosphäre belassen, so verwandelt sie sich allmählich in ein Gemenge von granatrothen sechsseitigen Täfelchen und farblosen, manchmal ziemlich großen farblosen Krystallen von Dinatriumarseniat ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), durchtränkt von nur wenig Mutterlauge.

Als Hauptproducte wurden mithin bei diesem zweiten Verfahren *Dinatriumarseniat* und das *granatrothe Salz* erhalten; mitunter wurden auch Oxysulfarseniate beobachtet, namentlich wenn bei dem oben erwähnten Zusatz von Natronlauge nicht vorsichtig genug verfahren wurde.

Die auf obige Weise erhaltenen rothen Krystalle bilden bis 4 mm breite und  $\frac{3}{4}$  mm hohe Täfelchen, je nach der Dicke braunroth, granatroth bis fast zinnoberroth, lebhaft glänzend. Die Pyramiden- und Prismenflächen sind stark windschief gekrümmt und reflectiren das Signal als ein diagonal lang gestrecktes Band. Die Basis ist oft mit rosettenförmig gruppirten kleinen Täfelchen überdrust. Bisweilen sind die einzelnen Täfelchen zu Aggregaten verwachsen, welche den bekannten Eisenrosen ähneln. Die Ergebnisse der Messungen sind nur approximativ.

System hexagonal :  $c(0001) = OP$ ;  $p(10\bar{1}1) = P$ ,  $m(10\bar{1}0) = \infty P$ . Letztere Fläche selten.



	Beobachtet (Mittel)	Berechnet
$c : p$	$83^{\circ}30'$	—
$p : m$	$7^{\circ}$	$6^{\circ}30'$
$p : p'$	$59^{\circ}3'$	$59^{\circ}34\frac{1}{2}'$

Optisch einaxig. Charakter der Doppelbrechung *negativ*.  
Bei der Analyse wurden folgende Resultate erzielt :

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	Mittel
Na	—	6,40	—	6,15	5,75	—	6,10
As	45,42	—	—	45,81	46,42	—	45,88
S	25,86	26,24	26,13	25,45	26,31	25,57	25,93
H <sub>2</sub> O *)	—	18,32	—	—	—	—	18,32
							96,23
					O (Differenz)		3,77
							100,00.

Wasser zersetzt die rothen Krystalle unter Abscheidung von Arsensulfid; eine weitere Menge desselben wird aus der filtrirten Lösung durch verdünnte Säuren ausgefällt. Immer verbleibt dann jedoch noch ein Theil des Arsens in Lösung in Form von arseniger Säure.

Salzsäure, selbst stark verdünnte, zerlegt die rothe Verbindung gleichfalls unter Abscheidung des gesamten Schwefels und der entsprechenden Arsenmenge in Form von Arsentrisulfid; ein Theil des Arsens verbleibt in Lösung in Form von arseniger Säure. Um die quantitativen Verhältnisse dieser Zersetzung zu ermitteln, wurden gewogene Mengen des gepulverten rothen Salzes (verschiedener Präparationen) mit überschüssiger verdünnter Salzsäure gekocht und das Gewicht des gebildeten Niederschlages bestimmt.

- a. 1,0373 g Substanz und 110 cbcm 8 procentige Salzsäure wurden eine halbe Stunde gekocht, der gebildete gelbe Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Wassertrockenschranke bis zum constanten Gewicht getrocknet. — Gefunden wurden 0,700 g = 67,30 pC. der ursprünglichen Substanz. Beim Erhitzen im Glaskölbchen wurde darin jedoch noch Wasser nachgewiesen. — Deshalb wurden 0,3216 g des getrockneten Niederschlages mit chromsaurem Bleioxyd schwach geglüht und auf diese Weise 0,008 g Wasser gefunden; hieraus ergiebt sich, daß das rothe Salz, bei der Zersetzung mit kochender verdünnter Salzsäure, 65,55 g wasserfreien unlöslichen Rückstandes

\*) Bei 100° getrocknet, verloren die Krystalle 16,17 pC. (b) und 15,98 pC. H<sub>2</sub>O (e); die oben sub b bemerkte Wassermenge wurde beim Erhitzen mit Bleichromat erhalten.

liefert. — Ein anderer Theil des im Wassertrockenschranke getrockneten (also noch wasserhaltigen) Niederschlages wurde analysirt und darin 58,69 pC. As und 38,78 pC. S gefunden; auf 100 umgerechnet: 60,46 pC. As und 39,54 pC. S ( $\text{As}_2\text{S}_3$  verlangt 60,96 pC. As und 39,04 pC. S).

- b. 2,3286 g Substanz und 150 cbcm 5procentige Salzsäure ergaben bei dreistündiger Kochdauer unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers 67,33 pC. wasserfreien Niederschlages; derselbe hinterließ beim Erhitzen einen freilich nur geringen Rückstand.
- c. Bei  $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 1,0956 g Substanz mit überschüssiger 5procentiger Salzsäure wurden 67,90 pC. wasserfreier Substanz gefunden. — Auch dieser Niederschlag hinterließ beim Erhitzen einen geringen, nicht flüchtigen Rückstand.
- d. 1,7211 g Substanz und 100 cbcm Wasser und 10 g concentrirte Salzsäure lieferten 66,01 pC. vollkommen trockenen Niederschlages. — Im Filtrate wurden 7,15 pC. As (auf ursprünglicher Substanz berechnet) gefunden.
- e. 2,0718 g Substanz 3 Stunden mit verdünnter Salzsäure (die Concentration im Journal nicht angemerkt) gekocht. — Gefunden 66,26 pC. wasserfreien Niederschlages.

Der durch Salzsäure abgeschiedene Niederschlag ist *Arsentrisulfid*. Die gefundene (sub a) Zusammensetzung stimmt so ziemlich mit der theoretischen überein, außerdem giebt die ammoniakalische Lösung desselben mit Silbernitrat die dem Arsentrisulfid zukommende Reaction.

In Ammoniak löst sich das rothe Salz auf, aber nicht ohne Zersetzung, denn durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung erhält man das ursprüngliche Salz nicht mehr wieder. Wird die ammoniakalische Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, der schwarze Niederschlag von Schwefelsilber abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, so entsteht ein gelber Niederschlag von *arsenigsaurem Silberoxyd*. Die rothen Krystalle verhalten sich in dieser Beziehung mithin wie ein sulfarsenigsaures Salz.

Auch in Natronlauge lösen sich die rothen Krystalle auf; beim Erhitzen dieser Lösung scheidet sich jedoch braunes

*Arsen* ab. Die vom Arsen abfiltrirte Lösung lieferte beim Verdunsten farblose nadelförmige Krystalle von  $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{O}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — Bei einem anderen derartigen Versuche erhielt ich aus der vom Arsen abfiltrirten Lösung ausserdem nadelförmige farblose Krystalle, welche in ihrer Zusammensetzung sich dem Geuther'schen Salze näherten. — Wahrscheinlich entstehen je nach der Concentration und Menge der verwendeten Natronlauge und nach der Kochdauer verschiedene Oxysulfarseniate. — Auf jeden Fall ist die soeben mitgetheilte Zersetzung durch kochende Natronlauge, wobei Arsen und Natriumoxysulfarseniate überhaupt gebildet werden, wichtig für die Erklärung der Natur der fraglichen rothen Verbindung.

Farbe, Krystallform, gefundene procentische Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften (mit Ausnahme der quantitativen Verhältnisse bei Zersetzung mit Salzsäure) der im Vorhergehenden besprochenen rothen Arsenverbindung zeigen eine so auffallende Uebereinstimmung mit dem von Nilson beschriebenen trisulfarsensaurem Natron ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), dafs die Identität der beiden Substanzen kaum bezweifelt werden kann.

Vergleichen wir vorerst die betreffenden Analysenresultate :

	Nilson		Mittel	Mittel meiner Analysen
Na	6,54	6,37	6,45	6,10
As	44,82	45,36	45,09	45,88
S	26,00	26,29	26,15	25,93
H <sub>2</sub> O	18,50	18,79	18,64	18,32
			96,33	96,23
O (Differenz)			3,67	3,77
			100,00	100,00.

Die Durchschnittszahlen stimmen mithin gut überein. — Die in beiden Fällen aus der Differenz berechnete Sauerstoffmenge beträgt 3,67 resp. 3,77, im Durchschnitt 3,72 pC.

H. Nilson hat bei der Zersetzung seines rothen Salzes mit verdünnter Salzsäure in zwei Versuchen 76,54 pC. resp. 77,64 pC. unlöslichen Rückstands erhalten, darin durchschnittlich 54,12 pC. As und 35,16 S gefunden und angenommen, dafs das fehlende zu 100  $[100 - (54,12 + 35,16) = 10,72 \text{ pC.}]$  Sauerstoff wäre. — Diese Annahme führte zu der Formel  $\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2$  und wäre mithin der bei der Zersetzung des rothen Salzes mit Salzsäure resultirende Niederschlag das Anhydrid der Trisulfarsensäure und die rothe ursprüngliche Verbindung das Natronsalz derselben. — Wie oben mitgetheilt, habe ich bei der entsprechenden Zersetzung mit Salzsäure blofs 65,55 bis 67,33 pC. unlöslichen *wasserfreien* Rückstandes gefunden und ermittelt, dafs derselbe blofses Arsentrisulfid ist.

Um mir volle Gewifsheit zu verschaffen, dafs auch in dieser Beziehung kein Unterschied zwischen den von mir aus Natriumsulphydrat und Arsentrioxyd dargestellten und den nach H. Nilson aus Sodalösung und Arsentrisulfid erhaltenen rothen Krystallen besteht, habe ich nach H. Nilson's Angaben aus Arsentrisulfid mittelst Sodalösung, nur unter Einhaltung etwas abweichender Gewichtsverhältnisse, welche eine günstigere Ausbeute lieferten, das in Frage stehende rothe Salz dargestellt. — Bei der Analyse des so erhaltenen Präparates wurden 26,43 pC. S und 46,05 pC. As gefunden.

1,7548 g desselben wurden zwei Stunden mit verdünnter Salzsäure (1 : 6) gekocht, der gelbe unlösliche Rückstand im Wassertrockenschranke bis zum constanten Gewicht getrocknet und 67,90 pC. erhalten. Beim Erhitzen im Glaskölbchen erwies sich die Substanz noch als wasserhaltig.

Die quantitative Wasserbestimmung ergab, dafs diese 67,90 pC. aus 64,77 pC. wasserfreier Substanz und 3,13 pC. Wasser bestehen. — Diese Zahl nähert sich den von mir in den früher mitgetheilten Versuchen gefundenen Mengen, weicht aber wiederum bedeutend von den Nilson'schen Angaben ab.



Auf Grundlage sämtlicher, von mir gemachten Beobachtungen bin ich der Ansicht, daß das granatrothe Salz kein trisulfarsensaures Natron  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , ist und erachte nachfolgende Gründe für diese meine Ansicht als maßgebend :

1) Weichen die Analysenresultate und die der Nilson'schen Formel entsprechende theoretische Zusammensetzung allzusehr von einander ab :

	Theoretische Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Mittel der Nilson'schen Analysen	Mittel meiner Analysen
Na	6,18	6,45	6,10
As	40,32	45,09	45,88
S	25,81	26,15	25,93
$\text{H}_2\text{O}$	16,94	18,64	18,32
O	10,75	3,67	3,77.

Schon im Arsengehalte ist der Unterschied ein bedeutender, beim Sauerstoff jedoch ein so großer [anstatt 10,75 pC. gefunden (aus der Differenz) durchschnittlich 3,67 und 3,77, also bloß ein Drittel der theoretischen Menge], daß er durch bloße Verunreinigung der ursprünglichen Substanz nicht erklärt werden kann.

2) Wird das granatrothe Salz mit Natronlauge gekocht, so scheidet sich braunes Arsen ab und aus der Flüssigkeit krystallisiren farblose Natriumoxysulfarseniate.

3) Beim Erhitzen des gepulverten granatrothen Salzes im Glaskölbchen mit Soda bildet sich ein *Arsenspiegel*.

4) Die ammoniakalische Lösung des granatrothen Salzes giebt mit überschüssigem Silbernitrat und bei nachfolgendem Ansäuern mit Salpetersäure die Reaction eines sulfarsenigsauren Salzes.

H. Nilson hat diese Beobachtung auch schon selbst gemacht und war deshalb Anfangs versucht, die rothe Verbindung als ein oxysulfarsenigsaures Salz zu betrachten; doch

hat ihn schliesslich die Menge und Zusammensetzung des bei der Zersetzung mit Salzsäure gebildeten Niederschlages veranlaßt, dieselbe trotz der Silberreaction als trisulfarsensaures Natron aufzufassen.

5) Der bei der Zersetzung der ursprünglichen Verbindung mit Salzsäure entstehende Niederschlag ist Arsentrisulfid.

Der gefundenen Zusammensetzung der rothen Verbindung und den bei der Zersetzung mit Salzsäure beobachteten Erscheinungen entspricht am ehesten die empirische Formel  $\text{Na}_8\text{As}_{18}\text{S}_{24}\text{O}_7 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden im Mittel	
		Nilson	Preis
Na	6,23	6,45	6,10
As	45,66	45,09	45,88
S	26,02	26,15	25,93
O	3,79	3,67	3,77
H <sub>2</sub> O	18,30	18,64	18,22
	100,00	100,00	100,00.

Bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure :

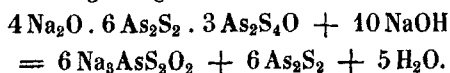
$\text{Na}_8\text{As}_{18}\text{S}_{24}\text{O}_7 + 8\text{HCl} = 8\text{As}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 8\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$   
entstehen theoretisch 66,61 pC.  $\text{As}_2\text{S}_3$ , während von mir gefunden wurden 65,55 bis 67,33 pC.

Meiner Ansicht nach ist die granatrothe Verbindung zwar ein oxysulfarsensaures Salz, in welchem jedoch neben Natron auch *Arsendisulfid als schwach basischer Bestandtheil* enthalten ist und kommt ihr die Formel  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{As}_2\text{S}_2 \cdot 3\text{As}_2\text{S}_4\text{O} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  zu.

Nachfolgende Erwägungen unterstützen diese Auffassung :

1) Macht die rothe Farbe der Verbindung die Präexistenz des Arsendisulfides in derselben wahrscheinlich.

2) Ein Salz von der eben mitgetheilten Formel müßte sich mit Natronlauge folgendermassen zersetzen :



Das gebildete Arsendisulfid zersetzt sich in Gegenwart von überschüssigem Natron weiter unter Bildung von braunem Arsen und Geuther'schem Natriumoxysulfarseniate. In der That wurden diese sämmtlichen Zersetzungsproducte bei diesbezüglichen Versuchen (siehe oben) nachgewiesen.

3) Bei der Darstellung der granatrothen Verbindung bildet sich wirklich Arsendisulfid, welches sich theilweise als solches abscheidet.

Der Umstand, dass die Verbindung gegenüber einigen tiefer eingreifenden Reagentien sich wie ein oxysulfarsenigsaures Salz verhält, kann der eben mitgetheilten Auffassung nicht besonders hinderlich sein, nachdem bei der geringen Stabilität derselben bei Einwirkung der betreffenden Agentien leicht eine derartige Umsetzung des Arsendisulfides und der Oxysulfarsensäure eintreten kann, dass Arsen, Schwefel und Sauerstoff derselben als Arsentrisulfid und arsenige Säure zum Vorschein kommen.

### III. Verhalten von Natriumsulfarseniat zu den Salzlösungen einiger Schwermetalle.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über Arsenverbindungen habe ich auch das Verhalten von Natriumsulfarseniat ( $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) zu den Salzlösungen einiger Schwermetalle geprüft.

#### a) *Natriumsulfarseniat und Silbersalze.*

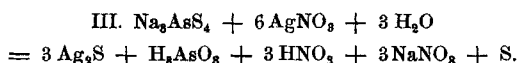
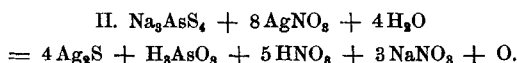
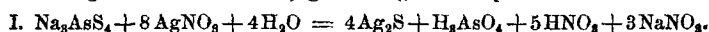
Der Verlauf der Reaction ist ein verschiedener, je nachdem ein Ueberschuss des einen oder des anderen Salzes verwendet wird.

Vermischt man eine Lösung des Natriumsulfarseniats mit überschüssigem Silbernitrat, so entsteht bekanntlich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber; die filtrirte Lösung liefert, mit Ammoniak neutralisirt, einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd.

Wird jedoch die Lösung des Natriumsulfarseniates vor der Fällung mit Silbernitrat mit Ammoniak versetzt, so liefert die vom gebildeten Schwefelsilber abfiltrirte Lösung bei der Neutralisation mit Salpetersäure einen rothbraunen Niederschlag von Silberarseniat.

Die eben mitgetheilten Reactionen sind freilich schon lange bekannt, doch ist bisher nicht erklärt worden, warum, je nachdem die Fällung bei Gegenwart oder Abwesenheit von Ammoniak vorgenommen wird, Arsensäure resp. arsenige Säure entsteht.

Im Verlaufe einer diesbezüglichen, von mir gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Raýman durchgeführten Untersuchung \*) wurde gefunden, dafs der Verlauf der Reaction eventuell den nachfolgenden Zersetzungsgleichungen entspricht.



Der in Gleichung II vorkommende Sauerstoff entweicht nicht als solcher, sondern oxydirt eine entsprechende Menge Schwefel zu Schwefelsäure.

Im Sinne der Gleichung I vollzieht sich die Zersetzung, wenn Natriumsulfarseniat mit überschüssiger ammoniakalischer Silbernitratlösung behandelt wird.

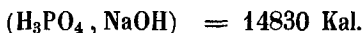
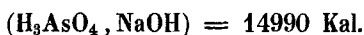
Wird Silbernitrat im Ueberschufs jedoch ohne Ammoniak angewendet, so verläuft die Reaction gleichzeitig nach sämtlichen drei Gleichungen und werden etwa 63 pC. des Gesamtarsens in arsenige Säure verwandelt, der Rest tritt als

---

\*) Die Resultate dieser Untersuchung wurden ausführlich nebst den zugehörigen Beleganalysen im „Bulletin de la société chimique 47, 892“ veröffentlicht (Referat : Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, III, 684; daselbst irrthümlich blofs Raýman citirt).

Arsensäure auf\*). Wird die Fällung unter Zusatz von Salpetersäure vorgenommen, so steigt mit der Menge der zugesetzten Salpetersäure auch die Menge der gebildeten arsenigen Säure.

Dieser verschiedene Verlauf der Reaction läßt sich auf folgende Weise erklären. Die Arsensäure ist eine starke Säure, deren thermischer Effect mit dem Effect der stärksten Säuren verglichen werden kann.



Die arsenige Säure muß in ihrem Verhalten zu Basen jedoch als eine nur schwache Säure betrachtet werden :



und ist sogar nicht frei von basischen Eigenschaften (Löslichkeit des Arsentrioxydes in Säuren, Verbindung desselben mit Schwefelsäure u. s. f.).

Ist bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Natriumsulfarseniat Ammoniak zugegen, so bewirkt dieses die Bildung der starken Säure, der Arsensäure, während die Abwesenheit einer starken Base und Gegenwart resp. Bildung einer Säure einen solchen Verlauf der Reaction bedingt, bei welcher das eher basische Arsentrioxyd entsteht, und zwar, je mehr Säure vorhanden ist, um so mehr Arsentrioxyd wird gebildet.

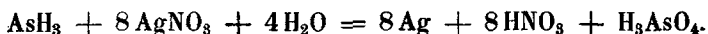
---

\*) Dafs die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung bei der Neutralisation mit Ammoniak blofs einen gelben Niederschlag ( $Ag_3AsO_3$ ) liefert, erklärt sich aus dem Umstande, dafs der grösste Theil des gleichzeitig gebildeten arsensauren Silberoxydes beim Schwefelsilber zurückbleibt. Aus einem Gemische von arsenig- und arsensaurem Silberoxyd löst nämlich eine zur Lösung beider Salze ungenügende Menge Salpetersäure vorerst das arsenigsaure Salz auf; dieser Fall tritt eben bei der Zersetzung von Natriumsulfarseniat mit neutraler Silbernitratlösung ein. Gegen Ammoniak verhält sich das Gemisch der beiden genannten Silbersalze umgekehrt.

Dafs die Gegenwart von Ammoniak, eventuell von freier Säure, den Verlauf der Reaction in eben angedeuteter Weise zu beeinflussen vermag, erhellt übrigens auch aus dem Verhalten von Arsenwasserstoff zu einer Silbernitratlösung.

Beim Einleiten von Arsenwasserstoff in ein Lösung von Silbernitrat verläuft bekanntlich die Reaction folgendermafsen :  

$$\text{AsH}_3 + 6 \text{AgNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 6 \text{Ag} + 6 \text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_3.$$
 Verwendet man jedoch eine ammoniakalische Silbernitratlösung, so entsteht Arsensäure :



Wir haben es hier augenscheinlich mit einer sog. prädisponirenden Reaction zu thun, deren eine hinlängliche Zahl in der Chemie bekannt ist.

---

Bei allmählichem Zusatz von Silbernitrat zu einer überschüssigen Lösung von Natriumsulfarseniat entstehen lichtgefärbte, gelbe bis orangefarbige Niederschläge, welche jedoch leicht, besonders rasch beim Erwärmen, sich dunkler färben. — Wahrscheinlich entsteht hier vorerst das normale *Silbersulfarseniat* ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$ ), welches jedoch unbeständig ist und besonders leicht beim Erwärmen Schwefelsilber abspaltet. — Reines  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  darzustellen ist mir bisher nicht gelungen.

Versetzt man die Natriumsulfarseniatlösung vorerst mit einer hinreichenden Menge von Cyankalium und dann mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge von Silbernitrat, so resultiren je nach dem Verhältnisse, in welchem die bezeichneten Substanzen verwendet werden, orangerothe bis bräunliche Niederschläge. — Wenn man im letzteren Falle noch Cyankalium hinzufügt und einige Tage in einem verschlossenen Kolben stehen läfst, so verliert sich die dunkle Färbung, und am Boden des Gefäßes lagern sich lichter oder dunkler roth gefärbte Kryställchen von künstlichem *Proustīt*  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  ab.

	Berechnet	Gefunden
Ag <sub>3</sub>	65,41	64,65
As	15,16	15,25
S <sub>3</sub>	19,43	19,64
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,54.

b) *Natriumsulfarseniat und Mercurisalze.*

Beim Vermischen der Lösungen gleicher Gewichtstheile Natriumsulfarseniat und Mercurichlorid entsteht ein orangegelber Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen der Flüssigkeit schwärzt. Der in der Kälte gefällte und mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag färbte sich beim Trocknen bei 100° olivengrün. Beim Erhitzen im Glaskölbchen färbt sich die Substanz schwarz und wird krystallinisch, schmilzt bei weiterem Erhitzen und verflüchtigt sich schliesslich unter Bildung eines schwarzen Sublimates von Schwefelquecksilber und eines gelben von Schwefelarsen.

Der Analyse des bei 100° C getrockneten Niederschlages zufolge ist derselbe *Mercurisulfarseniat*  $Hg_3(AsS_4)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Hg <sub>3</sub>	59,63	59,85
As <sub>2</sub>	14,90	14,91
S <sub>3</sub>	25,47	25,79
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,55.

Vermischt man die Natriumsulfarseniatlösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid und erhitzt, so verwandelt sich der Anfangs gebildete orangefarbene Niederschlag in einen weissen pulverförmigen Körper, 2HgS.HgCl<sub>2</sub>. Gefunden wurden 79,74 pC. Hg und 8,45 pC. Cl (S wurde quantitativ nicht bestimmt), 2HgS.HgCl<sub>2</sub> verlangt 81,63 pC. Hg und 9,66 pC. Cl.

c) *Natriumsulfarseniat und Kupfersalze.*

Beim Vermischen der Lösungen von Natriumsulfarseniat und Kupfervitriol (auf 2 Gwth. Na<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O : 3 Gwth. CuSO<sub>4</sub>.

5 H<sub>2</sub>O) entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher seine Farbe beim Erhitzen der Flüssigkeit nicht ändert. Derselbe wurde mit heissem Wasser ausgesüßt und bei 100° getrocknet.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht der Formel Cu<sub>3</sub>(AsS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, und ist der bei 100° getrocknete Niederschlag mithin *Cuprisulfarseniat*.

	Berechnet	Gefunden
Cu <sub>3</sub>	31,84	31,46
As <sub>2</sub>	25,16	25,11
S <sub>8</sub>	43,00	43,22
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,79.

Beim Erhitzen unter Abschlufs der Luft entsteht ein Sublimat von Schwefelarsen und Schwefel, und der Rückstand bildet eine dunkelgraue, halbmattglänzende, krystallinische Masse; der Gewichtsverlust betrug 32,10 pC. Der nichtflüchtige Rückstand enthielt 47,63 pC. Cu, 19,44 pC. As und 32,40 pC. S, welche Zusammensetzung der Formel Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> (3 Cu<sub>2</sub>S. As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) entspricht. Der beim Erhitzen des Cuprisulfarseniates verbleibende Rückstand ist mithin *Cuprosulfarseniat*.

Die Zersetzung dürfte folgendermassen verlaufen :



Dieselbe bedingt einen Gewichtsverlust von 34,02 pC., während gefunden wurden 32,10 pC.

Kocht man den obigen rothbraunen Niederschlag mit einer Lösung von Kupfersulfat, so verwandelt sich derselbe in schwarzes Schwefelkupfer; dasselbe bildet sich direct beim Vermischen der kochenden Lösungen von überschüssigem Kupfersulfat und Natriumsulfarseniat. Das Filtrat enthält arsenige Säure.

#### d) *Natriumsulfarseniat und Zinksalze.*

Beim Eintropfen einer verdünnten Zinkvitriollösung in eine concentrirte Natriumsulfarseniatlösung bildet sich ein gelblicher Niederschlag, welcher sich jedoch rasch wieder löst.



Hält man mit dem Zusatze des Zinksalzes ein, sobald der Niederschlag nur sehr langsam in Lösung übergeht, so scheidet sich binnen Kurzem aus der Flüssigkeit ein gelblicher krystallinischer Niederschlag ab. Aus der abgegossenen Lösung schieden sich bei längerem Stehen noch weitere krystallinische Krusten an den Wänden und am Boden des Gefäßes ab, mitunter auch gröfsere, bis 0,5 mm lange Kryställchen.

Diese krystallinische Substanz ist *Natriumzinksulfarseniat*  $\text{NaZnAsS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die Analysenresultate verschiedener Präparationen (zwischen Filtrirpapier getrocknet) sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt :

	Berechnet	Gefunden			
Zn	17,90	16,38	16,75	15,45	16,58
Na	6,34	—	—	7,30	—
As	20,64	19,87	19,75	18,57	—
S <sub>4</sub>	35,28	35,18	—	36,98	35,27
4 H <sub>2</sub> O	19,84	—	20,27	—	—
	100,00.				

In heifsem Wasser löst sich das Salz ziemlich leicht, scheidet sich jedoch beim Erkalten der Lösung nicht mehr wieder als solches ab, sondern es entsteht ein lichtgelber flockiger Niederschlag von Zinksulfarseniat.

Beim Vermischen kalter Lösungen von Zinkvitriol und Natriumsulfarseniat (auf 3 Gwth.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : 2 Gwth.  $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) bildet sich ein voluminöser gelblicher Niederschlag, welcher beim Erhitzen sich zu lichtgelben Flocken zusammenballt. Derselbe ist *Zinksulfarseniat*  $\text{Zn}_3(\text{AsS}_4)_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
Zn <sub>3</sub>	32,31	—	32,19
As <sub>2</sub>	24,99	22,92	23,75
S <sub>8</sub>	42,70	42,19	42,23
	100,00		98,17.

Beim Versetzen von überschüssiger Zinksulfatlösung mit relativ wenig Natriumsulfarseniat und etwa einhalbstündigem

Kochen wird der Anfangs gelbliche Niederschlag weiß und ist dann *Schwefelzink*. Ein derartiger getrockneter Niederschlag enthielt bloß 0,3 pC. As, daneben 33,16 pC. Zn, während ZnS 33,0 pC. Zn verlangt.

Soweit ich also bisher das Verhalten des Natriumsulfarsenates zu den Lösungen verschiedener Metallsalze (Ag, Hg, Cu, Zn) untersucht habe, wurde gefunden, daß bei Ueberschuß der ersteren Verbindung Niederschläge der betreffenden Metallsulfarseniate entstehen, von denen einige (Ag, Hg) unbeständig sind und namentlich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Abspaltung des Sulfides ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{HgS}$ ) sich zersetzen. Bei Anwendung von überschüssigem Metallsalze entstehen die zugehörigen Sulfide.

Unter gleichzeitiger Anwendung von Cyankalium und überschüssigem Natriumsulfarseniat entsteht mit Silbersalzen sulfarsenigsaures Silber; vorläufige Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß auch bei Anwendung anderer Metallsalze eine ähnliche Reduction zu sulfarsenigsaurem Salze eintritt.

Anorgan. Laboratorium der böhmisch-technischen Hochschule in Prag.

---

## Ueber Alkylderivate des Hydroxylamins; von *Robert Behrend* und *Karl Leuchs*.

### I. Mittheilung.

(Eingelaufen am 1. März 1890.)

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Hoffnung unternommen, daß die Kenntniss der Alkylderivate des Hydroxylamins zur richtigen Beurtheilung der merkwürdigen Isomerieverhältnisse, welche von Lossen, Victor Meyer, Beckmann und deren Mitarbeitern an verschiedenen Derivaten des