

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.

Von Dr. B. Brauner und F. Tomíček.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der k. k. böhmischen Universität.)

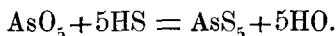
(Vorgelegt in der Sitzung am 20. October 1887.)

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Arsensäure ist eine in chemischen Laboratorien täglich ausgeführte Operation. Doch sind die Ansichten über die bei dem genannten Vorgange stattfindende Reaction nichts weniger als klar.

A. Historisches.

Nach Berzelius¹ bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einigermassen concentrirte Arsensäurelösung das Arsenpentasulfid.

Nach Gmelin² tritt dabei der folgende Vorgang ein:



H. Ludwig³ führt an, dass Wackenroder in seinem Dictate der gerichtlichen Chemie sagt, Arsensäure werde auch bei Gegenwart von Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zuerst zu arseniger Säure reducirt und später als Arsentrisulfid (mit Schwefel gemengt) gefällt.

Nach H. Rose (Handbuch 1851, S. 383) kann aus dem so dargestellten Niederschlag durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat braunes Silberarseniat dargestellt werden, während reines Arsentrisulfid gelbes Silberarsenit liefert.

Otto (Lehrb. 2. Aufl. 1019), Fresenius (Analyse 1856), Will (Analyse 1857) und Wicke (Analyse 1857) halten den bei

¹ Berzelius, Pogg. Ann. 7, S. 2.

² Gmelin's Handb., 5. Aufl. 1853, 2. Bd. 690.

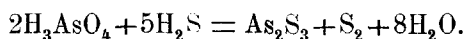
³ H. Ludwig, Archiv Pharm. Bd. 147, 32—34.

der genannten Reaction entstehenden Niederschlag für Arsenpentasulfid.

Ludwig (l. c.) findet, dass bei dieser Reaction anfangs hellgelber (!) Schwefel entsteht, später citronengelbes Arsentrisulfid und hält den gebildeten Niederschlag für ein Gemenge beider.

H. Rose¹ leitet in eine Arsensäurelösung Schwefelwasserstoff ein, erwärmt, filtrirt den ausgeschiedenen gelben Schwefel ab und beweist durch Zusatz von Silbernitrat zu dem Filtrat und die dabei eintretende Bildung von gelbem Silberarsenit (neben braunem Arseniat), dass eine Reduction zu arseniger Säure erfolgt sei. Den durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschlag hält er für ein Gemisch von $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ und schliesst aus der Analogie, dass auch das Antimonpentasulfid wie das Arsenpentasulfid wohl in Verbindung, nicht aber in isolirter Form bestehen können.

Seit dieser Zeit wird die Reaction, wie folgt, ausgedrückt:



Wir können nicht umhin, zu bemerken, dass die Versuche aller bisher angeführten Forscher nur qualitativ waren, und dass weder die Producte der Reaction analysirt, noch die Reaction selbst quantitativ verfolgt worden ist.

Erst im Jahre 1878 hat Bunsen² gezeigt, dass man durch Fällung einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung eines arsen-sauren Salzes mit überschüssigem Schwefelwasserstoff in der Wärme die Arsensäure glatt in das Arsenpentasulfid überführen und als solches wägen kann.

Trotz dieser Arbeit Bunsen's findet man die Möglichkeit einer verschiedenen Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure in den meisten neueren Lehrbüchern der Analyse nicht erwogen, mit Ausnahme etwa von Fresenius' neuester Auflage der qualitativen Analyse und E. Ludwig's³ ausgezeichnetem Handbuch.

¹ H. Rose. Pogg. Ann. **107**, 186.

² Bunsen, Liebig's Ann. **192**, 305—328.

³ E. Ludwig, Medicin. Chemie, Wien und Leipzig 1885, S. 216 und 260.

B. Eigene Versuche.

In Anbetracht dieses zwischen den Angaben von Berzelius und Bunsen einerseits, sowie von Wackenroder, H. Ludwig und H. Rose anderseits bestehenden Widerspruches haben wir diesen Gegenstand etwas eingehender untersucht.

Erste Versuchsreihe. Saure Lösungen arsensaurer Salze.

Wir hatten zunächst 3·000 Grm. reines Arsentrioxyd in 100 Grm. Kalihydrat und Wasser gelöst und die durch Behandeln mit Chlor und Salzsäure streng nach Bunsen dargestellte salzsaure Lösung von Arsensäure auf 1 Liter verdünnt (Arsensäurelösung A). Der zur Fällung angewandte Schwefelwasserstoff war entweder aus arsenfreiem Material dargestellt oder nach Jacobsen¹ durch Leiten über mit Jod imprägnirte Glaswolle und Wasser gereinigt.

Versuch I. 100 CC. der Arsensäurelösung A (entsprechend 0·3 Grm. Arsentrioxyd) wurden mit aller Sorgfalt nach Bunsen als Arsenpentasulfid gefällt. Die Lösung wurde nach Verdünnen mit 50 CC. Wasser in einem grossen, mit heissem Wasser gefüllten Becherglas auf 60° erwärmt und in dieselbe reiner Schwefelwasserstoff durch drei Stunden bei 60°, dann bis zum Erkalten eingeleitet.

Bei sechs Gasblasen in der Secunde zeigte sich die erste Trübung nach 3 Minuten, der erste Niederschlag nach 5 Minuten. Nach 24stündigem Stehen wurde auf einem gewogenen Filter filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen,² bei 107° zum constanten Gewichte getrocknet und gewogen.³

¹ Jacobsen, Berl. Ber. **20**, 1999.

² Das Arsenpentasulfid ist, wie Bunsen bemerkt, in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich, aber zuweilen laufen beim Übergiessen des feinvertheilten Niederschlages mit Alkohol sehr geringe Spuren durchs Filter, wie sich durch Prüfung der eingedampften alkoholischen Filtrate nach Babo und Fresenius nachweisen lässt. Doch sind die so verloren gegangenen Spuren von Arsen stets geringer, als die sonstigen unvermeidlichen Versuchsfehler.

³ Das Filter wurde stets in einem gut verschlossenen Bunsen'schen Stöpselglas gewogen; da sich aber sein Gewicht je nach der Länge des Verweilens im Exsiccator und auf der Wage beständig ändert, so wurde auf

Das Gewicht des Niederschlages entsprach genau der von der Theorie verlangten, bei der Überführung von 0·3 Grm. arseniger Säure in Arsenpentasulfid resultirenden Menge

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
Pentasulfid . . .	0·4701 Grm.	0·4701 Grm.

Versuch II. 100 CC. der Lösung A (entsprechend 0·3 Grm. As_2O_3) wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt und bei 17° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Bei sechs Gasblasen in der Secunde zeigt sich die erste Trübung erst nach 15 Minuten, der erste deutliche Niederschlag erst nach 30 Minuten. Nach 24 Stunden wurde das Einleiten unterbrochen und nach weiteren 24 Stunden filtrirt u. s. w. Das Gewicht des bei 107° getrockneten Niederschlages betrug 0·4599 Grm. (statt 0·4701 Grm.) und demnach bestand entweder der Niederschlag zum Theil aus Trisulfid oder war die Fällung unvollständig. Es zeigte sich, dass das Letztere der Fall war, denn, nachdem das Filtrat von Neuem mit Schwefelwasserstoff bei 60° (und sonst wie in Versuch I) behandelt wurde, erhielt man noch 0·0106 Grm. Arsenpentasulfid. Die Summe beider Gewichte entspricht der für Arsenpentasulfid theoretisch berechneten Menge

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
Pentasulfid . . .	0·4701 Grm.	0·4705 Grm.

Aus diesem Versuche sieht man, dass auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte salzsaure Lösung eines arsensauren Salzes (bei Gegenwart von viel Kaliumchlorid) das Arsen als Pentasulfid gefällt wird. Doch ist die Fällung in der Kälte für analytische Zwecke ungeeignet, da sie viel Zeit in Anspruch nimmt und dazu unvollständig ist, denn nach 24stündiger Einwirkung und noch 24stündigem Stehen blieben 2·25% der Gesamtmenge ungefällt.

Versuch III wurde genau wie Versuch II ausgeführt. Temperatur 24° C., Volum 150 CC. Nach 24 Stunden wurden

die rechte Wagschale ein Stöpselglas mit gleich behandeltem Papierfilter als Tara gestellt und so, bei gleicher Einwirkung der Feuchtigkeit auf beide Filter, der genannte Fehler eliminiert.

gefällt 0·4719 Grm. und aus dem Filtrat noch 0·003 Grm. Pentasulfid = 0·63%.

Versuch IV. Um den Nachweis zu führen, dass der in der Kälte entstehende Niederschlag wirklich das Arsenpentasulfid ist (einem Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel entzieht Schwefelkohlenstoff den letzteren, wie unten gezeigt wird), wurden 500 CC. der Lösung A durch 36 Stunden bei 17° mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann nach weiteren 12 Stunden filtrirt und zuerst durch gründliches Ausschütteln mit Wasser im Kolben, dann auf dem Filter gewaschen, nachher mit Alkohol ausgesüsst und mit grossen Mengen von frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff längere Zeit und wiederholt gewaschen, um jede Spur von beigemengtem freien Schwefel zu entfernen und, nach Verdrängen des Schwefelkohlenstoffs durch Alkohol, bei 107° getrocknet.

Das in der Kälte dargestellte Arsenpentasulfid ist hell citrongelb und ungemein fein vertheilt im Vergleich mit dem in der Wärme dargestellten. Das trockene Sulfid wird beim Versuch, dasselbe zu zerreiben, so stark elektrisch, dass es aus dem Gefäss nach allen Seiten weit umherspringt. Seine Analyse ergab folgendes Resultat:

- a) 0·6094 Grm. mit Salpetersäurehydrat und Kaliumchlorat oxydirt und mit Salzsäure eingedampft gaben 0·0297 Grm. Schwefel (4·874%) und nach gewohnter Reinigung des zuerst erhaltenen unreinen Baryumsulfats 2·0717 Grm. reines BaSO_4 (= 46·746% S).
- b) 0·5303 Grm. Sulfid in gleicher Weise behandelt ergaben 0·0472 Grm. Schwefel (= 8·901%) und 1·6469 Grm. BaSO_4 (= 42·702% S).

Die Menge des in dem auf kaltem Wege dargestellten Arsenpentasulfid enthaltenen Arsens konnte theils aus der Differenz der unter a) und b) erhaltenen Procente Schwefel von 100, theils aber aus den partielle Synthesen repräsentirenden Versuchen II und III berechnet werden:

- c) 0·3 Grm. As_2O_3 , enthaltend 0·2272 Grm. As, lieferten 0·4705 Grm. Arsenpentasulfid (Versuch II).
- d) 0·3 Grm. As_2O_3 lieferten 0·4749 Grm. Arsenpentasulfid (Versuch III).

	Berechnet	Gefunden			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
As ₂ = 150	48·34	(48·38)	(48·40)	48·30	47·86
S ₃ = 160·3	51·66	51·62	51·60	(51·70)	(52·14)
	310·3	100·00	100·00	100·00	100·00

In gleicher Weise berechnet, ergibt sich die Zusammensetzung des in Versuch I in der Wärme dargestellten Pentasulfids:

e) 0·3 Grm. As₂O₃ lieferten 0·4701 Grm. Arsenpentasulfid.

	Berechnet	Gefunden
Arsen	48·34	48·34
Schwefel .	51·66	51·66
	100·00	100·00

Daraus ergibt sich auch, dass die Zusammensetzung des in der Wärme und des in der Kälte dargestellten Arsenpentasulfids gleich ist.

Zweite Versuchsreihe. Lösungen reiner Arsensäure.

Arsensäure wurde durch Behandeln von reinem glasigen Arsentrioxyd mit Salpetersäure dargestellt. Da aber durch die bei der Auflösung entwickelten salpetrigen Dämpfe eine nicht unbedeutende Menge von Arsensäure mit fortgerissen wird, so mussten wir die Operation in einer Weise ausführen, bei der jeder Verlust vermieden wird.

In den Hals eines kleinen Kölbchens war eine breitere Glasröhre, welche an eine engere Röhre angeschmolzen war, luftdicht eingeschliffen. Die enge Röhre war einigemal gebogen und an den Biegungen kleine Kugeln daraus geblasen. Nach Übergießen des Arseniks im Kolben mit verdünnter destillirter Salpetersäure wurde derselbe mit der Glasröhre, deren kugelige Erweiterungen ebenfalls mit Salpetersäure gefüllt waren, in der Weise verschlossen, dass bei schiefer Stellung des Kolbens das gebogene offene Ende der Glasröhre nach unten in eine mit Salpetersäure gefüllte Eprouvette mündete. So werden alle von den Gasen mitgerissenen Tröpfchen vollkommen wieder condensirt. Die Glasgefäße wurden vorher längere Zeit mit kochendem Königswasser

behandelt. In dieser Weise wurden 5·0 Grm. Arsentrioxyd in Lösung gebracht und die erhaltene Arsensäure, nachdem durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser die letzten Spuren von Salpetersäure entfernt waren, mit Wasser auf 500 CC. verdünnt (Lösung *B*).

Wir untersuchten zunächst, wie sich die wässrige Lösung von Arsensäure gegen reducirende Agentien im Allgemeinen verhält.

Bunsen (l. c. 321) hatte eine Lösung, die durch Behandeln von 0·1913 Grm. arseniger Säure mit Kalihydrat, Chlor und Salzsäure dargestellt war, in einem bedeckten Becherglase mit 100 CC. concentrirter schwefliger Säure 20 Stunden lang in der Wärme digerirt, die schweflige Säure aus der erkalteten Flüssigkeit durch einen Luftstrom vollständig entfernt und die Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der erhaltene Niederschlag war ein Gemenge, bestehend in 100 Theilen aus 48·17 Trisulfid und 51·27 Pentasulfid. Die Reduction war demnach trotz der langen Digestion mit schwefliger Säure etwa bis zur Hälfte fortgeschritten.

Wir wiederholten den Versuch mit einer Lösung von reiner Arsensäure.

Versuch V. 50 CC. der Lösung *B*, enthaltend Arsensäure, aus 0·5 Grm. arseniger Säure dargestellt, wurden in einem bedeckten Becherglase mit 100 CC. concentrirter schwefliger Säure 20 Stunden lang bei 60° C. digerirt und die Lösung ganz genau so, wie oben von Bunsen beschrieben wurde, behandelt. Der erhaltene orangefarbige Niederschlag wog 0·6209 Grm. Das Gewicht des Arsenpentasulfids sollte 0·7836 Grm., das des Arsentrisulfids 0·6216 Grm. betragen. Da das Filtrat vollkommen arsenfrei war, so muss der Niederschlag für reines Arsentrisulfid angesehen werden.

	Berechnet	Gefunden
Arsentrisulfid..	0·6216 Grm.	0·6209 Grm.

Aus diesem Versuche sieht man nicht nur, dass die Lösung freier Arsensäure durch schweflige Säure vollkommen reducirt wird, sondern auch (durch Vergleich mit Bunsen's parallelem Versuche), dass die absolute Menge der reducirten Arsensäure viel grösser ist und die Reduction unter ganz gleichen

Bedingungen viel leichter vor sich geht, als bei Anwendung der stark chlorwasserstoffsäuren Lösung eines arsensauren Salzes.

Durch die nun folgenden Versuche sollte ermittelt werden, ob und inwiefern die Lösungen freier Arsensäure auch der Reduction durch Schwefelwasserstoff weniger leicht widerstehen als salzsaure Lösungen eines Arseniats.

Leitet man in eine Auflösung von Arsensäure in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einen nicht zu langsamen Strom von Schwefelwasserstoff, so wird die Flüssigkeit je nach der Concentration nach 5—15 Minuten opalisirend und dann milchig getrübt, aber der, anfangs wie feinvertheilter Schwefel aussehende Niederschlag nimmt bald eine hellcitronengelbe Farbe an und ist zuweilen durchscheinend, besonders bei nur wenigen Graden über Null. Dasselbe tritt ein nach Zusatz von viel Schwefelwasserstoffwasser zu einer verdünnten Arsensäurelösung. Wird die Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, so geht sie in der Form einer hellcitronengelben Milch vollkommen durch das Filter hindurch und nach Auswaschen mit Wasser bleibt auf dem Filter nichts zurück. Der Niederschlag, in grösserer Menge dargestellt, hat die Farbe und hauptsächlich auch die Zusammensetzung des Arsenpentasulfids (s. unten) und Alles führt zu der Annahme, dass unter den genannten Umständen, besonders bei niedriger Temperatur, eine neue colloidale Modification des Arsenpentasulfids entsteht. In der hellgrünlichgelben Milch zeigt sich bei gewisser Verdünnung auch nach mehrtägigem Stehen bei 2—4° C. nicht der geringste Unterschied zwischen Flüssigkeit und Niederschlag; bei etwa 20° aber findet die Absonderung des noch immer unfiltrirbaren Niederschlages aus der trüben Flüssigkeit etwas weniger langsam statt.

Durch Zusatz einer Säure oder auch einer Salzlösung wird der Niederschlag bald flockig und besonders bei etwas höherer Temperatur (z. B. 20° C.) und nach längerem Stehen in Wasser unlöslich, so dass er sich dann sowohl filtriren, als auch mit Wasser auswaschen lässt. Dies entspricht einem Übergange der colloidalen Form in die gewöhnliche.

Über die Producte anhaltender Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen reiner Arsensäure geben die folgenden Versuche Bescheid.

Versuch VI. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* (entsprechend 0·5 Grm. As_2O_3) wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt und bei 16—18° C. mit einem raschen Strome von Schwefelwasserstoff behandelt. Neben den oben ausführlich beschriebenen Erscheinungen bemerkt man nach mehreren Stunden, dass die Farbe des Niederschlages aus Citronengelb in Orangegelb verwandelt wird, woraus man schon auf theilweise Bildung von Arsentrisulfid schliessen kann.

Nach 48 Stunden wurde das Einleiten von Schwefelwasserstoff unterbrochen und, um den gebildeten Niederschlag filtriren, sammeln und wägen zu können, mit 10 CC. Salzsäure und einer Lösung von 10 Grm. Salmiak in Wasser versetzt. Nach kurzem Erwärmen der Flüssigkeit scheidet sich der Niederschlag vollkommen ab.

Da der Niederschlag viel freien Schwefel enthält, so muss er nach üblichem Auswaschen mit Wasser und Alkohol längere Zeit und wiederholt mit reinem Schwefelkohlenstoff behandelt werden, was am besten in der Weise geschieht, dass man die Trichterröhre unten verstopft und Schwefelkohlenstoff aufs Filter giesst. Die Extraction des freien Schwefels ist erst dann als vollkommen anzusehen, wenn der Schwefelkohlenstoff sechs- bis achtmal, und zwar im Ganzen gegen eine halbe Stunde eingewirkt hatte.¹

¹ Um die Wirkung von Schwefelkohlenstoff auf Gemenge von Arsen-sulfiden mit (durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs entstandenem) Schwefel und die Löslichkeit des letzteren in Schwefelkohlenstoff zu studiren, wurden folgende zwei Versuche angestellt:

Versuch VII. Eine salzsaure Lösung von Kaliumarseniat, entsprechend 0·15 Grm. As_2O_3 , wurde bei Gegenwart von 1 Grm. $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ auf 60° erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das entstehende Eisenchlorür hatte auf die Arsensäure keine reducirende Wirkung ausgeübt. Der Niederschlag von Arsenpentasulfid + Schwefel wurde nur flüchtig viermal mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Nach erstem Trocknen wog er 0·2604 Grm. statt 0·2350 Grm. und nach nochmaligem wiederholten Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff 0·2548 Grm., so dass von den durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenchlorid entstandenen 0·0591 Grm. Schwefel nach erster Behandlung 0·0254 Grm., nach zweiter Behandlung 0·0198 Grm. wahrscheinlich grösstentheils als unlöslicher Schwefel, der sich unter diesen Umständen nach Selmi (Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl., 1. Bd., 2. Abth., S. 166) bilden soll, beim Niederschlage zurückblieben.

Das Gewicht des bei 107° getrockneten Niederschlages betrug 0·7606 Grm.

Aus dem Filtrate wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 70° C. und dann zum Erkalten noch 0·0010 Grm. Arsenpentasulfid erhalten, woraus man sieht, dass die Fällung bis auf 0·13% vollständig war.

Das Gesamtgewicht des Niederschlages betrug 0·7616 Grm. (A). Reines Pentasulfid (aus 0·5 Grm. As_2O_3) würde 0·78358 Grm. (B), reines Trisulfid dagegen nur 0·62165 Grm. (C) wägen. Der Niederschlag ist daher offenbar ein Gemenge von viel Arsenpentasulfid mit wenig Arsentrisulfid und das gegenseitige Verhältniss beider lässt sich leicht berechnen¹ zu:

$$\begin{array}{rcl} \text{Arsenpentasulfid} & \dots & 86 \cdot 43 \\ \text{Arsentrisulfid} & \dots\dots & 13 \cdot 57 \\ & & \hline & & 100 \cdot 00 \end{array}$$

Versuch IX. Die Darstellung des Gemenges beider Sulfide wurde bei 4° C. wiederholt. Das gewaschene und getrocknete Sulfidgemenge wurde analysirt.

Versuch VIII. Eine Lösung von Arsensäure, entsprechend 0·5 Grm. arseniger Säure, wurde, wie beim Versuch X (s. unten) bei 80° durch Schwefelwasserstoff gefällt und der Schwefelkohlenstoff nur viermal durchlaufen lassen. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0·7792 Grm. statt 0·7618 Grm., welche beim Versuch X erhalten wurden, wenn der Schwefel aus dem Niederschlage vollkommen extrahirt wurde. Es blieben also 0·0174 Grm. Schwefel ungelöst zurück!

Bei den folgenden Versuchen wurde das Auslaugen sehr sorgfältig und unter Vermeidung von grellem Lichte ausgeführt.

¹ Die Procentmenge des Trisulfids ist $\frac{100(B-A)}{B-C}$, der Rest ist Pentasulfid.

Diese, sowie die auf der Schwefelbestimmung im Sulfid basirende Rechnungsmethode ist der einzig verlässliche Weg zu entscheiden, ob der Niederschlag das Trisulfid, Pentasulfid oder ein Gemenge beider ist, vorausgesetzt, dass der bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstehende Schwefel nicht die „unlösliche“ Modification enthält. Die eingangs erwähnte Rose'sche Probe eignet sich dazu viel weniger oder gar nicht, weil selbst dann kein gelber Niederschlag von Silberarsenit entsteht, wenn das geprüfte Sulfidgemenge eine durch die Synthese nachweisbare geringe Menge von Arsentrisulfid enthält.

- a) 0·3322 Grm. lieferten 1·212 Grm. $\text{BaSO}_4 = 50·173\%$
Schwefel,
b) 0·7675 Grm. lieferten 2·800 Grm. $\text{BaSO}_4 = 50·176\%$
Schwefel,
im Mittel $50·175\%$ Schwefel.

Das Arsentrisulfid enthält $39·069\%$, das Pentasulfid $51·66\%$ Schwefel. In dem Gemenge überwiegt demnach das Pentasulfid, und zwar ergibt sich die procentische Zusammensetzung¹ zu:

Arsenpentasulfid . . .	85·57
Arsentrisulfid	14·43
	100·00

Wie man sieht, führen die beiden eben erwähnten Rechnungsmethoden zu dem gleichen Resultate.

Versuch X. 50 CC. der Lösung *B* wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt, bei 40°C. mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Gas bis zum Erkalten der Flüssigkeit durch 12 Stunden eingeleitet. Um den Niederschlag filtriren zu können und die letzten, noch in Lösung enthaltenen Spuren von Arsen als Pentasulfid mitzufällen, wurde die Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 Grm. reinem Salmiak in 100 CC. Wasser und 10 CC. Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff bei 40° behandelt. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0·7589 Grm. und seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid . . .	84·76
Arsentrisulfid	15·24
	100·00

Versuch XI. 50 CC. der Lösung *B* wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt und bei 80°C. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach 5 Minuten entsteht eine schwache Trübung, welche bald beinahe rein weiss wird und nach 10 Minuten beginnt auf der Oberfläche der milchigen Flüssigkeit citronengelbes Pentasulfid sich auszuscheiden. Bald trübt sich die Flüssigkeit citronengelb

¹ Aus dem Verhältniss des im Gemenge enthaltenen Arsens zu der Menge des daraus darstellbaren Trisulfids und Pentasulfids.

und auf ihrer Oberfläche bildet sich eine orangerothe krystallinische Kruste von Trisulfid. Das Einleiten bei 80° C. dauerte 6 Stunden und wurde noch 24 Stunden bei 18° fortgesetzt. Nach Zusatz von 10 Grm. Salmiak in 100 CC. gelöst, liess man den Niederschlag bei 60° absitzen und filtrirte etc. Das Gewicht des bei 107° getrockneten Niederschlages betrug 0·7515 Grm. Das Filtrat wurde mit 25 CC. Salzsäure versetzt und bei 70° gefällt, wobei noch 0·0043 Grm. Arsenpentasulfid erhalten wurden. Man sieht daraus, dass selbst nach anhaltender Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Wärme auf Arsensäurelösungen die Fällung noch unvollständig ist, indem 0·56% des ganzen Sulfids in Lösung verblieben.

Das Gewicht des gesammten Niederschlages betrug 0·7618 Grm. und seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid . . .	86·56
Arsentrisulfid	13·44
	100·00

Aus den Versuchen VI, IX, X und XI sieht man, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff (die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas durch die Lösungen strich, war bei allen Versuchen annähernd gleich) auf Lösungen reiner Arsensäure zwischen 4 — 80° eine theilweise Reduction derselben zu arseniger Säure stattfindet und dass dann durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff neben Arsenpentasulfid auch Arsentrisulfid gefällt wird, dessen Menge zwischen 13·44 und 15·24% der gebildeten Sulfide variirt. Das sich bildende Quantum von Trisulfid scheint aber von der Temperatur unabhängig zu sein.

Dritte Versuchsreihe. Arsensäure bei Gegenwart von Salzen.

Versuch XII. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* wurden mit einer Lösung von 10 Grm. Salmiak in 100 CC. Wasser vermischt und bei 17° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstehende Niederschlag war dunkler orange als die vorigen (Versuche VI, IX—XI). Die Lösung wurde durch Erwärmen auf 70° C. geklärt und bis zum Erkalten mit H_2S behandelt. Der Niederschlag wog 0·7221 Grm. Aus dem Filtrate wurden nach Zusatz von 10 CC. Salzsäure durch Schwefelwasserstoff bei 70° noch 0·0271 Grm.

Pentasulfid erhalten. Die Fällung bei Gegenwart von Salmiak ist demnach weniger vollständig als bei reinen Arsensäurelösungen, indem 3·62% der Sulfide der Fällung entgingen. Aus dem Gesamtgewicht des erhaltenen Niederschlags = 0·7492 Grm. ergibt sich seine Zusammensetzung zu:

Arsenpentasulfid . . .	78·77
Arsentrisulfid	21·23
	100·00

Versuch XIII wurde genau wie XII ausgeführt, aber mit 0·5601 Grm. zu Arsensäure oxydierter arseniger Säure, und indem nur der nach 24 Stunden bei 4° C. gefällte Niederschlag gesammelt wurde. Sein Gewicht betrug 0·7625 Grm. Bei Annahme der obigen Zusammensetzung des Niederschlages ist die gefällte Menge gleich 90·85%, während 9·15% der Sulfide der Fällung entgingen.

Versuch XIV. 0·5601 Grm. As_2O_3 , zu Arsensäure oxydirt und bei 8° C. gefällt, lieferten nach 24 Stunden 0·8085 Grm. gemengter Sulfide = 96·33% der ganzen Menge, während 3·67% in Lösung verblieben.

Versuch XV. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* wurden mit einer Lösung von 10 Grm. Salmiak in 100 CC. Wasser vermischt und bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach einer Viertelstunde zeigt sich eine rein weisse Fällung von Schwefel, nach einer halben Stunde ein orangefarbiger Niederschlag. Von nun an entsteht derselbe so rasch, dass nach einer Stunde alles Fällbare gefällt ist, indem sich der flockige voluminöse Niederschlag rasch zu Boden setzt und die Flüssigkeit ganz klar wird. Nun wurde die Lösung mit fünf Tropfen Salzsäure versetzt und nach einer Viertelstunde mit 10 CC. derselben Säure, um alles Arsen auszufällen. Das Einleiten des Gases dauerte noch eine Stunde bei 70° C. und dann noch 12 Stunden bis zu völligem Erkalten. Das Gewicht des ganz besonders sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Niederschlages betrug 0·7018 Grm. Seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid . . .	49·50
Arsentrisulfid	50·50
	100·00

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Gegenwart von Salmiak die Reduction der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff viel weiter geht als bei reiner Arsensäure (es werden $56\cdot25\%$ des ganzen Arsens zu As_2S_3 umgewandelt), und dass dieselbe bei erhöhter Temperatur bedeutend zunimmt. Trotzdem ist aber die Fällung viel weniger vollständig als bei Anwendung reiner Säure.

Vierte Versuchsreihe. Arsensäure in salzsaurer Lösung.

Versuch XVI. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt, mit 20 CC. concentrirter Salzsäure versetzt, und bei 17°C . mit Schwefelwasserstoff gefällt. Da nach 24 Stunden in der Lösung noch einige Milligramm ungefällte Arsensäure anzunehmen waren (vergl. Vers. II und III), so wurde dieser Rest bei 70° gefällt, und nach zweitägigem Stehenlassen filtrirt. Die Farbe des Niederschlages war citrongelb und in jeder Beziehung identisch mit der des Pentasulfids. Sein Gewicht bei 107° betrug $0\cdot7833$ Grm., während sich für das Pentasulfid $0\cdot7836$ Grm. berechnet. Aus dieser partiellen Synthese ergibt sich wiederum die Zusammensetzung des Arsenpentasulfids wie folgt:

	Berechnet	Gefunden
Arsen.....	$48\cdot34$	$48\cdot36$
Schwefel	$51\cdot66$	$51\cdot64$
	100·00	100·00

Versuch XVII. Arsensäure, entstanden durch Oxydation von $0\cdot6970$ Grm. As_2O_3 wurde in Wasser gelöst, mit 10 Grm. Ammoniumnitrat versetzt, mit Salzsäure stark angesäuert und bei 75° gefällt. Das Gewicht des Niederschlages betrug $1\cdot0905$ Grm. und derselbe ist wiederum Pentasulfid, dessen Menge $1\cdot0923$ Grm. betragen soll.

Versuch XVIII. Eine Auflösung von Arsensäure wurde mit Ammoniumnitrat und Salzsäure versetzt und bei 10°C . gefällt. Die Analyse des nach 12 Stunden gebildeten und bei 107°C . getrockneten Niederschlages ergab:

- a) $0\cdot2745$ Grm. Sulfid lieferten $1\cdot0305$ Grm. BaSO_4 .
- b) $0\cdot4$ Grm. Sulfid lieferten $1\cdot4975$ Grm. BaSO_4 .

Die Darstellung wurde bei 4° C. wiederholt.

c) 0·505 Grm. Sulfid lieferten 1·901 Grm. BaSO₄.

Daraus ergibt sich, dass der Niederschlag Arsenpentasulfid ist.

	Berechnet	Gefunden:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Arsen	48·34	—	—	—	—
Schwefel	51·66	51·62	51·48	51·76	
	<u>100·00</u>				

Versuch XIX. Die Bereitung des Sulfids geschah bei 10° C. nach Zusatz von Ammoniumnitrat und nur einer kleinen Menge Salzsäure. Die Analyse ergab:

0·4757 Grm. Sulfid lieferten 1·765 Grm. BaSO₄. Dies entspricht 51·02% Schwefel. Aus dieser Zahl ergibt sich, dass der Niederschlag kein reines Pentasulfid war, sondern ein Gemenge mit Trisulfid, von folgender Zusammensetzung:

Arsenpentasulfid	93·66
Arsentrisulfid	6·34
	<u>100·00</u>

Bei allen bis jetzt angeführten und in verschiedener Weise variirten Versuchen wurde, um in Bezug auf die beim Vorgange der Fällung in der Flüssigkeit vorhandene Menge von Schwefelwasserstoff, vergleichbare Resultate zu erreichen, die Menge des Gases möglichst gleich erhalten, indem man die Zahl der durch die Flüssigkeit streichenden Gasblasen ungefähr auf 300 per Minute regulirte.

Um aber zu erfahren, wie sich eine Arsensäurelösung, welche bei Anwendung von überschüssigem Schwefelwasserstoff reines Arsenpentasulfid liefert, verhält, wenn die Menge des dieselbe in der gleichen Zeit passirenden Gases viel kleiner wird, wurde der folgende Versuch angestellt.

Versuch XX. 100 CC. der Lösung A (welche zu den Versuchen I bis IV diente und 0·3 Grm. Arsentrioxyd als arsensaures Salz in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von viel KCl enthielt) wurden mit 50 CC. Wasser versetzt und auf 70° erwärmt. In die Lösung wurde ein so langsamer Strom von Schwefel-

wasserstoff eingeleitet, als sich nur erreichen liess, nämlich 20—25 Gasblasen in der Minute.

Die nach 20 Minuten entstehende Trübung war nahezu weiss und nach 30 Minuten begannen auf der Oberfläche der Flüssigkeit orangrothe Krusten von Arsentrisulfid sich abzuseiden. Gleichzeitig wurde die Flüssigkeit durch Bildung von feinvertheiltem Pentasulfid hellgelb. Nach 5 Stunden war die Fällung beendet, so dass der Gasstrom nunmehr durch 12 Stunden bis zum Erkalten eingeleitet, und dann filtrirt werden konnte. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0.4413 Grm. Seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid	70.31
Arsentrisulfid	29.69
	100.00

Hieraus folgt, dass die stark salzsaure Lösung eines Arsensäuresalzes, die sich sowohl durch schweflige Säure als auch durch Schwefelwasserstoff als viel schwerer reducirt erwies, denn eine Lösung reiner Arsensäure, durch das letztere Gas in der Wärme bedeutend weiter reducirt wird, wenn dasselbe in sehr kleiner Menge vorhanden ist.

Aus der Analogie kann man ferner in Bezug auf die zweite und dritte Versuchsreihe schliessen, dass auch bei Anwendung einer reinen oder nur Salmiak enthaltenden Lösung von Arsensäure die gesagte Reduction in der Wärme desto weiter gehen wird, je langsamer das Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömt.

Es folgt ferner aus der ganzen vierten Versuchreihe, dass die Arsensäure nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Salzsäure, oder auch von Salzsäure und einem Ammoniumsalz ihre Reducirbarkeit durch Schwefelwasserstoff, wenn derselbe im Überschuss vorhanden ist, verliert und sich gegen dieses Reagens in derselben Weise verhält, wie die stark salzsaure Lösung von Kaliumarseniat. Ist jedoch die Menge von Salzsäure gering im Verhältnisse zum anwesenden Ammoniumsalz, so wird schon etwas Arsensäure reducirt und dem Pentasulfid etwas Trisulfid beigemischt. Ohne alle Salzsäure treten dann die unter Vers. XII—XIV beschriebenen Erscheinungen ein.

Die gesammten in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche führen zu dem folgenden Ergebniss:

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrige Arsensäure oder saure Lösungen arsensaurer Salze wird, unter sonst gleichen Umständen:

1. desto mehr Arsenpentasulfid gebildet:

- a) je grösser die Menge anwesender Salzsäure,
- b) je grösser die Menge von Schwefelwasserstoff,
- c) je niedriger die Temperatur;

2. desto mehr Arsentrisulfid (neben feinem Schwefel) gebildet:

- a) je geringer die Menge anwesender Salzsäure,
- b) je geringer die Menge von Schwefelwasserstoff,
- c) je höher die Temperatur (zwischen 0° — 100° etwa).

3. Freie Arsensäure, besonders bei Gegenwart von Salmiak wird leichter reducirt als saure Lösung eines Arseniats.

4. Das zweite Extrem, d. h. vollständige Bildung von Trisulfid wird sich weniger leicht, wenn überhaupt, erreichen lassen im Vergleich zum ersten Extrem, d. h. Bildung von Pentasulfid. Vielleicht ist die relative Bildungsfähigkeit beider Sulfide durch eine asymptotische Curve darstellbar, doch entzieht sich vor der Hand der Hauptfactor, die Schwefelwasserstoffmenge, der mathematischen Behandlung.

Kritik älterer Angaben.

Die Angabe von Berzelius, dass aus wässrigen Arsensäurelösungen durch Schwefelwasserstoff das Arsenpentasulfid gefällt wird, ist nur in qualitativer Hinsicht, d. h. nur insofern richtig, als die Reaction der Hauptsache nach in diesem Sinne verläuft, wenn keine fremde Substanz zugegen ist. Sie ist vollkommen richtig, wenn salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen (bei Überschuss von Schwefelwasserstoff) in Betracht gezogen werden.

Die Angabe von Wackenroder und von H. Ludwig ist nur in Bezug auf die zwischen Arsensäure und Schwefelwasserstoff verlaufende Nebenreaction richtig. Beide Forscher haben, wie bemerkt, die Reaction nur qualitativ verfolgt, und Beide haben übersehen, dass dasjenige, was sie für „blassgelben“

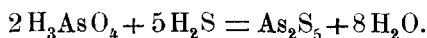
(Wackenroder), „hellgelben“ oder „hellgräulich - gelben“ (H. Ludwig) Schwefel hielten, nichts Anderes als Arsenpentasulfid ist. Bei Gegenwart von Salzsäure tritt, wie gesagt, die erwähnte Nebenreaction entweder noch mehr in den Hintergrund oder tritt überhaupt nicht ein.

Die Beobachtung von H. Rose, dass bei kurzer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Arsensäure die letztere theilweise zu arseniger Säure reducirt wird, ist richtig. Rose übersieht nur, dass sein milchig sich abscheidender, schwer filtrirbarer Schwefel (von dem er übrigens sagt, dass ihm stets etwas Schwefelarsen beigemengt ist) der Hauptsache nach aus (colloidalem) Arsenpentasulfid besteht. Wir haben den oben beschriebenen Versuch Rose's mehreremal (ebenfalls nur qualitativ) wiederholt, wobei wir die Bedingungen desselben (Concentration, Dauer der Einwirkung, Temperatur) wechselten, aber erhielten immer das Trisulfid mit Pentasulfid gemischt. Auch Rose gibt keinen weder qualitativen noch quantitativen Beweis, dass der von ihm erhaltene Niederschlag das reine Trisulfid ist, und der Schluss, dass das Arsenpentasulfid und sogar auch das Antimonpentasulfid in isolirter Form nicht existiren können, ist entschieden unhaltbar.

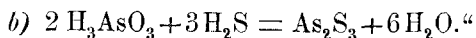
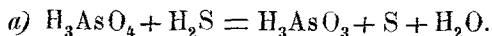
Was folgt nun aus Bunsen's und unseren eigenen Versuchen mit Rücksicht auf das Verhalten von Arsensäurelösungen gegen Schwefelwasserstoff vom Standpunkte der analytischen Chemie?

Da bei der qualitativen Probe, wie sie von Praktikanten regelmässig ausgeführt wird, stets stark mit Salzsäure angesäuerte Lösungen von Arsensäure oder von arsensauren Salzen mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, so sollte darüber in den Lehrbüchern der analytischen Chemie ungefähr wie folgt berichtet werden:

„Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff im raschen Strome auf Arsensäure bildet sich nur langsam Arsenpentasulfid, aber vollständig, wenn die Lösung freie Salzsäure enthält und erwärmt wird:



In Lösungen freier Säure, oder, bei langsamem Einleiten des Gases in saure Lösungen der Arseniate, verläuft neben dieser Hauptreaction noch die folgende Nebenreaction in zwei Phasen:



Zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure als Sulfid eignet sich nur die Überführung in das Pentasulfid, und zwar indem man streng nach Bunsen arbeitet, oder, wenn freie Arsensäure vorliegen sollte, die Lösung nach Zusatz von viel Salzsäure durch viel Schwefelwasserstoff in der Wärme fällt.

Warum bei der in der vorliegenden Abhandlung studirten Reaction in der einen Reihe von Fällen nur Arsenpentasulfid, in der anderen Reihe aber (durch Reduction) neben diesem noch das Arsentrisulfid, und zwar zuweilen in überwiegender Menge sich bildet, dafür sind wir nicht im Stande eine Erklärung zu geben, so dass die Frage vorläufig ein interessantes Problem der chemischen Dynamik bleibt. Vielleicht spielt hier der moleculare Zustand, in welchem sich die Arsensäure in den verschiedenen Fällen befindet, eine gewisse Rolle.
