

Für die Fettreihe hat diese Beobachtung keine praktische Bedeutung, da hier die Acetale leicht nach dem gewöhnlichen Verfahren (mittels der Alkohole) gewinnbar sind. Von Werth ist sie dagegen für die aromatischen Aldehyde, deren Acetale bisher nur auf umständlichem und ziemlich mühsamem Wege erhalten werden konnten. Erprobt wurde das neue Verfahren zunächst am Benzaldehyd, welcher mit Orthoameisenäther behandelt ziemlich die berechnete Menge von dem Acetal $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ ergab; ebenso leicht konnte aus Furfurol das Diäthylacetal, $(C_4H_3O) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Oel vom Siedepunkt $187-190^\circ$) erhalten werden.

Ausführlicheres über die hier angedeuteten Reactionen, bei deren Ausarbeitung ich von Hrn. Dr. Thomas in trefflichster Weise unterstützt wurde, soll demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

180. R. F. Weinland und O. Rumpf: Ueber Sulfoxyarsenate.
[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 26. März.)

Mit der Untersuchung der Sulfoxyarsenate beschäftigt, möchten wir die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse kurz mittheilen.

Mit Ausnahme der von Bouquet und Cloëz¹⁾ angegebenen Darstellungsweise des primären Kaliummonosulfoxyarsenates durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dikaliumarsenat, sowie der von Mc. Cay²⁾ beobachteten Bildungsweise der Monosulfoxyarsensäure bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schwach salzsaure Arsensäurelösungen, ferner der von Preis³⁾ entdeckten Bildungsweise des tertiären Natriumdisulfoxyarsenates durch Erhitzen von Natriumsulfarsenat mit Natronlauge, sind die anderen Darstellungsmethoden auf mehr oder weniger undurchsichtige Reactionen gegründet, so diejenige des primären Kaliummonosulfoxyarsenates beim Kochen von Arsentrisulfid mit Kaliumcarbonatlösung oder bei der Auflösung von Arsenpentasulfid in Kaliumarsenatlösung nach Nilson⁴⁾, ferner diejenige des Natriumtrisulfoxydiarsenates, $As_2O_5S_3Na_6$, durch Erhitzen von Natriumhydroxyd mit Arsenbisulfid, wobei sich gleichzeitig Arsen abscheidet, nach Geuther⁵⁾, und schliesslich die Bildungsweise von tertiärem und secundärem Natriummonosulfoxyarsenat, tertiärem Natriumdisulfoxy-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 13, 44. 1845.

²⁾ Americ. Chem. Journ. 10, 459; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, 632.

³⁾ Ann. d. Chem. 257, 185.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 14, 21 u. 155.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 240, 223.

arsenat, Natriumpentasulfoxytetraarsenat, $\text{As}_4\text{S}_5\text{O}_{11}\text{Na}_{12}$, nebeneinander und gleichzeitig mit Natriumarsenat und Natriumsulfarsenat beim Erhitzen von Arsentrioxyd (1 Mol.) mit einer Lösung von Natriummonosulfid (2 Mol.) nach Preis (l. c.). Einige Selenoxyarsenate wurden von Clever und Muthmann¹⁾, sowie von Szarvasy²⁾ durch Auflösen von Arsenpentaselenid in Kalium- bzw. Natriumhydroxidlösung erhalten.

Wir suchten durch Darstellung dieser Körper auf einfacherem Wege diese Reactionen klarzustellen.

Es gelang das von Preis, wie oben angegeben, zuerst erhaltene tertiäre Natriummonosulfoxyarsenat, sowie das entsprechende noch unbekannte Kalium- und Ammoniumsalz durch directe Anlagerung von Schwefel an die Orthoarsenite darzustellen.

Zur Bereitung des Natriumsalzes kocht man die mässig concentrirte Natriumarsenitlösung mit der berechneten Menge präcipitirten, in Wasser aufgeschlämmten Schwefels etwa eine halbe Stunde lang, filtrirt von einer kleinen Menge ungelösten Schwefels ab und verdampft eventuell, worauf beim Erkalten das Salz in fast quantitativer Ausbeute in schönen, wohl ausgebildeten, zum Theil gut begrenzten, anscheinend monoklinen Prismen auskrystallisirt.

Analyse: Ber. für: $\text{AsO}_3\text{SNa}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:

Procente: As 17.05, S 7.28, Na 15.70, H_2O 49.07.

Gef. » » 17.03, » 7.12, » 15.52, » 48.86.

Beim Kaliumsalz verfährt man ebenso, aber man bringt es wegen seiner grossen Hygroskopicität nur im Vacuumexsiccator zur Krystallisation. Es bildet farblose, glänzende Blättchen. Die Ergebnisse der Analysen zeigten indessen, dass es nicht rein war; die dickflüssige Mutterlauge wurde offenbar durch das Aufstreichen des Krystallbreies auf Thon nicht vollständig von den Krystallen beseitigt. Das Verhalten des Salzes beim Erhitzen mit Säuren (Bildung von arseniger Säure und Schwefelabscheidung) sowie die Bildung des primären, gut charakterisirten Monosulfoxyarsenates daraus beweisen indessen, dass die gesuchte Verbindung vorliegt.

Beim Ammoniumsalz ist es nöthig, den Schwefel in der Ammoniumarsenitlösung unter Druck im Wasserbad zu lösen; hierbei bilden sich jedoch gleichzeitig Sulfarsenat und Arsenat, von denen das Salz nur durch fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol getrennt werden kann. Die Ausbeute an reinem, arsenatfreiem Salz ist in Folge dessen gering.

Es bildet kleine, farblose, seidenglänzende Blättchen und zersetzt sich rasch an der Luft durch Ammoniakverlust.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 10, 117.

²⁾ Diese Berichte 1895, 2654.

Analyse: Ber. für $\text{AsO}_3\text{S}(\text{NH}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Procente: As 28.52, S 12.17, NH_4 20.57.

Gef. » » 29.23, » 12.04, » 19.66.

Dieses Salz zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in der für die freie Säure charakteristischen, von Mc. Cay untersuchten Weise, nämlich unter Ammoniakverlust in arsenige Säure und Schwefel.

Ebenso leicht wie Schwefel, addirt sich auch Selen, wie wir am Natriumsalz feststellten, an Orthoarsenite. Man erhält so das von Szarvasy durch Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentaselenid neben Natriumselenarsenat dargestellte tertiäre Natriummonoselenoxyarsenat, welches dieser nur unter Schwierigkeiten von dem ersteren trennen konnte, auf einfache Weise und in mit dem Schwefelsalz durchaus übereinstimmender Form. Die von Szarvasy betonte grosse Zersetzlichkeit an der Luft und in wässriger Lösung zeigte unser Salz nicht.

Analyse: Ber. für $\text{AsO}_3\text{SeNa}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Procente: As 15.41, Se 16.22.

Gef. » » 15.23, » 16.43.

Auch Tellur löst sich in sehr concentrirter Natriumorthoarsenitlösung in der Siedehitze zu einer rothen Flüssigkeit, die im Vacuumexsiccator zu einem Krystallbrei erstarrt; durch Aufstreichen auf Thon befreit man den krystallinischen Körper von der rothen Mutterlauge. Er bildet dann gelbliche, prismatische Kryställchen, die auch von sehr wenig Wasser (der Luftfeuchtigkeit) unter Tellurabscheidung zersetzt werden. Wir konnten den Körper deshalb nicht umkrystallisiren. Die Analyse führte nicht zu einer dem Selen- und Schwefelsalz analogen Formel; es ergab sich das Verhältniss:

$$\text{As} : \text{Te} : \text{Na} = 4.18 : 1 : 12.11,$$

was einem Tetraarsenat, in dem 1 Atom Sauerstoff durch Tellur ersetzt ist, $\text{As}_4\text{O}_{15}\text{TeNa}_{12}$, entsprechen würde. Die Einheitlichkeit des Körpers erscheint hiernach noch fraglich; weitere Untersuchungen werden ergeben müssen, ob er ein Gemenge von Natriummonotelluroxyarsenat mit Natriumarsenat oder möglicherweise ein solches eines durch die Einwirkung des Tellurs auf das Natriumhydroxyd neben Tellurkalium gebildeten Tellurites mit einem Arsenit vorstellt. Die Art der Zersetzung des Körpers durch kaltes Wasser, welche das Selenat in geringerem Maasse, die freie Monosulfoxyarsensäure beim Kochen zeigen, spricht indessen dafür, dass er zu dieser Klasse von Verbindungen gehört. Da Tellorarsenate bis jetzt nicht bekannt sind, würde durch die Existenz des Salzes ein neues Moment für die Zugehörigkeit des Tellurs zur Schwefelgruppe beigebracht sein.

Wir hatten das Natriummonosulfoxyarsenat zunächst durch Anlagerung von in Natriumsulphydrat gelöstem Schwefel an das Arsenit dargestellt; so zeigte es mehr langnadelige Form und schönen

Seidenglanz. Aber es bildete sich auf diese Weise nie allein, sondern immer in Begleitung mit anderen, schwefelreicheren Sulfoxyarsenaten, die, wie wir vermuthen, Gemenge des Monosulfoxyarsenates mit Disulfoxyarsenat sind, und zwar wächst deren Menge mit der Zunahme des zum Lösen des Schwefels angewandten Sulphydrates. Am geeignetsten ist das der Gleichung:



entsprechende Verhältniss. Man trennt das Salz von seinen Begleitern durch Zusatz von Alkohol zu der erwärmten, wässrigen Lösung bis zur eben verschwindenden Trübung.

Analyse: Ber. Procente: S 7.26.

Gef. » » 7.31 (Mittel aus 2 Analysen).

Werden der Gleichung:



entsprechende Mengen genommen, so entsteht vorwiegend Disulfoxyarsenat (s. unten).

Die secundären und primären Monosulfoxyarsenate entstehen, wie wir beim Natrium nachgewiesen haben, nicht durch directe Anlagerung von Schwefel an die betreffenden Arsenite; es bilden sich beim Kochen ihrer Lösungen mit Schwefel vielmehr hauptsächlich tertiäres und secundäres Natriumarsenat neben Natriumsulfid und Sulfarseniten. Durch Einwirkung von Säuren auf die tertiären Salze entstehen sie zwar, aber meist nicht ohne theilweise Zersetzung (namentlich beim Abdampfen), und ausserdem lassen sich die Salze nicht von einander trennen. Durch Anwendung von Salicylsäure, deren Alkalimetallsalze aus dem trockenen Salzgemisch durch Behandlung mit Alkohol entfernt werden können, gelang es, das von Bouquet und Cloëz entdeckte primäre Kaliummonosulfoxyarsenat in guter Ausbeute darzustellen.

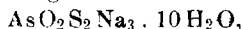
Analyse: Ber. für $\text{AsO}_3 \text{SKH}_2$.

Procente: S 16.33.

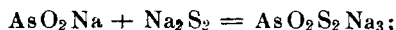
Gef. » » 16.34.

Das tertiäre Natriumsalz zersetzte sich beim Abdampfen mit der für primäres Salz berechneten Menge Salzsäure vollständig. Beim Versuch, das secundäre Kaliumsalz aus dem tertiären auf die gleiche Weise darzustellen, erhielten wir eine kleine Menge des primären; die Bildung des secundären aus dem primären beobachteten wir dagegen beim Auflösen des letzteren in Kalilauge, konnten es aber wegen seiner hygroskopischen Beschaffenheit noch nicht analysenrein erhalten.

Das von Preis aus dem, wie oben angegeben, entstehenden Salzgemenge isolirte, sowie durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Natriumsulfarsenat dargestellte tertiäre Natriumdisulfoxyarsenat



erhielten wir bei verschiedenen Reactionen; so bildet es sich, allerdings neben Sulfarsenat, durch Addition von Natriumdisulfid an Natriummetaarsenit nach

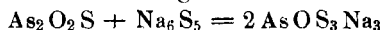


ferner wie bereits oben angegeben, durch Einwirkung von Natriumdisulfid (1 Mol.) auf Natriumorthoarsenit (1 Mol.), wobei, wie es scheint, das zunächst gebildete Monosulfoxyarsenat durch das Natriumdisulfid noch weiter geschwefelt wird.

Analyse: Ber. Procente: S 15.26.

Gef. » » 14.76.

Thatsächlich gelingt es auch Monosulfoxyarsenat durch Erhitzen mit Natriumdisulfidlösung in Disulfoxyarsenat zu verwandeln; allerdings bildet sich dabei auch Sulfarsenat. Schliesslich erhielten wir es, wieder neben Sulfarsenat, bei dem Versuch ein Natriumtrisulfoxyarsenat durch Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Arsenoxysulfür (durch Zusammenschmelzen von Arsentrioxyd mit Arsentrisulfid bereitet) entsprechend der Gleichung:



darzustellen.

Analyse: Ber. Proc.: S 15.26.

Gef. » » 15.51.

Dieses Trisulfoxyarsenat suchten wir auch auf andere Weise darzustellen, aber bis jetzt ohne Erfolg. So liess sich eine Oxydation des Natriumorthosulfarsenites mit den schwächeren alkalischen Oxydationsmitteln nicht ausführen und ebensowenig gelang es im Natriumsulfarsenat ein Schwefelatom gegen Sauerstoff auszutauschen durch Einwirkung von Natriumhydroxydlösung; dabei werden stets zwei Schwefelatome ausgetauscht und der Rest des Sulfarsenates bleibt unverändert.

Mit weiteren Versuchen hierüber, sowie mit solchen über andere Bildungsweisen der Monosulfoxyarsenate und der übrigen von uns noch nicht erhaltenen Sulfoxyarsenate, ferner mit der Untersuchung des Verhaltens dieser Körper gegen Jod sind wir noch beschäftigt. Ausserdem lassen sich voraussichtlich mit Hülfe der aufgefundenen Reactionen Arsenate darstellen, die gleichzeitig Schwefel, Selen und Sauerstoff enthalten, und aus deren Verhalten die noch zweifelhafte Constitution der Sulfoxyarsenate — es handelt sich beispielsweise bei den Monosulfoxyarsenaten darum, ob ein Hydroxylsauerstoffatom oder das mit beiden Affinitäten an das Arsen gebundene Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist — möglicherweise bestimmt werden könnte.

München, den 23. März 1896.