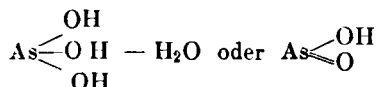


369. C. Reichard: Ueber die Einwirkung des metaarsenig-sauren Natriums auf Metallsalze.

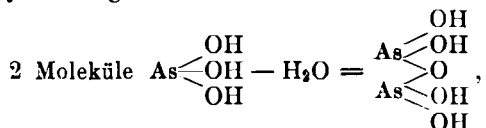
(Eingegangen am 9. August.)

Trotz vielfacher Untersuchungen der arsenigen Säure und ihrer Salze herrscht noch bis heute keine bestimmte und sichere Ansicht über die Constitution derselben. Es ist bis jetzt die Frage noch unentschieden, unter welchen Bedingungen und Voraussetzungen (physikalisch und chemisch) die Bildung der ortho-, pyro- oder meta-arsenig-sauren Salze stattfindet, ob ein den betreffenden Salzgruppen entsprechendes wirkliches Hydrat, also für die orthoarsenige Säure

beispielsweise: $\text{As} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, für die metaarsenige Säure:



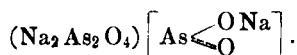
und für die pyroarsenige Säure:



ob ein derartiges Hydrat in der That existirt bezw. existenzfähig ist. Alle Versuche in dieser Richtung, aus den entsprechenden Salzen das correspondirende Hydrat abzuleiten, haben nur ein bisher negatives Resultat ergeben, indem sich immer Arsenigsäureanhydrid neben Wasser abspaltete. — Mit Sicherheit sind die den erwähnten Hydraten entsprechenden Metallarsenite erhalten worden und zwar auf verschiedenen Wegen. Es hat sich daneben indessen ergeben, dass ausserdem noch Arsenite existiren, welche einem anderen hypothetischen Hydrat der arsenigen Säure entsprechen, z. B. das von Pasteur (Journ. Pharm. [3] 13, 395) entdeckte Kaliumsalz: $\text{K}_2\text{As}_4\text{O}_7$ ($\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$). Es ist dieses Salz zugleich das einzige Arsenit aus der Gruppe der Alkaliarsenite, welches deutlich ausgeprägte Krystallform zeigt. Ich wurde in Folge dessen dazu veranlasst (vergl. diese Berichte 27, 1019), eine Untersuchung in der Richtung anzustellen, wie dieses Pasteur'sche Kaliumarsenit gegen Metallsalzlösungen sich verhielte. Ich hegte damals die Ueberzeugung, dass sich eine glatte Umsetzung vollziehen werde und entsprechende Metallarsenite gebildet würden. Auffallender Weise verlief aber die Mehrzahl der Reactionen in ganz anderem Sinne und unter zum Theil besonders auffälligen Nebenreactionen. Auch zeigten die Arsenite unter sich selbst öfters grosse Verschieden-

heiten, wenn sie gleichen physikalischen und chemischen Einflüssen ausgesetzt wurden.

Diese Erfahrungen bestimmten mich, auch andere Gruppen von Alkaliarseniten mit den Lösungen von Schwermetallsalzen in Reaction zu bringen und zwar zunächst das metaarsenigsaure Natrium:



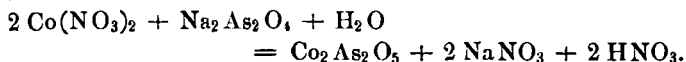
Schon in diesem Salze, bei welchem das Verhältniss von Basis und Säure gleich 1:1 ist, noch viel unterschiedlicher aber in dem ortho-arsenigsauren Natrium, $\text{Na}_3 \text{AsO}_3$ [3:1], dessen Bearbeitung ich in Angriff genommen habe, zeigt sich, wie viel auf das quantitative Verhältniss der Moleküle von Base und Säure bei der Bildung neuer Arsenite mittels der löslichen Alkalisalze durch Fällung ankommt. Diese Fällungen geschahen in der Weise, dass das Natrium-meta-arsenit auf »überschüssige« Lösungen von Metallsalzen einwirkte. Die Reactionen verlaufen zum Theil so auffallend, d. h. es bilden sich so viele neue Metallarsenite, dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, dass die Reactionen in mehreren Phasen verlaufen. Es kann sich ein bestimmtes Arsenit bilden, zugleich aber, wie besonders bei dem orthoarsenigsauren Natrium der Fall sein muss, auch freies Natronhydrat sich ausscheiden, welches sich dann mit dem Ueberschuss des Metallsalzes zu Metalloxyd und Alkalisalz umsetzt, von denen das erstere (das Oxyd) zugleich mit dem Arsenit niederfällt. Ein sicheres Urtheil darüber, wie die Reactionen verlaufen, ist natürlich nicht möglich oder nur in wenigen Fällen abzugeben, wenn z. B. das Oxyd unlöslich und das Arsenit löslich ist, oder umgekehrt, oder das Oxyd solche Eigenschaften besitzt, welche seine Bestimmung neben dem Arsenit, durch Reduction etwa, ermöglichen; die Möglichkeit eines derart angedeuteten Verlaufs der Reaction soll auch hier nur angedeutet werden.

Fassen wir nun zunächst die Einwirkungsweise des metaarsenigsauren Natriums auf Metallsalze in's Auge, so ergiebt sich bei allen zur Anwendung gelangten Metallsalzen, dass neben der Bildung der betreffenden Arsenite, zugleich die das fragliche Metallsalz liefernde Säure, soweit dieselbe nicht zur Neutralisation des Natriums aus dem metaarsenigsauren Alkali diene, in ungebundenem Zustande in Freiheit gesetzt wurde. Die dem Vorgange entsprechenden Reactionsgleichungen werden bei den einzelnen Arseniten angeführt werden.

Unter 12 dargestellten Arseniten gehören nur 2, die des Kobalts und Cadmiums den pyroarsenigsauren Salzen, 4, die des Zinks, Zinnoxyduls, Bleis und Nickels den Orthoarseniten, dagegen auffallender Weise keines der Meta-Reihe an.

1. Einwirkung des metaarsenigsauren Natriums auf Kobaltsalze.

Wird eine verdünnte überschüssige Lösung von Kobaltnitrat mit metaarsenigsaurem Natrium gefällt, so erhält man einen violettblauen, voluminösen Körper, dessen Entstehung nachstehende Gleichung interpretirt:



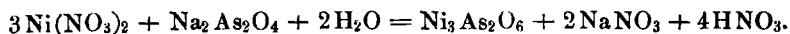
Die Analyse der vorhandenen arsenigen Säure wurde titrimetrisch ausgeführt, zur Bestimmung des Kobalts wurde die Verbindung mit Salpetersäure oxydirt, ein Ueberschuss von Kalilauge hingefügt und Chlor eingeleitet unter Erwärmen; das erhaltene Kobaltsesquioxyd wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt.

$\text{Co}_2 \text{As}_2 \text{O}_5$. Ber. Co 33.94, As 43.08.
Gef. » 33.82, » 43.17.

Beim Glühen des Arsenits sublimirt arsenige Säure, während ein tief dunkelblauer Rückstand erhalten wird.

2. Einwirkung auf Nickelsalze.

Bei der Fällung von Nickelnitratlösung im Ueberschuss durch eine solche von metaarsenigsaurem Natrium entsteht ein hellgrüner Niederschlag von orthoarsenigsaurem Nickel; das Filtrat reagirt sauer. Die Einwirkung verläuft im Sinne folgender Gleichung:



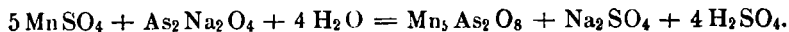
Das Arsen wurde durch Maassanalyse bestimmt, das Nickel als Nickeloxydul gewogen.

$\text{Ni}_3 \text{As}_2 \text{O}_6$. Ber. As 35.51, Ni 41.76.
Gef. » 35.60, » 41.68.

Beim Erhitzen wird der Körper unter Wasserverlust gelb-grünlich, später unter Sublimation von arseniger Säure braun.

3. Einwirkung auf Manganoxydulsalze.

Setzt man eine Lösung von metaarsenigsaurem Natrium einer überschüssigen Lösung von Mangansulfat hinzu, so entsteht ein anfangs weisser Körper von käsiger Beschaffenheit, der seine Farbe sehr rasch verliert und rosenroth, schliesslich braun wird und dem Niederschlag gleicht, welchen man aus Kaliumpermanganat bei dessen Reduction erhält. Das Manganarsenit entsteht nach folgender Gleichung:



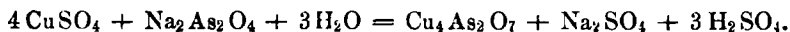
Die Bestimmung des Arsens wurde titrimetrisch ausgeführt, und das Mangan als Oxydul gewogen.

$\text{Mn}_5 \text{As}_2 \text{O}_8$. Ber. As 27.12, Mn 49.73.
Gef. » 27.19, » 49.85.

Das Arsenit ist wasserhaltig und enthält gegen 17 pCt. Wasser. Beim Glühen wird dasselbe ganz weiss unter Sublimation von arseniger Säure.

4. Einwirkung auf Kupfersalze.

Wird eine überschüssige Lösung von Kupfersulfat durch meta-arsenigsaures Natrium gefällt, so resultirt ein hellgrüner, amorpher Körper, welcher zu Folge nachstehender Reaction gebildet wird:



In trockenem Zustande stellt das Arsenit ein hellgrünes Pulver dar, welches von Ammoniak mit blauer Farbe gelöst wird. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das Arsenit wieder unverändert aus. Kalilauge löst das Kupferarsenit bei gewöhnlicher Temperatur zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf; letztere ist jedoch nicht beständig, da sie bei längerem Stehen oder Erwärmen Kupferoxydul ausscheidet. Das Filtrat enthält dann Arsensäure. Die Ausscheidung des Kupferoxyduls erfolgt quantitativ, und diese Reaction kann daher zur quantitativen Bestimmung des Kupfers Anwendung finden. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Im Gegensatze zur alkalischen Lösung des Kupferarsenits ist die ammoniakalische so beständig, dass sie sogar Siedehitze verträgt, ohne selbst bei Anwesenheit von Kalilauge reducirt zu werden.

Zur Analyse wurde der Körper in Kupferoxyd übergeführt und das Arsen maassanalytisch bestimmt.

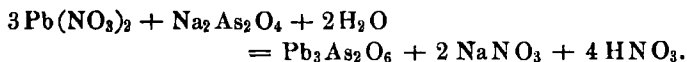
$\text{Cu}_4 \text{As}_2 \text{O}_7$. Ber. Cu 49.03, As 29.18.

Gef. » 48.97, » 29.23.

Beim Erhitzen des Kupferarsenits sublimirt arsenige Säure; das Arsenit wird zunächst schwarz, bei weiterem Glühen rothgelb und behält beim Erkalten diese etwas rostgelb aussehende Färbung.

5. Einwirkung auf neutrales Bleinitrat.

Fügt man zu einer überschüssigen Lösung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ meta-arsenigsaures Natrium hinzu, so erhält man ein schweres Pulver von Bleiarsenit; dasselbe besitzt eine weisse Farbe. Zur Analyse wurde der Körper mit Polysulfiden von Kalium geschmolzen und das Blei als Sulfat gewogen. Die Bestimmung des Arsens erfolgte maassanalytisch. Die Bildung des Bleiarsenits geht nach folgender Gleichung vor sich:



Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, enthält der Körper etwa 7 pCt. Wasser. Beim Erhitzen entweicht keine arsenige Säure,

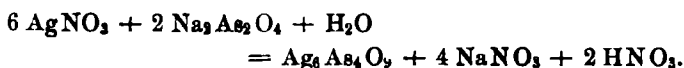
vermuthlich weil das Arsenit dieselbe beim Schmelzen zurückhält, oder dieselbe in Arsensäure übergeht. Das Bleiarsenit wird erst dunkelgelb, dann schwarz, fängt bei den Rändern an zu schmelzen; letztere färben sich dabei rothbraun; beim Erkalten erscheint der Rückstand wieder gelbgrünlich, mit muscheligem Bruche.

$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_6$. Ber. Pb 71.62, As 17.30.

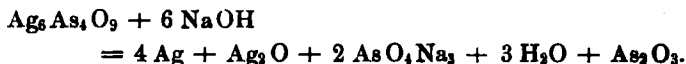
Gef. » 71.72, » 17.40.

6. Einwirkung auf Silbersalze.

Aus einer überschüssigen Lösung von Silbernitrat wird durch metaarsenigsaures Natrium ein gelblicher Körper gefällt von der Zusammensetzung: $\text{Ag}_5\text{As}_4\text{O}_9$. Die Bildung dieses Salzes erfolgt im Sinne der Gleichung:



Gegen Natronlauge verhält sich dieses Silberarsenit wie das von mir (vergl. diese Berichte 27, 1022, 1023) beschriebene orthoarsenigsaure Silber; es wird zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Silber und Silberoxyd und unter Bildung von Arsensäure. Jedenfalls erfolgt seine Zersetzung gemäss der Reaktionsgleichung:



Das Silberarsenit wird beim Glühen unter Sublimation von arseniger Säure erst gelblichbraun, dann rothbraun und behält letztere Farbe beim Erkalten. Zur Analyse wurde durch den Chlorstrom das Silber in Chlorsilber übergeführt, während das Arsen maassanalytisch bestimmt wurde.

$\text{Ag}_5\text{As}_4\text{O}_9$. Ber. Ag 59.34, As 27.47.

Gef. » 59.41, » 27.43.

7. Einwirkung auf Zinksalze.

Werden überschüssige Lösungen von Zinksulfat durch metaarsenigsaures Natrium gefällt, so entsteht ein Zinkarsenit, welches der Ortho-Reihe von arsenigsauren Salzen angehört. Der Körper enthält gegen 7.7 pCt. H_2O . Seine Entstehungsweise veranschaulicht folgende Gleichung:



Aus Ammoniak ist der Körper krystallisirbar und darin leicht löslich. Die Krystalle bestehen aus Nadeln. Das Arsenit ist identisch mit dem von Bloxam (Chem. Soc. Journ. 15, 281) dargestellten,

welcher dasselbe dadurch erhielt, dass er eine ammoniakalische Lösung von Zinksulfat in Chlorammonium mit gesättigter, wässriger, arseniger Säure fällte. Zur Analyse wurde das getrocknete Arsenit in Kalilauge gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Sulfolösung abfiltrirt und das Zink als Oxyd gewogen; in einer zweiten Portion wurde das Arsen maassanalytisch bestimmt.

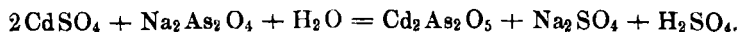
$\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_5$. Ber. As 34.01, Zn 44.21.

Gef. » 34.07, » 44.13.

Beim Erhitzen sublimirt arsenige Säure; das Arsenit färbt sich dabei grau.

8. Einwirkung auf Cadmiumsalze.

Wird überschüssige Cadmiumsulfatlösung mittels metaarsenigsaurem Natrium gefällt, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag von Cadmiumarsenit von der Zusammensetzung $\text{Cd}_2\text{As}_2\text{O}_5$. Getrocknet ist dieses Arsenit ein schweres Pulver. Die Reaction auf Cadmiumsulfat nimmt folgenden Verlauf:



Der Verlauf ist also dem beim Kobaltarsenit ganz ähnlich und das gefällte Cadmiumarsenit gehört wie jenes der Pyro-Reihe von arsenigsauren Salzen an. Der Gang der Analyse war derart, dass das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt und im Filtrat das Cadmium als Sulfid abgeschieden wurde. Die Bestimmung des Arsens geschah auf maassanalytischem Wege.

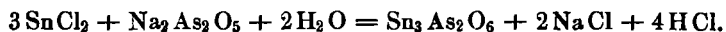
$\text{Cd}_2\text{As}_2\text{O}_5$. Ber. As 33.04, Cd 49.34.

Gef. » 33.09, » 49.30.

Beim Glühen sublimirt arsenige Säure, das Arsenit färbt sich anfangs etwas gelblich, dann schwärzlich-grau; ein Theil desselben schmilzt gleichzeitig. Von Alkalien wird das Cadmiumarsenit nicht angegriffen.

9. Einwirkung auf Zinnoxidulsalze.

Durch Fällung von überschüssiger Zinnchlorürlösung mittels metaarsenigsaurem Natrium entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von Zinnoxidularsenit. Die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht der Formel: $\text{Sn}_3\text{As}_2\text{O}_6$. Der Verlauf der Reaction wird durch nachstehende Reaction interpretirt:



Wie aus der Gleichung ersichtlich, tritt Salzsäure in freiem Zustande auf, und auf deren Anwesenheit muss der intensive Geruch nach Arsenwasserstoff zurückgeführt werden, welcher bei gelindem

Erwärmen der Reaktionslösungen auftritt. (Vergl. dazu meine Abhandlung, diese Berichte 27, 1025.) Das Arsenit wird schwarz und enthält metallisches Arsen. Hier ist der seltene Fall eingetreten, dass zwei Reduktionsmittel sich gegenseitig reduciren, denn höchstwahrscheinlich ist das abgeschiedene metallische Arsen mit Arsensinn verunreinigt. Ueber den Verlauf der Reaction, die auch bei Anwendung von Alkalien eintritt, vergleiche meine angezogene Abhandlung. Beim Glühen wird das Zinnoxidarsenit fast momentan schwarz; es sublimiren arsenige Säure und metallisches Arsen.

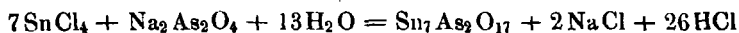
Zur Analyse wurde das Arsenit mit Kaliumpolysulfid geschmolzen, die Lösung des letzteren mit Magnesiamischung gefällt, im Filtrat das Zinn als Sulfid gefällt und als Zinndioxyd gewogen.

$\text{Sn}_3\text{As}_2\text{O}_6$. Ber. As 24.99, Sn 59.00.

Gef. » 25.04, » 58.97.

10. Einwirkung auf Zinnoxidsalze.

Werden überschüssige Lösungen von Zinntetrachlorid mit metaarsenigsaurem Natrium gefällt, so entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{Sn}_7\text{As}_2\text{O}_{17}$ entspricht. Beim Eintrocknen nimmt derselbe eine gelbliche Farbe an. Die Bildung dieses Körpers lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

Die Methode der Analyse war folgende: Nach der Oxydation der bei 130° getrockneten Substanz mit Salpetersäure, wurde dieselbe mit Ammoniak und Schwefelammonium digerirt, das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt, aus dem Filtrat durch Salzsäure das Zinn als Sulfid abgeschieden und als Oxyd gewogen.

$\text{Sn}_7\text{As}_2\text{O}_{17}$. Ber. As 12.02, Sn 66.18.

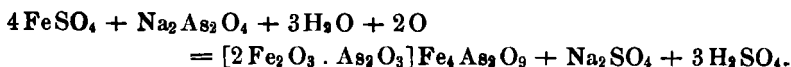
Gef. » 12.11, » 66.08.

Bei dem Zinnoxidarsenit findet auf Zusatz von Säuren oder Alkalien keine der Reactionen und Zersetzungen statt, wie sie das Zinnoxidarsenit kennzeichnen. Beim Erhitzen färbt sich das gelbliche Arsenit dunkler, dann sublimirt arsenige Säure; beim Erkalten nimmt der Rückstand wieder dieselbe Farbe an wie vor dem Glühen.

11. Einwirkung auf Eisenoxydulsalze.

Wird eine überschüssige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit metaarsenigsaurem Natrium gefällt, so entsteht ein hell-

grüner, voluminöser Niederschlag von der Zusammensetzung: $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ ¹⁾. Dieser hellgrüne Niederschlag verändert, ähnlich dem Mangansenit, sehr bald seine Farbe und wird rostgelb. Das Eisenoxydul geht dabei sämmtlich in Oxyd über, wie die Titration mit Kaliumpermanganat und die gesammte Analyse beweisen. Die Einwirkung auf Ferrosulfat lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:



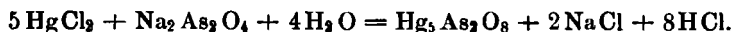
Die Analyse wurde in der Weise vorgenommen, dass die mittlere Salpetersäure oxydirte Substanz im Wasserstoffstrom mit Schwefel erhitzt wurde, wodurch sich das Arsen verflüchtigte und das Eisen als Sulfür zurückblieb. Das Arsen wurde in einer zweiten Probe maassanalytisch bestimmt.

$\text{Fe}_4 \text{As}_2 \text{O}_9$. Ber. As 28.95, Fe 43.24.
Gef. » 28.96, » 43.37.

Beim Glühen des Eisensensits sublimirt arsenige Säure. Das Arsenit färbt sich etwas dunkler, bräunlich-schwarz. beim Erkalten nimmt der Rückstand theilweise wieder eine rostbraungelbe Farbe an.

12. Einwirkung auf Quecksilberoxydsalze.

Werden concentrirte Lösungen von überschüssigem Quecksilberchlorid durch metaarsenigsaures Natrium gefällt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich als schweres Pulver leicht absetzt und durch Decantation in reinem Zustande erhalten wurde. Im Lichte tritt eine partielle Zersetzung des Körpers ein; derselbe wird gelblich. Lässt man Alkalien, Ammoniak oder Alkalicarbonate darauf einwirken, so entsteht unter augenblicklicher Schwarzfärbung der ganzen Masse Quecksilber, neben Quecksilberoxydul. Die Entstehung dieses Arsenits interpretirt nachfolgende Gleichung:



Beim Kochen mit Wasser wird das Arsenit zersetzt, wenigstens theilweise; es scheidet sich Oxydul bzw. Metall aus, und der Körper wird grau-schwärzlich. Dasselbe findet beim Erhitzen des trocknen Pulvers statt, wobei ein Theil ebenfalls unzersetzt sublimirt, neben arseniger Säure. Zur Gewichtsanalyse wurden die beiden Componenten als Sulfide gewogen.

$\text{Hg}_3 \text{As}_2 \text{O}_8$. Ber. Hg 78.25, As 11.74.
Gef. » 77.96, » 11.73.

¹⁾ $\text{Fe}_4 \text{As}_2 \text{O}_9$.

Das Quecksilberarsenit, $\text{Hg}_5\text{As}_2\text{O}_8$, löst sich nur sehr schwierig (nach dem Trocknen) in Schwefelsäure oder Salzsäure; mit metaarsenig-saurer Natriumlösung versetzt, wird es gleichfalls zu Metall bezw. Oxydul reducirt.

Zusammenstellung
der bei der Einwirkung des metaarsenigsauren Natriums
auf Metallsalze erhaltenen Resultate.

Zusammensetzung	Darstellungsweise	Eigenschaften
I. Ortho-Arsenite.		
1. $\text{Ni}_3\text{As}_2\text{O}_6$	[metaarsenigsaures Natrium] aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_4$	hellgrünes Pulver, amorph.
2. $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_6$	» $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ » »	schweres, weisses Pulver.
3. $\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_6$	» ZnSO_4 » »	aus NH_3 krystallisirt, weisse Nadeln.
4. $\text{Sn}_3\text{As}_2\text{O}_6$	» SnCl_2 » »	gelblich-weiss, wird von Säuren u. Alkalien unter Ausscheidung von metallischem Arsen zersetzt.
Pyro-Arsenite.		
5. $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_5$	» $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ » »	amethystfarbene Masse.
6. $\text{Cd}_2\text{As}_2\text{O}_5$	» CdSO_4 » »	weisser Körper.
7. $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{O}_7$	» CuSO_4 » »	grünes, amorphes Pulver.
8. $\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_9$	» FeSO_4 » »	grünlich-weisser Körper, an der Luft rostfarben werdend.
9. $\text{Mn}_5\text{As}_2\text{O}_8$	» MnSO_4 » »	weiss, an der Luft rosa bis braun werdend.
10. $\text{Hg}_5\text{As}_2\text{O}_8$	» HgCl_2 » »	weisse Masse, am Lichte unter Zersetzung gelblich werdend.
11. $\text{Sn}_7\text{As}_2\text{O}_{17}$	» SnCl_4 » »	gelblich-weisse Masse.
12. $\text{Ag}_6\text{As}_4\text{O}_{11}$	» AgNO_3 » »	gelblicher Körper; v. NaOH unter metall. Silberausscheidung zerlegbar.