

Petersen, Dr. Julius, Kopenhagen, Upsalagade 12<sup>2</sup> (durch T. Christensen und Joh. Fogh);  
Wedemeyer, Dr. Konrad, Altona, Gr. Elbstr. 53a (durch E. Knoevenagel und C. Arnold).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer. Für 1887. Heft IV. Braunschweig 1901.
197. Karl Dieterich, Helfenberger Annalen 1900, Band XIII, Berlin 1901.
974. M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen, Supplement I, Hamburg und Leipzig 1901.
1087. Rud. v. Jaksch, Klinische Diagnostik innerer Krankheiten mittels bakteriologischer, chemischer und mikroskopischer Untersuchungsverfahren, 5. Auflage, Berlin und Wien 1901.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 333. William Henry McLauchlan: Ueber die Darstellung einiger Sulfoxyarseniate.

(Eingegangen am 24. Mai 1901.)

#### I. Ammoniumsulfoxyarseniate.

Die Existenz des Ammoniumsulfoxyarseniates wurde zuerst von McCay<sup>1)</sup> in einer Lösung nachgewiesen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Arsenpentasulfid gewonnen war. Das tertiäre Ammoniummonosulfoxyarseniat wurde dagegen zuerst von Weinland und Rumpf<sup>2)</sup> dargestellt, die es durch Zufügen von Ammoniak zu arseniger Säure und Erhitzen der Lösung mit Schwefel in Druckflaschen erhielten.

Eine der letzterwähnten ähnliche Methode zur Darstellung von Monosulfoxyarseniaten beschrieb McCay<sup>3)</sup> 1896; das Verfahren

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 15, 476 [1891].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chemie 14, 42 [1897].

<sup>3)</sup> Chemiker-Zeitung 20, No. 75 [1896].

bestand im Erhitzen von Arsentrioxyd mit Schwefel und Behandeln des Productes mit Natriumhydroxyd.

Auf die Wahrscheinlichkeit, dass Ammoniummonosulfoxyarseniat auf einem ähnlichen Wege zu erhalten sein müssten, wurde in der gleichen Abhandlung hingewiesen. Bei der weiteren Verfolgung der dort gegebenen Anregung gelang es mir, das tertiäre Ammoniumsalz und auch ein neues Salz, das secundäre Ammoniummonosulfoxyarseniat, zu erhalten.

Bei der Darstellung dieser Salze verfuhr ich wie folgt:

20 g Arsentrioxyd wurden mit 21 g Schwefel vermischet und 10 Minuten in einem grossen Porcellantiegel im Schmelzen erhalten. Nach dem Abkühlen wurde die Masse aus dem Tiegel entfernt und in einem eisernen Mörser pulverisirt. Die gepulverte Substanz wurde in eine Flasche gegeben und mit 40 ccm Ammoniaklösung, verdünnt mit 100 ccm Wasser, übergossen. Nach tüchtigem Durchschütteln blieb das Gefäss 24 Stdn. sich selbst überlassen; dann wurde vom Ungelösten abfiltrirt und zum klaren Filtrat Alkohol hinzugegeben, welcher die Abscheidung eines öligen Niederschlages bewirkte. Mit Hülfe eines Scheidetrichters wurde dieses Oel von der Lösung getrennt; durch Abkühlen mit Eis liess sich das Oel alsbald in eine krystallinische Masse umwandeln, welche sich bei weiterer Untersuchung als das tertiäre Ammoniumsalz erwies.

Auf weiteren Zusatz von Alkohol zu der, nach der Abscheidung des Oeles hinterbleibenden Flüssigkeit schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich als das secundäre Ammoniummonosulfoxyarseniat erwies.

Die beiden Salze müssen schnell getrocknet und unverzüglich analysirt werden, da sie unbeständig sind und Ammoniak verlieren, wobei sie sich zunächst gelb und schliesslich orange färben. In einer Ammoniak-Atmosphäre vereinigen sich die Salze jedoch von Neuem mit dem Gase und nehmen ihre ursprüngliche weisse Farbe wieder an. Ein mehr als zwei Jahre altes Präparat verlor unter einer mit Ammoniakgas gefüllten Glocke innerhalb 3—4 Stdn. seine orange Farbe und wurde weiss.

#### Methode der Analyse.

Bei der Analyse wurde der Ammoniakgehalt der Salze bestimmt durch Uebertreiben des aus einer abgewogenen Substanzmenge entwickelten Gases in eine bekannte Quantität Säure und Titration des vom Ammoniak nicht neutralisirten Antheiles der Säure. Der Schwefelgehalt wurde durch Oxydation einer Substanzprobe mit rauchender Salpetersäure und Wägen als Baryumsulfat ermittelt. Im Filtrat vom Baryumsulfat wurde das Arsen nach dem Verfahren von McCay, d. h. durch Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Erhitzen

unter Druck, wobei sich das Arsen als Pentasulfid abscheidet, bestimmt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Baryums aus dem Filtrat wurde das Natrium als Sulfat zur Wägung gebracht.

**Tertiäres Ammoniummonosulfoxyarseniat.**

$(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{NH}_4$  19.22, S 11.39, As 26.69.

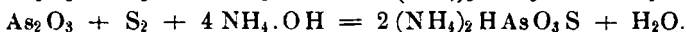
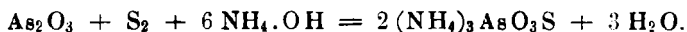
Gef. » 18.62, » 11.44, » 26.76.

**Secundäres Ammoniummonosulfoxyarseniat.**

$(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_3\text{S}$ . Ber.  $\text{NH}_4$  18.75, S 16.66, As 39.06.

Gef. » 18.90, » 16.34, » 39.36.

Die chemischen Vorgänge, welche sich bei der Bildung dieser Salze abspielen, können durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden:



Andere als die in diesen Gleichungen aufgeführten Verbindungen können zwar ebenfalls entstehen, sodass die beiden Salze nur als Endproducte der Umwandlungen gewisser Zwischenstufen aufzufassen wären; doch würde die Formulierung derartiger Prozesse zur Zeit noch in das Gebiet der Hypothesen gehören.

## II. Einwirkung von Alkalien auf Arsentrisulfid und Schwefel.

Neuere Untersuchungen von McCay<sup>1)</sup>, sowie Weinland und Lehmann<sup>2)</sup> haben ergeben, dass Sulfo- und Sulfoxy-Verbindungen entstehen, wenn Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erdmetalle auf Arsenpentasulfid einwirken. McCay<sup>3)</sup> war der Erste, welcher feststellte, dass auch die Einwirkung von Alkalien auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel ( $\text{As}_2\text{S}_3:\text{S}_2$ ) zur Bildung von Sulfo- und Sulfoxy-Derivaten führt. Diese Beobachtung wurde dann von Weinland und Lehmann<sup>4)</sup> bestätigt.

Auch meine eigenen Versuche stehen hiermit im Einklang. Die Ausbeuten, welche ich nach diesem Verfahren erhielt, stimmen mit den von McCay bei der Einwirkung desselben Alkalis auf Arsenpentasulfid erzielten Ausbeuten überein. Hieraus folgt, dass die Reactionen ähnliche sind und bei beiden Methoden in gleicher Richtung verlaufen. Die Salze sind keineswegs stabil, sondern zersetzen sich in der Hitze; infolgedessen sind die relativen Mengen eines jeden von

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chemie **25**, 461 [1900].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chemie **26**, 322 [1901].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chemie **25**, 465 [1900].

<sup>4)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chemie **26**, 340 [1901].

ihnen, wie auch die Gesamtausbeute im einzelnen Fall abhängig von den Bedingungen, welche bei der Darstellung innegehalten wurden, selbst wenn die angewandte Methode dieselbe war.

Weinland und Lehmann haben eine grössere Ausbeute an Disulfoxysalz erhalten, während McCay fand, dass in den meisten Fällen die Menge des Monosulfoxysalzes überwiegt. Zu berücksichtigen bleibt jedoch, dass das von beiden Autoren benutzte Trennungungsverfahren ein verschiedenes ist. Beim Arbeiten nach der von McCay<sup>1)</sup> angegebenen Methode erhielt ich dieselben Ausbeuten, welche der Letztere unter Anwendung von Arsenpentasulfid erzielte.

- a) Einwirkung von Natriumhydroxyd auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Arsentrisulfid und 2 At.-Gew. Schwefel.

Das Arsentrisulfid wurde dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von Natriumarsenit, bis dieselbe mit dem Gase gesättigt war. Das so gewonnene Sulfid wurde gewaschen und an der Luft getrocknet. 4.92 g Arsentrisulfid und 1.28 g Schwefel — entsprechend dem Verhältniss  $As_2S_3:S_2$  — wurden mit Alkohol angefeuchtet und in einer Porzellanschale mit einander verrieben. 7 g Natriumhydroxyd (etwas mehr als zur Umwandlung des Trisulfides in das Natriumsulfoxyarseniat theoretisch erforderlich ist) wurden in 100 ccm Wasser gelöst, der Mischung hinzugefügt und das Ganze alsdann 20 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Die Menge des verbrauchten Natriumhydroxydes ist natürlich unabhängig von den relativen Mengen der entstehenden Sulfoxyarseniate, da jedes dieser Salze 3 Atome Natrium auf 1 Atom Arsen enthält. Die alkalische Lösung blieb dann bis zum völligen Erkalten stehen, wurde von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt und hierauf mit einer Strontiumchloridlösung versetzt, so lange sich der ausfallende Niederschlag noch vermehrte.

Die unreine Fällung von Natrium-Strontium-Sulfoxyarseniat,  $NaSrAsO_3 + 8.5 H_2O$ , wurde auf einem Hirsch'schen Trichter gesammelt und wog nach dem Trocknen 8 g. Hierauf wurde der zur Umwandlung des Strontiums in Strontiumcarbonat erforderliche Betrag von Natriumcarbonat hinzugegeben und die Mischung mit 150 ccm Wasser gekocht. Nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit von Strontiumcarbonat, wurde die zur Fällung des Natriummonosulfoxyarseniates erforderliche Menge Alkohol hinzugefügt. Das Gefäss wurde gut geschüttelt und dann an einen kalten Ort gestellt, bis sich das Salz vollständig abgeschieden hatte. Dasselbe wurde schliesslich abfiltrirt, mit 50-procentigem Alkohol ausgewaschen und kurze Zeit auf Fliesspapier an der Luft getrocknet; es wog dann 4.9 g.

<sup>1)</sup> Chemiker Zeitung 21, No. 50 [1897].

Das Filtrat vom Natrium-Strontium-Sulfoxyarseniat enthielt das Disulfoxy-, sowie Sulfo-Salze und etwa gebildete Trisulfoxy-Verbindung. Baryumchlorid fällte aus demselben das Disulfoxyarseniat als  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_2\text{S}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  in seidenglänzenden Krystallen. Als der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, wurde er abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Er wog 5 g. Durch Kochen mit Natriumcarbonat liess sich das Baryumsalz in das Natriumsalz überführen und das Baryum gleichzeitig als Carbonat entfernen. Zu dem klaren Filtrat wurde Alkohol hinzugefügt, bis die charakteristischen, glänzenden, perlenartigen Krystalle des Salzes  $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  sich abzuschcheiden begannen. Nachdem die Krystallisation durch Abkühlen soweit als möglich vollendet war, wurde das Salz durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt und an der Luft so rasch als möglich getrocknet. Die Ausbeute betrug 3.4 g. Bei Anwendung von ungefähr der äquivalenten Menge  $\text{As}_2\text{S}_3$  und der gleichen Menge Natron erhielt McCay 3–4 g des Monosulfoxy- und 1 g des Disulfoxy-Salzes.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ . Ber. S 7.28, As 17.05, Na 15.70.

Gef. » 7.38, » 17.59, » 15.97.

$\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Ber. S 14.61, As 17.08, Na 15.77.

Gef. » 14.54, » 17.64, » 16.19.

In letzterem Salz wurden früher 10 Mol. Wasser angenommen; da aber alle Analysen, auch diejenigen seines Entdeckers Preis, besser auf einen Gehalt von 11 Mol. Wasser stimmen, so bin ich der schon von Weinland und Lehmann ausgesprochenen Ansicht gefolgt und habe ebenfalls einen Gehalt von 11 Mol. Wasser in Rechnung gesetzt.

Der Arsengehalt in 4.9 g des Monosulfoxysalzes ist = 0.835 g, und in 3.4 g des Disulfoxysalzes = 0.580 g, die Gesamtmenge des Arsens in beiden Salzen mithin = 1.4 g, entsprechend 2.3 g Arsentrisulfid. Demnach finden sich in den erhaltenen Salzen weniger als 50 pCt. der ursprünglichen 4.92 g Arsentrisulfid wieder. Der Rest dürfte in der Lösung als nicht ausgefälltes Monosulfoxy- oder Disulfoxy-Salz verblieben sein, in erheblichem Betrage vielleicht auch in der Form von Sulfo- und möglicherweise auch von etwas Trisulfoxy-Salz gelöst geblieben sein, welch' letztere in dem nicht näher untersuchten Filtrat vom Baryumsalz zurückbleiben.

b) Einwirkung von Baryumhydroxyd auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Arsentrisulfid mit 2 At.-Gew. Schwefel.

8 g Arsentrisulfid und 2.08 g Schwefel wurden mit 40 g Baryumhydroxyd in ungefähr 200 ccm Wasser gekocht; die resultirende Lösung blieb über Nacht unter einer Glasglocke stehen. Das in dieser Zeit abgeschiedene Salz wog 25 g. Die Bestimmung des in demselben enthaltenen Baryums ergab 49.68 pCt. 16 g dieses Gemisches von

Baryumsalzen, welche dem aus 6.2 g der Mischung von  $\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{S}$  erhältlichen Betrage entsprachen, wurden 10 Minuten mit 6.14 g Natriumcarbonat gekocht und hierauf das Baryumcarbonat durch Filtration entfernt. Nachdem die Salze auf diesem Wege in die Natriumverbindungen übergeführt sind, erfolgt die Trennung genau so wie oben bei der Anwendung von Natriumhydroxyd angegeben ist.

Die Ausbeuten waren in diesem Falle geringer; die Menge des Disulfoxyarseniates war etwas grösser als die des Monosulfoxyals. Das  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$  wog 2.3 g und das  $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  2.6 g. McCay erhielt aus dem Pentasulfid ungefähr 3 g eines jeden der beiden Salze.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ . Ber. S 7.28, As 17.05, Na 15.70.

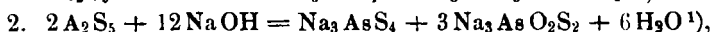
Gef. » 7.31, » 17.31, » 15.80.

$\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Ber. S 14.61, As 17.08, Na 15.77.

Gef. » 14.22, » 17.52, » 16.06.

### Reactionen.

Weinland und Lehmann haben aus einer von McCay gegebenen Gleichung:



berechnet, dass das Verhältniss zwischen dem Gesamtschwefel und dem in dem Sulfosalz gebundenen Schwefel zwischen 1.25 und 2.5:1 sein sollte; statt dessen fanden sie 2.5—3:1 und schlossen hieraus auf die Gegenwart eines Trisulfoxyals.

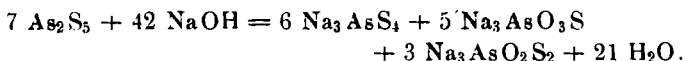
Die chemischen Umwandlungen, welche sich bei der Bildung dieser Salze vollziehen, werden in zufriedenstellender Weise durch obige Gleichungen wiedergegeben; aber die relativen Mengen der durch diese Gleichungen angezeigten Substanzen dürfen kaum für so genau bestimmbar angesehen werden, um als Basis für Berechnungen dienen zu können. Demzufolge sollten sie auch nicht zu einem Beweise für die Gegenwart von Trisulfoxyalsalzen herangezogen werden, obgleich wir ebenfalls der Ansicht sind, dass sich derartige Salze wahrscheinlich bilden dürften.

Eine dritte, von Weinland und Lehmann aufgestellte Gleichung,  $4\text{As}_2\text{S}_5 + 24\text{KOH} = 3\text{K}_3\text{AsS}_4 + 3\text{K}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 2\text{K}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ , enthält alle aufgefundenen Producte und lässt auch, in Uebereinstimmung mit den Resultaten genannter Autoren, die Bildung einer grösseren Menge von Disulfoxyalsalz als von Monosulfoxyalsalz voraussehen; in unserem Laboratorium wurden jedoch die Mengen von Monosulfoxyalsalz stets grösser als die des Disulfoxyalsalzes gefunden <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 333 [1901].

<sup>2)</sup> Bei der Einwirkung der kaustischen Alkalien auf Arsenpentasulfid.

Diesem Umstande Rechnung tragend, glauben wir, dass Gleichung 1. mit 5 multiplicirt und mit Gleichung 2. dann zu folgendem Ausdruck combinirt werden muss:



Die Gleichung würde ähnlich lauten, wenn man an Stelle des Pentasulfides ein Gemisch von Trisulfid und Schwefel anwendet. Wenn auch ein solches Schema den erhaltenen Mengen der einzelnen Salze entsprechen würde, so kann es doch nur als ein rein speculatives betrachtet werden.

Da in keinem Falle die Ausbeuten die von den Gleichungen erforderten Beträge erreichen, so müssen wir das Problem als einen complexen Fall von Massenwirkung ansehen, wobei die relativen Mengen Functionen der Temperatur, der Concentration und der anderen Bedingungen sind.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinen Dank für die werthvolle Unterstützung aussprechen, welche Hr. Dr. Mc Cay meiner Untersuchung hat zu Theil werden lassen.

Princeton, N. J., U. S. A., 9. Mai 1901.

### 334. F. Ullmann und A. Fornaro: Ueber die Herstellung des Phosphoroxychlorides.

(Eing. am 13. Juni 1901; mitgeth. i. d. Sitzung am 24. Juni v. Hrn. O. Diels.)

Gelegentlich der Darstellung von Phosphoroxychlorid nach der schönen von E. Derwin<sup>1)</sup> aufgefundenen Methode empfanden wir den Uebelstand, dass beim Eintragen von gepulvertem Kaliumchlorat in das, in einer Retorte befindliche Phosphortrichlorid beim jedesmaligen Oeffnen des Stopfens Dämpfe von Phosphortrichlorid entweichen, was das Einfüllen sehr unangenehm machte. Wir versuchten deshalb, diesen Uebelstand abzuändern und glauben im Interesse der Fachgenossen zu handeln, wenn wir unser Verfahren kurz mittheilen. Derwin gab bereits an, dass bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf gesiebtes Kaliumchlorat die Reaction äusserst heftig verläuft, [indem sogar kleine Explosionen unter Feuererscheinung auftreten. Dies kann man aber, wie wir gefunden haben, vollständig vermeiden, wenn man das gepulverte Kaliumchlorat mit etwas Phosphoroxychlorid überschichtet, also dieselbe Methode anwendet, die Graebe<sup>2)</sup> für die Herstellung des Phosphortrichlorides empfohlen hat.

Die Reaction selbst kann man sehr gut durch die raschere oder langsamere Hinzugabe des Phosphortrichlorids regeln. Das so dar-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 97, 576 [1883].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 650 [1901].