

Aether aufgenommen, blieb beim Verdunsten des Letzteren ein neutral reagirendes, unangenehm riechendes Oel zurück, welches sich in seinen Eigenschaften wie der analoge Methylkörper $C_3H_{10}S_2$ verhält. Eine Siedpunktsbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da nahe der Verdampfungstemperatur circa 250° vollkommene Zersetzung des Körpers eintrat.

Eine in dem über Schwefelsäure getrocknetem Oel vorgenommene Schwefelbestimmung gab folgendes Resultat:

0.0802 g Substanz gaben 0.1752 g $BaSO_4$ $SO_4 = 0.0241$ g Schwefel
 $= 30.14$ pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_{11}H_{14}S_2$ $= 30.47$ » »

Zur Analyse der hier beschriebenen schwefelhaltigen Oele (nach Carius) sei noch bemerkt, dass man die Röhren einige Tage hindurch auf hoher Temperatur halten muss, da anderenfalls durch Entstehung höchst beständiger Fettsulfosäuren das Resultat nicht unbedeutend beeinflusst wird. —

Da es nicht leicht ist, grössere Mengen von den Bialkylhalogenadditionsproducten zu erhalten, so wurde bisher nur das Verhalten der einfachen Sulfinbasen der Diäthylendisulfids unter Einfluss der Wärme studirt. Ob aus den Doppelsulfinen zweifach substituirte Körper sich bilden, muss die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand ergeben.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

566. Fr. Büdorff: Ueber Verbindungen des Arsentrioxydes mit Chlor-Brom- und Jodkalium und -Ammonium.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. October vom Verfasser.)

Im Jahre 1830 erhielt J. P. Emmet¹⁾ weisse Niederschläge durch Vermischen einer Lösung von Jodkalium mit der Lösung von Kaliumarsenit oder arseniger Säure, sowie durch Zusatz von Jodlösung zu einer Lösung von Kaliumarsenit. Verfasser fand in dem getrockneten Niederschlage 63.3 pCt. As_2O_3 und 36.7 pCt. KJ , welcher Zusammensetzung annähernd die Formel $3 As_2O_3 + 2 KJ$ entspricht.

Später hat Ed. Harms²⁾ diese Verbindung untersucht und gefunden, dass dieselbe Wasser enthalte, welches bei 150° nicht ent-

¹⁾ Amer. Journal. Silliman I. Ser. vol. 18 p. 58.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 171.

weiche. Eine Analyse der Verbindung hat er nicht angestellt, er giebt nur an, dass er 8.21 pCt. Kalium statt der durch obige Formel verlangten 8.45 pCt. gefunden habe, und dass die Lösung der Verbindung schwach sauer reagire. Ferner stellte derselbe noch zwei andere Verbindungen dar, deren Zusammensetzung er durch die Formeln



ausdrückt, Verbindungen, welche jedenfalls einem ganz anderen Typus als die Emmet'sche angehören.

Endlich veröffentlichten H. Schiff und R. Sestini¹⁾ eine Untersuchung über die Verbindungen der arsenigen Säure mit Jodkalium und Bromkalium. Den Verfassern ist es weniger um das Studium der Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Verbindungen zu thun gewesen, als um die Aufstellung der Constitutionsformeln derselben.

Die drei bereits von Emmet angegebenen Methoden wenden sie in der Weise an, dass sie eine 20 procentige Lösung von Kaliumarsenit mit einer 20 procentigen Lösung von Jodkalium oder Jod oder eine verdünntere Lösung von arseniger Säure mit einer entsprechenden Lösung von Jodkalium bei Zimmertemperatur vermischen. Die nach diesen drei Methoden erhaltenen Niederschläge zeigten unter dem Mikroskop keine krystallinische Beschaffenheit, lösten sich in etwa 40 Theilen kaltem und 20 Theilen siedendem Wasser. Alkalien lösten die Verbindung leicht. Bis 180° erhitzt zeigte diese Verbindung keine Zersetzung, bei 220° entwich Wasser, bei 330° sublimirte arsenige Säure, der Wassergehalt der Verbindung wurde durch Erhitzen in langsamem Luftstrom bis 330° bestimmt, und es wurde zwischen 0.92 und 1.36 pCt. Wasser gefunden. Aber es ergab sich, »dass selbst bei 330° die Verbindung noch nicht alles Wasser abgegeben hatte«. Die Analyse der nach obigen drei Methoden erhaltenen Niederschläge ergab nahezu 70.0 As₂O₃ und 30.4 KJ. Die Verfasser ziehen hieraus den Schluss, dass die Verbindung »als ein durch sehr wenig Kaliumarsenit verunreinigtes Gemenge der beiden Verbindungen 2 KJ + 4 As₂O₃ und 2 KJ + 4 As₂O₃ + H₂O zu betrachten sei.«

In dem aus Bromkalium und Kaliumarsenitlösung erhaltenen Niederschlage fanden die Verfasser 77.97 As₂O₃ und 24.03 KJ = 102.0 und halten denselben von analoger Zusammensetzung wie die Jodverbindung.

Eine entsprechende Verbindung des Chlorkaliums und Fluorkaliums zu erhalten, gelang nicht.

Als die letztgenannte Arbeit erschien, war ich mit dem Studium dieser interessanten Verbindung beschäftigt und war es mir bereits gelungen, diese und einige andere analoge Verbindungen im krystallisirten Zustande zu erhalten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 228, 72.

Die Darstellung der Verbindung im krystallisirten Zustande ist mir am besten gelungen durch Anwendung von Arsenit- und Jodkaliumlösung. Die Verbindung darzustellen aus einer Lösung von Jod und Kaliumarsenit ist wenig rationell, da dadurch eine Verunreinigung — das Arsenat — in die Lösung gebracht wird.

Ich wandte meistens künstliches Kaliumarsenit an. Dasselbe wird hergestellt, indem man Kalilauge mit einer bestimmten Menge arseniger Säure zur Trockne verdampft. Der Gehalt der Handelswaare an arseniger Säure ist schwankend, beträgt aber etwa 55—66 pCt. nebst 24—27 pCt. Aetzkali und einigen Procenten Kohlensäure und Wasser. Wenn man eine etwa 20 procentige Lösung von Kaliumarsenit mit einer 5 procentigen Lösung von Jodkalium bei Zimmertemperatur vermischt, so erhält man meistens keinen Niederschlag, nur wenn das Arsenit reich an Kohlensäure ist, so entsteht der Niederschlag sofort.

Der von anhaftender Mutterlauge durch Pressen auf unglasirtem Porcellan und zwischen Fliesspapier möglichst befreite Niederschlag besitzt folgende Eigenschaften:

1. Er zeigt unter dem Mikroskop bei 100 facher Vergrößerung keine Spur einer krystallinischen Structur, sondern besteht aus runden, aneinander gereihten, undurchsichtigen Körnern, welche den Hefepilzen sehr ähnlich sehen.

2. Er ist in Wasser, selbst in siedendem sehr schwer löslich, er löst sich aber sehr leicht in Aetzkali, viel weniger leicht in einer Lösung von Kaliumcarbonat. Deshalb entsteht der Niederschlag nicht, wenn das Arsenit zu viel Aetzkali enthält.

3. Wiederholt angestellte Analysen stimmten zwar in wenig befriedigender Weise miteinander, aber sie liessen als unzweifelhaft erkennen, dass Kalium und Jod im Verhältniss, wie sie Jodkalium bilden, vorhanden sind und dass das Molecularverhältniss von $KJ:As_2O_3 = 1:2$ ist.

4. Erhitzt man die Mutterlange mit dem Niederschlage zum Sieden, so löst sich der grösste Theil des Niederschlages, aus der filtrirten Lösung scheidet sich die Verbindung bei langsamem Erkalten in krystallinischen Krusten aus.

Welchen Einfluss der Gehalt des Arsenits an Kohlensäure hat, zeigte sich in folgender Weise:

Eine heisse Auflösung von 100 g Kaliumarsenit mit 56.4 pCt. As_2O_3 , 24.8 pCt. K_2O und 9.6 pCt. CO_2 in 1600 ccm Wasser ergab nach Zusatz von 24 g KJ beim Abkühlen die Verbindung in deutlichen Krystallen. Eine Auflösung eines anderen Arsenits mit 65.5 pCt. As_2O_3 , 26.7 pCt. K_2O und 3.4 pCt. CO_2 gab unter entsprechenden Verhältnissen die Verbindung nicht. Dieselbe schied sich aber aus, als durch die warme Lösung längere Zeit Kohlensäure geleitet worden war.

Um nun unter Berücksichtigung dieser Umstände die Verbindung möglichst rein zu erhalten, wurde das Arsenit und das Jodkalium in solchem Verhältniss angewendet, dass sich verhielt $\text{As}_2\text{O}_3 : \text{KJ} = 2 : 1$.

Es wurden 100 g Arsenit mit 65.5 pCt. As_2O_3 in 1600 ccm Wasser gelöst, durch die Lösung bis zur Sättigung Kohlensäure geleitet, dann stark erhitzt und 24 g Jodkalium zugesetzt. Die Lösung wird, wenn nöthig, filtrirt und in einer Krystallisationsschale langsam erkalten gelassen. Dieses wird am besten dadurch erreicht, dass man die Schale in einer Kiste in Baumwolle einpackt. Da sich die Verbindung nur an der Gefässwand ausscheidet, so ist es zweckmässig, dieselbe durch senkrecht eingesetzte Glasplatten möglichst zu vergrössern. Die Glasplatten sind nach 24 bis 36 stündigem Stehenlassen mit einer Krystallschicht bedeckt, können leicht herausgenommen werden und bieten den Vortheil, dass die Krystallschicht nur auf einer Seite von Mutterlauge benetzt ist, welche durch kaltes Wasser abgespült werden kann. Wenn man die oben angegebenen Verhältnisse einhält, so ist die Krystallschicht eine nur dünne und lässt die Krystallform mittelst des Mikroskopes erkennen. Man erhält aber für die mikroskopische Beobachtung ein noch viel schöneres Präparat, wenn man einzelne Glasplatten schräg in die Lösung stellt, dann bedeckt sich die untere Fläche mit einzeln liegenden, sehr gut ausgebildeten Krystallen, welche die Form der hexagonalen Säule mit Endfläche in ausgezeichnete Weise zeigen.

Die auf den Glasplatten sehr fest aufsitzenden Krystallkrusten wurden mit kaltem Wasser abgespült und zwischen Fliesspapier rasch getrocknet. Sie sind sehr glänzend, überaus hart und spröde und kostet es einige Mühe, sie mit einem Messer abzukratzen.

Die Krystalle dieser wie der folgenden Verbindungen zeigen die Eigenschaft, Mutterlauge, wenn auch nur in kleinen Mengen, einzuschliessen. Da die durch Fällen aus den betreffenden Lösungen erhaltenen amorphen Niederschläge dieselbe Eigenschaft besitzen, so erklärt es sich, dass, zumal die Mutterlauge noch Aetzkali enthält, die Herren Schiff und Sestini einen so verschiedenen Wassergehalt der Verbindungen fanden und dass nach ihrer Angabe das Wasser selbst bei 330° nicht völlig entweicht. Ich kann diese Angabe nur bestätigen und noch hinzufügen, dass ich, bis ich diese Fehlerquelle erkannte, der Ansicht war, dass die Verbindung Wasser enthalte, welches zur Constitution derselben gehöre. Um diesen schädlichen Einfluss der eingeschlossenen und anhaftenden, Aetzkali und Kaliumcarbonat haltenden Mutterlauge zu beseitigen, wurde die Verbindung zunächst mit den Glasplatten in Kohlensäure gestellt, dann bei etwa 120° getrocknet. Darauf wurden die Krystallkrusten abgekratzt und aufs feinste pulverisirt. Das Pulver wurde unter häufigem Umrühren 10 bis 12 Stunden der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt und

schliesslich bei 150° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Da, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, bei etwa 130° das Kaliumcarbonat anhaftendes Wasser entlässt und das Kaliumhydrocarbonat durch Verlust von Kohlensäure und Wasser vollständig in Carbonat übergeht, so war die Temperatur von 150° ausreichend, um die Verbindung vollständig zu trocknen.

Dass bei dieser Temperatur und durch die Einwirkung der Kohlensäure diese und die weiter unten zu beschreibenden Verbindungen noch keine Zersetzung erfahren, davon überzeugt man sich dadurch, dass man auf einem Objectglase liegende, klar durchsichtige Krystalle 3—4 Stunden der Einwirkung von Kohlensäure und sodann einer hohen Temperatur aussetzt. Alle Verbindungen liessen unter dem Mikroskop erkennen, dass sie selbst eine Temperatur von 200° ertragen, ohne an Durchsichtigkeit zu verlieren oder die Schärfe der Kanten und Ecken einzubüssen. Erst bei 220° beginnen die Krystalle der am leichtesten zersetzbaren Chlorkaliumverbindung zu zerfallen und etwas trübe zu werden.

Es lag nahe, zu versuchen, den schädlichen Einfluss der Alkalien dadurch zu beseitigen, dass man die Verbindungen aus heissem Wasser unkrystallisirt. Aber der Versuch gab kein günstiges Resultat. Die fein gepulverte Verbindung löst sich zwar bei längerem Kochen in Wasser, aus der Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten an eingestellten Glasplatten Krusten aus, die unter dem Mikroskop eine nicht gleichmässige Beschaffenheit erkennen lassen. Die Analyse derselben zeigte, dass die ursprüngliche Verbindung nicht unverändert auskrystallisirt war. Deshalb habe ich es vorgezogen, die Verbindung aus schwach alkalischen Lösungen krystallisiren zu lassen und die geringe Menge des anhaftenden und eingeschlossenen Alkalis zu bestimmen und bei der Berechnung der Analysen zu berücksichtigen.

Wenn man eine Lösung von etwa 20 g Jodkalium in 600 ccm Wasser in der Siedehitze mit arseniger Säure sättigt, so scheidet sich beim langsamen Erkalten an der Gefässwand eine völlig amorphe, weisse Haut aus, welche am Licht gelb wird.

An der Oberfläche der Lösung bildet sich eine geringe Salzhaut, welche aus aneinandergereihten kugeligen Körnern besteht. Es gelang mir nicht, auf diese Weise eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Das so erhaltene Product scheint wenigstens annähernd die Zusammensetzung der krystallisirten Verbindung zu besitzen, hält auch Verknisterungswasser überaus fest eingeschlossen, so dass selbst nach tagelangem Erhitzen auf 150° das Gewicht nicht constant wurde.

Die bei 150° getrockneten, krystallisirten Verbindungen wurden der Analyse unterworfen: die arsenige Säure wurde durch Titiren mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung bestimmt.

Jod, Brom und Chlor wurden als Silberverbindungen aus der kalten Lösung mittelst Silbernitratlösung gefällt, welche mit Salpetersäure versetzt war.

Zur Bestimmung des Kaliums wurde bei den Jod- und Bromverbindungen eine abgewogene Menge mit dem 3 fachen Gewicht an Salmiak im Porzellantiegel erhitzt, wodurch die arsenige Säure und ein Theil des Jods oder Broms entweicht. Der Rückstand wurde mit einem geringen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure übergossen und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Nach Zusatz von Ammoniak wurde wieder zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur schwachen Rothgluth erhitzt. Das rückständige Kaliumsulfat ergab den Kaliumgehalt der Verbindung. Bei den Chlorverbindungen reicht ein zweimaliges Erhitzen mit Salmiak aus, um arsenige Säure zu vertreiben und das Kalium als Chlorkalium zu erhalten.

Da aber den Verbindungen stets etwas Alkali in Form von Carbonat anhaftet, so wurde dessen Menge durch Titriren mittelst $\frac{1}{10}$ Normalsäure unter Anwendung von Methylorange bestimmt, die gefundene Menge bei der Berechnung der Analyse in Abzug gebracht und namentlich der Kaliumgehalt des Carbonats von dem gefundenen Gesamtgehalt an Kalium abgezogen.

Es mag noch bemerkt werden, dass die in obiger Weise erhaltenen Verbindungen beim Erhitzen in einem einseitig geschlossenen Glasrohr zersetzt wurden, aber keine Spur von Wasser ergaben.

Jodkaliumverbindung.

Die Herstellung und die Eigenschaften dieser Verbindungen sind schon oben mitgetheilt. Die Analyse dieser Verbindung theile ich ausführlich mit:

Bestimmung des Arsenitrioxides:

0.159 g brauchten 22.6 ccm $\frac{1}{10}$ Jodlösung, entspricht 70.22 pCt. As_2O_3 .

0.3505 g brauchten 49.9 ccm $\frac{1}{10}$ Jodlösung, entspricht 70.33 pCt. As_2O_3 .

0.1160 g brauchten 16.5 ccm $\frac{1}{10}$ Jodlösung, entspricht 70.26 pCt. As_2O_3 .

0.1195 g brauchten 17.0 ccm. $\frac{1}{10}$ Jodlösung, entspricht 70.28 pCt. As_2O_3 .

Bestimmung des anhaftenden Alkali's:

0.867 g brauchten 0.3 ccm $\frac{1}{10}$ Säure, entspricht 0.23 pCt. K_2CO_3
= 0.13 pCt. K.

1.562 brauchten 0.5 ccm $\frac{1}{10}$ Säure, entspricht 0.22 pCt. K_2CO_3
= 0.12 pCt. K.

Zieht man diese Menge Carbonat von 100 ab und berechnet, wie viel Arsenitrioxyd in 100 g reiner Verbindung enthalten ist, so ergeben sich folgende Werthe:

70.38 70.48 70.42 70.45 pCt. As_2O_3 im Mittel 70.42 in 100 Verbindung.

Bestimmung des Jods:

		In 100 Verbdg.	
1.017 g gaben	0.427 AgJ, entspricht	22.67 pCt J	= 22.71 pCt.
1.077 »	0.449 » »	22.42 »	= 22.46 »
		Mittel 22.58 pCt.	

Bestimmung des Kaliums:

		In 100 Verbdg.	
0.989 gaben	0.1567 K. SO_4 , entspricht	0.0703 K	= 6.99 K
1.231 »	0.1952 » »	0.0875 »	= 7.00 »
		Mittel 6.99 K	

Der in 100 Verbindung enthaltene Gehalt an Kalium versteht sich nach Abzug des als Carbonat anhaftenden 0.13 Kaliums.

Das Ergebniss der Analysen würde also folgendes sein:

	Berechnet	Gefunden
As_2O_3	70.42	70.48 pCt.
K	6.99	6.93 »
J	22.58	22.59 »
99.99		100.00 pCt.

Aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung berechnet sich die empirische Formel: $\text{KJ} + 2 \text{As}_2\text{O}_3$.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass der durch Vermischen von Kaliumarsenit- und Jodkaliumlösung erhaltene Niederschlag dieselbe Zusammensetzung zeigt. Der Niederschlag ist aber von der anhaftenden und eingeschlossenen Mutterlauge weniger leicht zu befreien als die krystallisirte Verbindung.

Bromkaliumverbindung.

Diese Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten:

Eine Lösung des käuflichen Arsenits von 100 Theilen in etwa 400 ccm Wasser wurde zum Sieden erhitzt, etwa 20 Theile arseniger Säure darin gelöst und durch diese Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung geleitet. Nach dem Abkühlen hatte sich aus der Lösung Arsenit ausgeschieden. Die Lösung enthielt in 100 ccm 15 g As_2O_3 und 5.4 g K_2CO_3 (d. h. das Alkali auf Carbonat berechnet). 420 ccm dieser Lösung wurden mit 580 ccm Wasser verdünnt und in der fast bis zum Sieden erhitzten Lösung 20 g Bromkalium gelöst. Die Lösung wurde in Baumwolle eingehüllt der Abkühlung überlassen. Ein-

gesetzte Glasplatten waren mit Krystallkrusten überzogen. Die weitere Behandlung war dieselbe wie bei der Jodverbindung. Die Krystalle sind glänzend, sehr hart, spröde und zeigen unter dem Mikroskop die Form von sechsseitigen oder auch 12seitigen, durchsichtigen, sehr kurzen Säulen. Die bei 150° getrocknete Verbindung ergab folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
As ₂ O ₃	76.84	76.90 pCt.
K	7.50	7.57 »
Br	15.58	15.53 »
	99.92	100.00 pCt.

Hieraus ergibt sich die Formel: KBr + 2 As₂O₃.

Chlorkaliumverbindung.

Die Darstellung der analogen Chlorkaliumverbindung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Einmal ist dieselbe in der alkalischen Mutterlauge leicht löslich, dann aber krystallisiert mit derselben leicht eine weiter unten beschriebene Chlorverbindung von anderer Zusammensetzung aus, so dass sie durch diese mehr oder weniger verunreinigt wird. Folgendes Verfahren ergab ein reines Präparat.

Eine Lösung von etwa 100 g Arsenit in 400 ccm Wasser wurde in der Siedehitze mit arseniger Säure gesättigt und dann noch Kohlensäure durch die Lösung geleitet. In 100 ccm dieser Lösung fand ich 26.7 g As₂O₃ und 9.6 g K₂CO₃. In 500 ccm der warmen Lösung wurden 24 g Chlorkalium gelöst. Aus der wie oben behandelten Lösung schieden sich an den eingesetzten Glasplatten Krystallkrusten aus, welche der Bromkaliumverbindung völlig gleichen, hart, spröde und glänzend sind. Dieselben lösen sich in warmem Wasser viel rascher als die Bromkaliumverbindung. Die bei 150° getrocknete Verbindung gab im Mittel aus mehreren Analysen folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
As ₂ O ₃	84.09	84.12 pCt.
K	8.38	8.33 »
Cl	7.48	7.55 »
	99.95	100.00 pCt.

Hieraus ergibt sich die Formel: KCl + 2 As₂O₃.

Ausser der vorstehend beschriebenen existirt noch eine zweite Verbindung des Arsenitrioxydes mit Chlorkalium, welche leicht hergestellt werden kann. Wenn man durch eine Lösung von 100 Theilen Kaliumarsenit (mit 66 pCt. As₂O₃) in 200 Theilen Wasser so lange Kohlensäure leitet, bis der grösste Theil des vorhandenen Aetzkalis

gesättigt ist, und diese Lösung mit einer solchen von 30 Theilen Chlorkalium in 150 Theilen Wasser bei Zimmertemperatur vermischt, so trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit und es scheidet sich bei ruhigem Stehenlassen ein weisser Niederschlag aus. Dieser zeigt sich unter dem Mikroskop als bestehend aus sehr zierlichen, dünnen, sechsseitigen Blättchen, die häufig sternförmig gruppirt sind. Wenn man den Niederschlag abfiltrirt, auf unglasirtem Porzellan und zwischen Fliesspapier von anhaftender Mutterlange möglichst abpresst, dann trocknet, so ergibt die Analyse, dass das Molecularverhältniss zwischen Chlorkalium und arseniger Säure gleich 1 : 1 ist, aber wegen des anhaftenden Alkalis ist eine Analyse von befriedigender Genauigkeit nicht zu erlangen. Um die Verbindung von anhaftender freier Mutterlange zu erhalten, wird die obige Lösung mit dem Niederschlage erhitzt, der Niederschlag löst sich schon bei mässigem Erwärmen leicht. Aus der in Baumwolle erkalteten Lösung setzen sich an eingestellten Glasplatten perlgänzende Blätter ab, die unter dem Mikroskop, auch schon mittelst einer Lupe, die Form hexagonaler Blätter erkennen lassen. Die Verbindung darf nicht mit Wasser abgespült werden, sie wird zwischen Fliesspapier stark abgepresst. Von den Glasplatten lässt sie sich sehr leicht abschaben, ist nach dem Trocknen weich, von talkartiger Beschaffenheit und lässt sich schwer pulverisiren. Wiederholt wird sie der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt und schliesslich bei 150° völlig getrocknet. Auch diese Verbindung erlitt selbst bei 200° keine Zersetzung, die einzelnen Krystallblätter bleiben völlig klar und durchsichtig. Diese Verbindung hält wegen der grösseren Menge des anhaftenden Alkalis und der Schwierigkeit, dieselbe fein zu pulverisiren, das Wasser viel energischer zurück als die vorigen Verbindungen und daher war ich anfangs der Ansicht, dass die Verbindung wasserhaltig sei. Die erheblichen Schwankungen, welche der Wassergehalt der wiederholt analysirten Verbindung zeigte, besonders aber der Umstand, dass eine analoge Ammoniumverbindung sich sofort als wasserfrei zeigte, klärte mich über die Natur des, wenn auch geringen Wassergehaltes auf, bis es gelang, durch wiederholtes Pulverisiren, Einwirkenlassen von Kohlensäure und langdauerndes Erhitzen auf 150° das anhaftende und eingeschlossene Wasser zu entfernen.

Die Analyse der Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet
As ₂ O ₃	72.59	72.66 pCt.
K	14.33	14.34 »
Cl	13.09	13.00 »
	<hr/> 100.01	<hr/> 100.00 pCt.

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel $KCl + As_2O_3$.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass diese Verbindung durch Wasser zersetzt wird. Als ich die pulverisirte Verbindung auf einem

Filter mit dem etwa 5fachen Volumen kalten Wassers übergoss, enthielt dieselbe 73.5, nach mehrmaligem Uebergiessen mit Wasser, wobei die Menge bedeutend abnahm, 85.9 pCt. As_2O_3 . Löst man die Verbindung in möglichst wenig siedendem Wasser und lässt erkalten, so scheiden sich glänzende Octaeder aus, welche reine arsenige Säure sind, so dass durch Wasser eine Zersetzung bewirkt wird.

Wenn man die Jodkaliumverbindung in einem beiderseits offenen Glasrohr in der Bunsenflamme erhitzt, so zersetzt sich dieselbe, es tritt ein Sublimat von arseniger Säure und Jod auf, der Rückstand reagirt neutral und enthält Arsensäure. Nimmt man die Erhitzung in einer Atmosphäre von Kohlensäure vor, so sublimirt arsenige Säure und Arsen, aber kein Jod und der Rückstand enthält keine Arsensäure. Ebenso verhält sich die Verbindung beim Erhitzen in einem einseitig geschlossenen Glasrohr, welches so eng ist, dass die Luft von oben keinen Zutritt hat.

Ein Gemenge von arseniger Säure und Jodkalium zeigt dieselbe Erscheinung. Die Brom- und Chlorverbindungen verhalten sich ebenso, nur dass kein Chlor oder Brom auftritt, auch hier verhält sich die Verbindung wie ein Gemenge der Bestandtheile.

Um die Temperatur, bei welcher die Zersetzung der Verbindungen beginnt, annähernd zu ermitteln, wurden etwa 0.5 g in ein längeres, unten zu einer Kugel erweitertes Glasrohr gebracht und mittelst eines Korkes in einem L. Meyer'schen Luftbade¹⁾ befestigt, so dass das andere offene Ende des Glasrohrs herausragte. Bei langsam steigender Temperatur konnte beobachtet werden, wann arsenige Säure eben oberhalb des Korkes sublimirte. Die Zersetzung ist sehr deutlich bei

der Jodkaliumverbindung bei etwa	350°
der Bromkaliumverbindung bei etwa	300°
der Chlorkaliumverbindung $KCl + As_2O_3$	240°

Ist aber bei obigen Verbindungen das anhaftende und eingeschlossene Alkali nicht völlig in Carbonat übergeführt und die Verbindung nicht sehr fein pulverisirt, bei 150° getrocknet, so beginnt zwar bei obigen Temperaturen die Zersetzung, aber wenn man alsdann in demselben Glasrohr die Verbindung in der Bunsenflamme weiter erhitzt, so zeigt sich eine mehr oder minder deutliche Menge Wasser, dieses ist nicht der Fall, wenn die oben angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Es ist mir gelungen, den Kaliumverbindungen analoge Verbindungen des Ammoniums darzustellen.

Die Schwierigkeit, welche die oben beschriebenen Verbindungen, namentlich die Chlorverbindungen wegen des anhaftenden fixen Alkalis der Reindarstellung bereiteten, brachte mich auf den Gedanken,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1087.

da die Verbindungen nur aus alkalischer Lösung gut krystallisirt zu erhalten sind, die durch Fällen aus zusammengemischten Lösungen erhaltenen Verbindungen aus einer Lösung in Ammoniak umzu-krystallisiren. Die Verbindungen lösen sich leicht in erwärmtem, verdünntem Ammoniak, und es krystallisiren aus einer solchen Lösung beim langsamen Abkühlen Krystalle, welche den aus den ursprünglichen Lösungen erhaltenen durchaus ähnlich sehen. Das anhaftende Ammoniak entweicht leicht. Die Analyse dieser Verbindungen ergab aber, dass das Kalium zum Theil durch Ammonium ersetzt war. Dieser Umstand liess auf die Existenz analoger isomorpher Ammoniumverbindungen schliessen.

Jodammoniumverbindung.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde das gebräuchliche Ammoniak (spec. Gew. 0.935) mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt auf etwa 60° erhitzt und mit arseniger Säure gesättigt. 100 ccm dieser Flüssigkeit enthielten 14.7 g As_2O_3 und 1.7 g NH_4 . 400 ccm dieser Lösung wurden mit 1000 ccm Wasser verdünnt und unter Erwärmen 21 g Jodammonium darin gelöst. Bei Behandlung dieser Lösung in der früher angegebenen Weise erhielt ich Krystallkrusten, welche der entsprechenden Jodkaliumverbindung durchaus ähnlich sehen, glänzend, sehr hart und spröde sind und unter dem Mikroskop die Form sehr gut ausgebildeter, sechsseitiger Säulen mit Endfläche zeigen. Die Krystalle wurden, da sie ebenfalls Mutterlauge einschliessen, fein gepulvert und bei 130° getrocknet. Ich überzeugte mich auch hier wie bei den folgenden Verbindungen mit Hilfe des Mikroskops, dass selbst bei 180° keine Zersetzung eintritt. Die Verbindung löst sich selbst in siedendem Wasser nur schwierig, die Lösung reagirt auf Methylorange neutral, auf Lackmus schwach sauer.

Die Analyse ergab als Mittel aus 2 bis 4 Bestimmungen folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
As_2O	73.18	73.23 pCt.
NH_4	3.38	3.34 >
J	23.28	23.43 >
	<hr/>	<hr/>
	99.84	100.00 pCt.

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel: $NH_4J + 2As_2O_3$.

Bromammoniumverbindung.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 400 ccm der oben erwähnten Lösung von arseniger Säure in Ammoniak nach Zusatz von 600 ccm Wasser erwärmt und 14.5 g Bromammonium zugefügt. Aus der wie oben behandelten Lösung schieden sich an eingestellten Glas-

platten Krystallkrusten aus, welche der Bromkaliumverbindung durchaus ähnlich waren. Die Krystalle blieben bis 200° erhitzt völlig klar und durchsichtig, erst bei 230° wurden dieselben trübe. Die Verbindung wurde sehr fein pulverisirt und bei 130° getrocknet.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
As ₂ O ₃	80.24	80.18 pCt.
NH ₄	3.66	3.65 >
Br	16.05	16.17 >
	<u>99.95</u>	<u>100.00 pCt.</u>

entsprechend der Formel: $\text{NM}_4\text{Br} + 2\text{As}_2\text{O}_3$.

Chlorammoniumverbindung.

In 400 ccm obiger Lösung von arseniger Säure in Ammoniak wurden unter Erwärmen 16 g Salmiak gelöst. Die bei langsamem Erkalten erhaltenen Krystallkrusten waren hart, spröde, glänzend. Die fein pulverisirte Verbindung wurde bei 130° getrocknet. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
As ₂ O ₃	78.80	78.74 pCt.
NH ₄	7.16	7.17 >
Cl	13.86	14.09 >
	<u>99.82</u>	<u>100.00 pCt.</u>

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{As}_2\text{O}_3$.

Ueber analoge Verbindungen des Natriums werde ich später berichten.