

wahrscheinlich die Bildung von unterchloriger Säure vorangeht. Die Bildung des Chlorstickstoffs im gegebenen Falle ist gleichfalls von der Concentration der Lösungen, der Temperatur und anderen Bedingungen abhängig.

St. Petersburg, Universitäts-Laboratorium.

195. C. Reichard: Ueber die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze.

[Auszug.]

(Eingegangen am 9. April.)

Salze der arsenigen Säure sind bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts beschrieben worden, und zwar verdankt man ihre nähere Kenntniss hauptsächlich den Untersuchungen, welche Pasteur¹⁾, Filhol²⁾, Girard³⁾, Kühn⁴⁾, Bloxam⁵⁾, Stein⁶⁾ und Simon⁷⁾ angestellt haben. Diese Angaben sind aber zum grossen Theil lückenhaft und widersprechen sich häufig derart, dass eine systematische Gruppierung der Arsenite, wie sie Bloxam auf Grund des damaligen analytischen Materials versucht hat, nur geringe Beachtung verdient.

Gewöhnlich stellte man die arsenigsauren Salze dar durch Fällung der betreffenden Metallsalze mit wässriger arseniger Säure; wenn dieses Verfahren ohne Erfolg blieb, bediente man sich der doppelten Umsetzung zwischen Metallsalzen und arsenigsauren Alkalien. Pasteur, von dem überhaupt die ersten Angaben über die Arsenite herrühren, machte die Beobachtung, dass bei der Fällung von Silbernitrat mit sogenanntem saurem arsenigsaurem Kalium: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + H_2O$ Salpetersäure in freiem Zustande entsteht. Von Bloxam wurde die Bildung von freier Schwefelsäure bei der Darstellung des arsenigsauren Kupfers aus schwefelsaurem Kupfer und saurem arsenigsaurem Kalium nachgewiesen.

Diese Thatsachen veranlassten mich, die bei der Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze stattfindenden Zersetzungerscheinungen genauer zu verfolgen, sowie die Zusammensetzung der entstehenden Arsenite festzustellen. — Zur Darstellung

1) Pasteur, Journ. pharm. [3] 13, 395.

2) Filhol, ibid. 14, 331, 401.

3) Girard, Compt. rend. 34, 918; 36, 793.

4) Kühn, Arch. Pharm. [2] 69, 267.

5) Bloxam, Chem. Soc. Journ. 15, 281.

6) Stein, Ann. d. Chem. 74, 218. 7) Simon, Poggend. Annal. 40, 411.

des sauren arsenigsauren Kaliums wurde in eine siedende concentrirte Lösung von reinem Kaliumcarbonat Arsenigsäureanhydrid in kleinen Mengen eingetragen und dieses Verfahren solange fortgesetzt, bis Kohlensäure sich nicht mehr entwickelte und der Ueberschuss der arsenigen Säure beim Erkalten auskrystallisirte. Das Filtrat wurde mit absolutem Alkohol überschichtet; nach einigen Tagen krystallisirten reichliche Mengen des Pasteur'schen Kalisalzes: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + H_2O$ aus (saurer arsenigsaures Kalium). Die Bildung aus kohlen-saurem Kalium erfolgt nach der Gleichung: $K_2CO_3 + 2As_2O_3 = K_2O \cdot 2As_2O_3 + CO_2$.

In der concentrirten Lösung des sauren Kaliumarsenits wird durch Säuren eine schwere weisse Fällung von Arsenitrioxyd erzeugt, während verdünnte Lösungen klar bleiben. Um eine durch etwa auftretende freie Säure verursachte Abscheidung von arseniger Säure möglichst zu verhindern, wurde daher bei fast allen Versuchen nur mit solchen verdünnten Lösungen gearbeitet.

Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Kupfersalze. Wird eine verdünnte Kupfersulfatlösung mit saurem Kaliumarsenit gefällt, so erhält man einen bereits von Bloxam beschriebenen Körper, welcher bei 120° getrocknet die Zusammensetzung: $2CuO \cdot As_2O_3$ besitzt. Bei näherer Untersuchung erweist sich derselbe als ein Gemenge von Kupferarsenit und arseniger Säure. Zur Reinigung verfährt man am besten so, dass man das Salz in Salzsäure löst, die Lösung stark verdünnt und mit Kalihydrat ausfällt. Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Durch Kalihydrat wurde sämtliches Kupfer (siehe unten) als Oxydul gefällt und im Asbestfilterrohr im Wasserstoffstrom bei 130° zu Metall reducirt.

Im Filtrat wurde das Arsen nach vorausgegangener Reduction der Arsensäure als Sulfit abgeschieden. — Die Zusammensetzung entspricht der Formel $2CuO \cdot As_2O_3$.

Analyse: Ber. für $2CuO \cdot As_2O_3$.

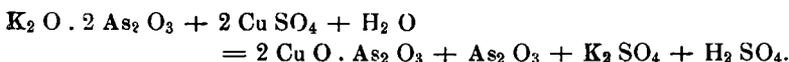
Procente: 2 Cu 35.45, 2 As 42.09, 5 O 22.46.

Gef. » » 35.27, » 42.33, » 22.40.

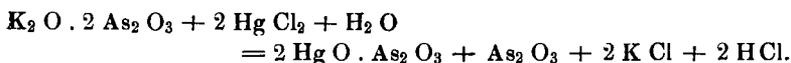
Das Kupferarsenit stellt ein hellgrünes amorphes Pulver dar. In Kalihydrat löst es sich in der Kälte mit intensiv blauer Farbe auf. Die Lösung ist aber sehr unbeständig und zersetzt sich nach einiger Zeit, momentan beim Erwärmen, unter Ausscheidung von Kupferoxydul, das Filtrat enthält Arsensäure. Die Reduction des Kupferoxyduls erfolgt quantitativ und lässt sich vorzüglich zur Gewichtsbestimmung des Kupferarsenits sowohl, als der Kupfersalze überhaupt verwerthen.

Die quantitative Bestimmung der Zersetzungsproducte führt zu folgender Reaktionsgleichung: $2[2CuO \cdot As_2O_3] + 6KOH = 2Cu_2O + 2AsO_4K_3 + 3H_2O + As_2O_3$.

Wesentlich anders als Kalihydrat verhält sich Ammoniak. Es resultirt zwar ebenfalls eine blaue Lösung, die indessen sehr beständig ist und selbst Siedehitze verträgt. Lässt man dieselbe an der Luft verdunsten, so scheidet sich das ursprüngliche Salz unverändert wieder aus. Wird die ammoniakalische Lösung dagegen mit Alkohol überschichtet, so bilden sich im Verlauf weniger Tage kleine blaue, im Wasser unlösliche Krystalle, welche dem rhombischen System angehören. Nach Girard ist die Zusammensetzung derselben: $3 \text{Cu O} \cdot \text{As}_2 \text{O}_3 + 3 \text{NH}_3 + 4 \text{H}_2 \text{O}$. Ammoniaksalze wirken auf das arsenigsaure Kupfer in derselben Weise ein, wie das freie Ammoniak. Das von der ursprünglichen Darstellung des Kupferarsenits herrührende Filtrat zeigt stark saure Reaction und enthält Schwefelsäure in ungebundenem Zustande, durch welche ein Theil des Arsenits in Lösung bleibt. Die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Kupfersulfat lässt sich durch nachstehende Gleichung deuten:



Einwirkung auf Quecksilberoxydsalze. Die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Quecksilberoxydsalze verläuft ebenso wie bei dem Kupfersalze, nämlich nach der Gleichung;



In reinem Zustande besitzt das Mercuriarsenit eine gelblichweisse Farbe, ist in Säuren leicht und unzersetzt löslich. — Zur Gewichtsbestimmung wurde das bei 125° getrocknete, wasserfreie Salz mit Kaliumpolysulfid geschmolzen und die beiden Componenten als Sulfide gewogen.

Analyse: Ber. für $2 \text{Hg O} \cdot \text{As}_2 \text{O}_3$.

Procente: 2 Hg 63.49, 2 As 23.81, 5 O 12.70.

Gef. » » 63.61, » 23.54, » 12.85.

Im Licht tritt eine partielle Reduction des Mercuriarsenits ein. Von Wasser wird dasselbe auch bei anhaltendem Kochen nicht zerlegt, dagegen augenblicklich durch Kalihydrat, Ammoniak und kohlensaures Kalium. Die Zersetzung entspricht der Gleichung: $2 [2 \text{Hg O} \cdot \text{As}_2 \text{O}_3] + 6 \text{KOH} = 2 \text{Hg}_2 \text{O} + \text{As}_2 \text{O}_3 + 2 \text{As O}_4 \text{K}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$, ist also ganz entsprechend jener des Kupferarsenits. Beim Digeriren des Quecksilberoxydarsenits mit überschüssiger Kaliumarsenitlösung entsteht ein in der Regel ziegelrother, zuweilen brauner oder heller gefärbter Niederschlag, über dessen Constitution sich nichts Sicheres ermitteln liess, da die Einwirkung nur eine theilweise ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt der Körper unter Bildung von Oxydul bzw. Metall und Arsensäure. Dieses letztere Verhalten macht die Annahme wahrscheinlich, dass die Einwirkung auf das Arsenit reductiver Natur ist.

Beim Glühen zerfällt das Mercuriarsenit unter Schwärzung in metallisches Quecksilber und Arsen, während ein Theil der arsenigen Säure sublimirt.

Einwirkung auf Quecksilberoxydulsalze. Versetzt man Mercuronitrat tropfenweise mit einer Lösung von saurem arsenigsaurem Kalium, so entsteht ein gelblicher Niederschlag von Quecksilberoxydularsenit. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $K_2 O \cdot 2 As_2 O_3 + 2 Hg NO_3 = 2 KNO_3 + Hg_2 O \cdot As_2 O_3 + As_2 O_3$. Die Methode der Analyse war dieselbe wie bei dem Oxydsalze.

Analyse: Ber. für $Hg_2 O \cdot As_2 O_3$.

Procente: 2 Hg 65.14, 2 As 24.43, 2 O₂ 10.43.

Gef. » » 64.88, » 24.69, » 10.43.

Gegen Kalihydrat und Ammoniak verhält sich das Mercuriarsenit analog dem Oxydsalze. Wird das Quecksilberoxydularsenit mit überschüssigem Kaliumarsenit behandelt, so zersetzt es sich sogleich unter Ausscheidung von Quecksilberoxydul bezw. Quecksilber. Im Uebrigen gleicht das Oxydularsenit, was seine Zersetzung anbelangt, vollkommen dem Mercuriarsenit.

Einwirkung auf Silbersalze. Aus einer Lösung von Silbernitrat fällt saures arsenigsaures Kalium einen Körper von der Zusammensetzung: $3 Ag_2 O \cdot As_2 O_3$ und zwar gemäss der Gleichung: $K_2 O \cdot 2 As_2 O_3 + 6 Ag NO_3 + 2 H_2 O = 2 KNO_3 + 3 Ag_2 O \cdot As_2 O_3 + 4 NO_3 H$.

Dasselbe Salz erhielten Pasteur, Filhol, Girard, Bloxam und Kühn auf verschiedenen Wegen. Behufs Analyse wurde das Silberarsenit bei 110° getrocknet, im Chlorstrome aufgeschlossen, das Silber als Chlorid, das Arsen als Sulfid bestimmt.

Analyse: Ber. für $3 Ag_2 O \cdot As_2 O_3$.

Procente: 3 Ag₂ 72.48, 2 As 16.77, 3 O₂ 10.75.

Gef. » » 72.42, » 16.69, » 10.89.

Das Silberarsenit erweist sich unter dem Mikroskope aus kleinen Nadelchen bestehend. Im Sonnenlicht zersetzt sich das ursprünglich hellgelbgefärbte Salz sehr schnell unter Grünfärbung, welche später in Schwarzfärbung übergeht.

Letztere ist bedingt durch die Ausscheidung von Silberoxyd beziehentlich metallischem Silber. Von Kalilauge wird das Silberarsenit in der Kälte nur schwach angegriffen, beim Erwärmen wird dagegen ein schwarzes Pulver gefällt. Ein Theil desselben ist in verdünnter Salpetersäure löslich, während der Rest nur von concentrirter Säure unter Stickoxydentwicklung gelöst wird. Aus diesem Verhalten schien hervorzugehen, dass der schwarze Körper als ein Gemenge von metallischem Silber und Silberoxyd aufzufassen ist. Folgender Versuch bestätigte diese Vermuthung in der That. Etwa 3 g des Silberarsenits wurden mit Kalilauge im Wasserbade auf 50° erwärmt, die schwarze

Fällung vorsichtig ausgewaschen und getrocknet und im Wasserstoffstrome reducirt.

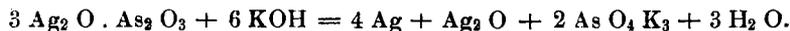
Gewicht des Körpers vor der Reduction	2.0100 g
» » » nach » »	<u>1.9618 »</u>
Gewichtsverlust	0.0482 g.

Diese Differenz entspricht dem vorhandenen Sauerstoff. Auf Ag_2O berechnet ergibt diese Zahl 34.78 pCt. Silberoxyd, entsprechend 32.38 pCt. metallischen Silbers. Das Verhältniss des gebundenen Silbers, des freien Silbers und des Sauerstoffs stellt sich demgemäss wie folgt:

gebundenes Silber	:	freies Silber	:	Sauerstoff
32.38	:	65.22	:	2.40

oder des gebundenen Silbers zum freien wie 1 : 2. In dem schwarzen Körper ist also die Beziehung des Silberoxyds zum metallischen Silber wie $\text{Ag}_2\text{O} : 4 \text{Ag}$.

Nachstehende Gleichung bringt den Zersetzungsvorgang zum Ausdruck:



Zum speciellen Nachweis der Bildung des Silberoxyds wurde das schwarze Pulver in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und die Menge des in Lösung gegangenen Silbers quantitativ ermittelt.

Analyse: Ber. Procente: Ag	32.53.
Gef. » »	32.78.

Wöhler (Ann. d. Chem. 101, 363), welcher gleichfalls die Einwirkung des Kalihydrats auf Silberarsenit untersuchte, vertritt die Ansicht, das nicht Silberoxyd, sondern Silberoxydul gebildet wird. Diese Annahme kann nach den obigen analytischen Daten nicht aufrecht erhalten werden, besonders im Hinblick darauf, dass neuere Arbeiten von Pillitz (Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 496, 1882), Bailey (Chem. News. 1887, 263) und Friedheim (diese Berichte 20, 2554) die Existenz des Silberoxyduls überhaupt in Zweifel gezogen haben.

Gegen Ammoniak verhält sich das Silberarsenit verschieden, je nachdem es in frisch gefälltem Zustande oder als krystallinisches trockenes Salz zur Anwendung gelangt. In ersterem Falle erhält man bei Zusatz von Alkohol zu der ammoniakalischen Lösung prismatische Krystalle von der Zusammensetzung: $2 \text{Ag}_2 \text{O} \cdot \text{As}_2 \text{O}_3 + 4 \text{NH}_3$ (Girard'sches Doppelsalz), im letzteren scheidet sich metallisches Silber und Silberoxyd aus. Beim Glühen zersetzt sich das Silberarsenit unter Schwärzung; ein Theil der arsenigen Säure sublimirt, ein anderer Theil wird reducirt und verbindet sich mit dem gleichfalls desoxydirten Silber.

Einwirkung auf neutrale Bleisalze. Wird zu einer Lösung von neutralem essigsauerm Blei saures arsenigns saures Kalium hinzugefügt,

so bildet sich ein weisser Niederschlag, mit welchem mechanisch arsenige Säure niederfällt. Durch Lösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak wurde derselbe gereinigt. Die Einwirkung auf Bleiacetat wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2PbO \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + 2KC_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2$. Zur Analyse wurde das bei 130° getrocknete Salz mit Kaliumpolysulfid geschmolzen, die Sulfolösung abfiltrirt und mit Salzsäure zersetzt. Das Arsen wurde als Sulfid, das Blei als Sulfat gewogen.

Analyse: Ber. für $2PbO \cdot As_2O_3$.

Procente: 2 Pb 64.28, 2 As 23.29, 5 O 12.43.

Gef. » » 64.04, » 23.12, » 12.84.

Nach Filhol entsteht bei der Einwirkung des sauren Kaliumarsenits auf neutrale Bleisalze der Körper: $PbO \cdot As_2O_3$. Analytische Daten zur Begründung dieser Formel fehlen. Aus Ammoniaksalzen entwickelt Bleiarsenit bereits in der Kälte Ammoniak und es entstehen basische Bleisalze. Beim Glühen tritt Reduction ein unter Entwicklung von arseniger Säure und Schwärzung der ganzen Masse.

Einwirkung auf basische Bleisalze. Eine Lösung von dreibasischem essigsaurem Bleioxyd wird durch saures arsenigsaures Kalium weiss gefällt. Der Niederschlag besitzt die Zusammensetzung: $3PbO \cdot As_2O_3$. Die Einwirkung entspricht der Gleichung: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 2PbO \cdot (C_2H_3O_2)_2 Pb = 2KC_2H_3O_2 + 3PbO \cdot As_2O_3 + As_2O_3$. Der Gang der Analyse war derselbe, wie bei dem vorhergehenden Salze beschrieben.

Analyse: Ber. für $3PbO \cdot As_2O_3$.

Procente: 3 Pb 71.56, 2 As 17.33, 3 O₂ 11.11,

Gef. » » 71.15, » 17.54, » 11.31.

In Natronlauge ist der Körper leicht löslich, dagegen nicht, oder nur äusserst schwierig in Kalihydrat. Beim Trocknen an der Luft geht die ursprünglich weisse Farbe in eine graue bis schwärzliche über; wahrscheinlich rührt diese Erscheinung von der Bildung des Bleisuboxyds her. In der Rothglühhitze schmilzt das dreibasische Bleiarsenit unter Aufblähen zu einer gelbgrünen Masse, welche nach dem Erkalten eine grauschwarze Farbe annimmt; arsenige Säure entweicht dabei aber nur in geringem Grade. Aus Ammoniaksalzen entwickelt das Bleiarsenit bereits in der Kälte lebhaft Ammoniak. Einen mit dem dreibasischen Bleiarsenit identischen Körper erhielt Streng (Ann. d. Chem. 129, 238) durch Fällen einer alkalischen Bleioxydlösung mit einer Lösung von arseniger Säure in Kalihydrat, sowie Kühn (Archiv. Pharm. [2] 69, 267) durch Fällung von Bleiessig mit wässriger arseniger Säure.

Einwirkung auf Zinnoxysalze. Beim Zusatz von saurem arsenigsauren Kalium zu Zinnchloridlösung entsteht ein weisser vo-

luminöser Niederschlag, welcher beim Trocknen gelblich wird und in Säuren unzersetzt löslich ist. Die Methode der Analyse war folgende: Nach der Oxydation der bei 130° getrockneten Substanz mit Königswasser wurde die klare Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium digerirt (Lenssen, Ann. d. Chem. 114, 116), das Arsen als arsen-saure Ammoniakmagnesia gefällt, aus dem angesäuerten Filtrat das Zinn als Sulfid abgeschieden und als Oxyd gewogen.

Analyse: Ber. f. $5\text{SnO}_2 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$

Procente: 5Sn 51.48, 2As_2 26.17, 8O_2 22.35.

Gef. » » 51.19, » 25.98, » 22.83.

Bei der Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Zinnchlorid wird freie Salzsäure gebildet; die Reaction verläuft nach der Gleichung: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + 5\text{SnCl}_4 + 9\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} + 5\text{SnO}_2 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + 18\text{HCl}$. Von Kalihydrat wird das Zinnoxidarsenit kaum angegriffen. Beim Glühen sublimirt arsenige Säure, während ein gelblichbrauner, sehr schwer schmelzbarer Körper zurückbleibt, welcher arsenhaltig ist, zum grössten Theile aus Zinndioxyd besteht, vermischt mit Arsenzinn, und in Säuren so gut wie unlöslich ist.

Einwirkung auf Zinnoxidulsalze. Man erhält durch Fällen von Zinnchlorürlösung mit saurem arsenigsauren Kalium einen weissen käsigen Niederschlag. Bei dieser Reaction entwickelt sich ein penetranter Geruch nach Arsenwasserstoff, der von der Einwirkung der bei der Arsenitbildung in freiem Zustande auftretenden Salzsäure auf das arsenigsaure Zinnoxidul herrührt (siehe unten). Die Einwirkung auf das Zinnchlorür erfolgt nach der Gleichung: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} + 3\text{SnO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl}$. Zur Analyse kam dasselbe Verfahren zur Anwendung, welches zur Bestimmung des Zinnoxidarsenits diente.

Analyse: Ber. für $3\text{SnO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$.

Procente: 2As_2 27.59, 3Sn 44.36, 9O 18.05,

Gef. » » 37.48, » 44.25, » 18.27.

Ein ganz auffallendes Verhalten und abweichend von dem aller anderen Arsenite zeigt das Zinnoxidularsenit bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien, sowie bei Glühhitze. In letzterem Falle nimmt es eine intensiv schwarze Farbe an, es sublimirt neben Arsenigsäureanhydrid auch metallisches Arsen. Der Rückstand ist ein Gemenge von metallischem Arsen, Arsenzinn und Zinndioxyd. Die Reaction verläuft hauptsächlich im Sinne nachfolgender Gleichung: $3\text{SnO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 = 3\text{SnO}_2 + 2\text{As} + \text{As}_2\text{O}_3$. Wird das Stannoarsenit mit Salzsäure digerirt, so verwandelt es sich bereits in der Kälte in ein braunes Pulver, welches sich beim Kochen schwarz färbt und zum grössten Theil aus metallischem Arsen besteht. Das Filtrat wird von Mercurichlorid nicht gefällt und enthält Zinntetrachlorid neben arseniger Säure. Die Einwirkung der Salzsäure lässt sich durch

folgende Reaktionsgleichung interpretiren: $3 \text{SnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 12 \text{HCl} = 3 \text{SnCl}_4 + 2 \text{As} + \text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Beim Behandeln des Körpers mit Kalihydrat treten dieselben Producte auf, nur dass an Stelle des Chlorids das Kaliumsalz der Alphazinnsäure: K_2SnO_3 gebildet wird. Der Vorgang lässt sich wie nachstehend deuten: $3 \text{SnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{KOH} = 3 \text{SnO}_3\text{K}_2 + 2 \text{As} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_3$. In allen diesen Fällen wirkt also die arsenige Säure nicht wie gewöhnlich als Reduktionsmittel, sondern als Oxydationskörper. Ammoniak lässt das Stannoarsenit bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; beim Erwärmen findet eine schwache Reduction und Ausscheidung von metallischem Arsen statt.

Einwirkung auf Titanylsalze. Die Zugehörigkeit des Titans zu den Metallen der Zinngruppe liess vermuthen, dass auch dieses Element eine Verbindung mit der arsenigen Säure eingehen werde. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt und zwar ist das bei Anwendung von saurem arsenigsaurem Kalium entstehende Titanylarsenit dem Zinnoxidarsenit genau analog. Man erhält den Körper, indem man zu einer möglichst neutralen Lösung von Titanylsulfat saures arsenigsaures Kalium im Ueberschuss hinzufügt. Der Niederschlag ist schleimig bis gallertartig, zeigt viel Aehnlichkeit mit dem Titansäurehydrat und lässt sich gleich diesem nur schwierig filtriren und auswaschen. Die Einwirkung auf Titanylsulfat erfolgt im Sinne der Gleichung: $5 \text{TiOSO}_4 + \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{TiO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4$.

Zur Analyse wurde die bei 140° getrocknete Substanz einem Chlorstrome ausgesetzt, das Arsen als Sulfid bestimmt und die Titansäure als solche gewogen.

Analyse: Ber. für $5 \text{TiO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$.

Proc.:	5 Ti 31.01,	2 As ₂ 37.22,	8 O ₂ 31.77,
Gef. »	» 30.76,	» 37.40,	» 31.84.

Getrocknet stellt das Titanylarsenit ein sandiges krystallinisches Pulver dar, welches sehr beständig ist, von Säuren unzersetzt gelöst und von Kalilauge sowie Ammoniak kaum angegriffen wird. Bei starkem Glühen nimmt es eine hochgelbe Farbe an, welche auch nach dem Erkalten nicht verschwindet; zugleich entwickelt sich arsenige Säure.

Einwirkung auf Goldsalze. Wird zu einer mässig concentrirten Chlorgoldlösung eine solche von saurem arsenigsaurem Kalium tropfenweise hinzugefügt, so entsteht anfangs keine Fällung. Allmählich aber färbt sich die Flüssigkeit roth und es scheidet sich ein ebenso gefärbter Körper aus, welcher jedoch beim Trocknen an der Luft und beim Erwärmen der Lösung, worin er suspendirt ist, schwarz wird. Die Methode der Analyse war folgende: Ueber die in einem Porzellanschiffchen befindliche, bei 100° getrocknete Substanz

wurde ein Chlorstrom geleitet, das Arsen als Sulfid bestimmt, das zurückbleibende Chlorgold in Wasser gelöst, zu dieser Lösung Aetzkali und Chloralhydrat hinzugefügt und gekocht, bis der Chloroformgeruch verschwunden war. Das pulverförmig abgeschiedene Gold wurde mit Salzsäure ausgewaschen und als Metall bestimmt.

Analyse: Ber. für $\text{Au}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$.

Procente: 3 Au₂ 82.71, 2 As 10.54, 3 O₂ 6.75,

Gef. » » 82.50, » 10.37, » 7.13.

Aus dem Filtrate, welches bei der Darstellung des Goldarsenits erhalten wird, lässt sich beim Neutralisiren ein ebenso zusammengesetzter Körper abscheiden. Beim Glühen bleibt ein braunrother Körper zurück, welcher stark arsenhaltig ist und von Salpetersäure kaum angegriffen wird. Die Oxydation des offenbar in metallischem Zustande vorhandenen Arsens erfolgt erst bei Zusatz von Salzsäure.

Einwirkung auf Platinsalze. Setzt man zu einer Lösung von Chlorplatin saures arsenigsäures Kalium hinzu, so wird ein hellgelber schwerer Körper gefällt, welcher auf Grund folgender Gleichung entsteht: $\text{PtCl}_4 + \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl}$.

Nach dem Trocknen bei 110° wurde das Arsenit im Chlorstrom aufgeschlossen, das Arsen als Schwefelarsen bestimmt und das Platin in metallischem Zustande gewogen.

Analyse: Ber. für $\text{PtO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$.

Procente: Pt 45.71, 2As 35.34, 5O 18.95.

Gef. » » 45.58, » 35.28, » 19.14.

Eine Verbindung der arsenigen Säure mit Platin wurde von Simon (Pogg. Ann. 40, 441) erhalten durch Fällung von Platinchlorid mit einer ammoniakalischen Lösung von arseniger Säure als gelber, beim Trocknen lauchgrün werdender Niederschlag, den er für ein Doppelsalz von Platinarsenit mit Chlorammonium hält. Von Kalilauge wird das Platinarsenit nicht angegriffen; in Cyankalium ist es löslich, die Lösung ist farblos und zeigt die bekannten Reactionen des Platindoppelpcyanürs. Beim Glühen entweicht arsenige Säure; es hinterbleibt unreines schwammiges Platin mit einem bedeutenden Gehalt von metallischem Arsen.

Einwirkung auf Palladiumsalze. Lässt man in eine schwach angesäuerte Chlorpalladiumlösung eine solche von saurem arsenigsäurem Kalium einfließen, so entsteht ein hellgelber flockiger Niederschlag von Palladiumarsenit. Das Filtrat reagirt sauer; man erhält aus demselben beim Neutralisiren einen dem obigen analog zusammengesetzten Körper. Die Einwirkung auf Chlorpalladium erfolgt im Sinne der Gleichung: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{PdCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} + 2\text{HCl} + \text{PdO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$. Zur Analyse wurde über das bei 110° getrocknete Salz Chlor geleitet, das Arsen als Sulfid bestimmt

und zu dem in Wasser gelösten Rückstand (nach der Reduction zu Chlorür) eine Auflösung von Cyanquecksilber hinzugefügt. Dann wurde längere Zeit erwärmt, bis der Blausäuregeruch verschwunden war. Das abgeschiedene Palladiumcyanür glühte man anfangs über dem Gebläse, bis das Cyan sich gänzlich zersetzt hatte; darauf wurde das Glühen im Wasserstoffstrom fortgesetzt und nach Wegnahme der Lampe, um einer Absorption seitens des Palladiums vorzubeugen, das Wasserstoffgas abgesperrt und das erhaltene Metall gewogen.

Analyse: Ber. für $\text{PdO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$.

Procente: Pd 31.65, 2As 44.57, 5O 23.78.

Gef. » » 31.70, » 44.39, » 23.91.

Das Palladiumarsenit hat in physikalischer wie chemischer Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen arsenigsauren Platin. Mit Cyankalium erhält man eine farblose Lösung, welche durch Säuren gelblich gefärbt wird, ohne dass die Ausscheidung eines Niederschlags erfolgt.

Einwirkung auf Chromsalze. Wird eine verdünnte Lösung von Chromsulfat mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von saurem arsenigsaurem Kalium zusammengebracht, so tritt auch bei anhaltendem Kochen eine sichtbare Veränderung nicht ein. Wendet man dagegen concentrirte Lösungen an, so fällt, wenn dieselben längere Zeit hindurch auf 100° erhalten werden, eine beträchtliche Menge eines dunkelgrünen Körpers nieder, welcher sich als ein Gemenge von Chromarsenit und arseniger Säure erweist. Die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums verläuft im Sinne folgender Gleichung: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak wurde das Arsenit gereinigt. Die Analyse wurde in der Weise vorgenommen, dass in die salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und im Filtrat das Chrom mittels Ammoniaks gefällt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$.

Procente: 2Cr 29.19, 2As 42.76, 3O₂ 28.05.

Gef. » » 29.45, » 42.31, » 28.24.

In Säuren ist das Chromarsenit unzersetzt löslich, ebenso in Kalilauge und zwar sowohl im frisch gefällten Zustande als bei erhöhter Temperatur getrocknet. Ammoniak bleibt ohne Einwirkung. Beim Glühen entweicht Arsenigsäureanhydrid und im Rückstand hinterbleibt arsenfreies Chromoxyd.

Einwirkung auf Uransalze. Wird saures Kaliumarsenit einer Uranylнитratlösung zugesetzt, so fällt ein hellgelber Körper nieder, welcher die Zusammensetzung: $\text{UO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ besitzt und bei 110° getrocknet ein staubartiges Pulver von hohem Volumgewichte darstellt. In Ammoniak ist das Uranarsenit unlöslich, selbst in frisch

gefälltem Zustande. Ebenso löst Kalilauge es nur ganz unvollkommen. Bei starkem Erhitzen nimmt das Salz vorübergehend eine dunklere Farbe an. Säuren nehmen es unzersetzt auf. Durch Glühen wird der Körper zersetzt. Es sublimirt arsenige Säure, während ein schwarzer, schwammiger, arsenhaltiger Rückstand bleibt, wahrscheinlich Uranoxyduloxyd. Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz mit gelbem Schwefelammonium wiederholt digerirt und die vereinigten Mengen eine Stunde lang bis nahezu 100° erhitzt unter Ersatz des sich verflüchtigenden Schwefelammoniums. Durch diese Operation wird das anfänglich gefällte Uranoxysulfid in ein Gemenge von Oxydul und Schwefel verwandelt. Im Filtrat wurde das Arsen als Sulfid bestimmt, der Filterinhalt an der Luft geröstet und durch Glühen im Wasserstoffstrom in reines Oxydul übergeführt.

Analyse: Ber. für $UO_2 \cdot As_2O_3$.

Procente: U 51.06, 2As 31.91, 5O 17.03.

Gef. » » 51.12, » 31.87, » 17.01.

Einwirkung auf Aluminiumsalze. Eine kalt gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Aluminium wird von saurem arsenigsaurem Kalium gallertartig gefällt, und zwar verläuft die Reaction gemäss der Gleichung: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O = K_2SO_4 + Al_2O_3 \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + 2H_2SO_4$. Zur quantitativen Bestimmung der Componenten des Aluminiumarsenits wurde das Arsen durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung gefällt und im Filtrat das Aluminium durch Ammoniak niedergeschlagen.

Analyse: Ber. für $Al_2O_3 \cdot As_2O_3$.

Procente: 2Al 17.97, 2As 49.86, 3O₂ 32.17.

Gef. » » 17.92, » 49.77, » 32.31.

Beim Glühen zersetzt sich das arsenigsaure Aluminium unter Entwicklung von arseniger Säure. Natronlauge und Säuren nehmen es leicht und unzersetzt auf. Siedendes Wasser löst ebenfalls nicht unbedeutende Mengen desselben. Von Thorey (Russische Zeitschrift Pharm. 10, 321) wurde eine Verbindung des Aluminiums mit arseniger Säure durch Wechselersetzung von schwefelsaurer Thonerde und arsenigsaurem Baryt dargestellt; dieselbe stellte wohlausgebildete Rhombendodekaëder dar. Nach demselben Autor zersetzt sich dieses Salz, wenn seine Lösung bei 70° bis auf $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen Volums eingeengt wurde, unter Abspaltung von Arsenigsäureanhydrid, während im Filtrate basisch arsenigsaures Aluminium gelöst blieb.

Einwirkung auf Eisenoxydulsalze. Wird Ferrosulfat mit saurem arsenigsaurem Kalium gefällt, so erhält man einen grünlich-weissen Niederschlag, welcher an der Luft oberflächliche Oxydation unter Braunfärbung erleidet. Das Auswaschen ist daher nach Möglichkeit bei Luftabschluss mit ausgekochtem Wasser und das Trocknen in einer indifferenten Gasatmosphäre vorzunehmen. Die Einwirkung

des sauren Kaliarsenits auf Ferrosulfat geht im Sinne nachstehender Gleichung vor sich: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + FeSO_4 = FeO \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + K_2SO_4$. Frisch gefällt löst sich das Ferroarsenit in Ammoniak. Kalihydrat spaltet unreines Eisenoxyhydrat ab; von Säuren wird es nicht zersetzt. Der Gang der Analyse war der, dass aus der salzsauren Lösung des Arsenits durch Schwefelwasserstoff das Arsen ausgefällt und im Filtrate das Eisen als Oxyd bestimmt wurde.

Analyse: Ber. für $FeO \cdot As_2O_3$.

Procente: Fe 20.74, 2 As 55.56, 2 O₂ 23.70.

Gef. » » 20.55, » 56.10, » 23.35.

Von Cyankalium wird das Ferroarsenit auffallenderweise nicht verändert, obwohl sonst gerade das Eisen besondere Neigung zeigt, sich mit Cyan und dessen Alkaliverbindungen zu vereinigen und sogar in metallischem Zustande einer Lösung von Cyankalium Cyan entzieht. Beim Glühen tritt Zersetzung ein, indem sich die ganze Masse schwärzt; es sublimirt Arsenigsäureanhydrid. Uebergiesst man den schwarzen Körper mit Salzsäure, so wird Arsenwasserstoff entwickelt, derselbe besteht demnach lediglich aus Arseneisen.

Einwirkung auf Eisenoxydsalze. Wird eine Lösung von Ferrichlorid mit saurem arsenigsäuren Kalium versetzt, so fällt ein gelber Körper nieder, welcher an der Luft in feuchtem Zustand die Farbe des Eisenoxydhydrats annimmt. Die Einwirkung auf Eisenchlorid erfolgt gemäss der Gleichung: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O = 2KCl + Fe_2O_3 \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + 4HCl$. Zur Analyse wurde die bei 130° getrocknete Substanz (nach wiederholter Reinigung aus Salzsäure) mit Kaliumpolysulfid geschmolzen, das Eisen als Oxyd und das Arsen als Sulfid bestimmt.

Analyse: Ber. für $Fe_2O_3 \cdot As_2O_3$.

Procente: 2 Fe 31.28, 2 As 41.90, 3 O₂ 26.82.

Gef. » » 31.20, » 41.93, » 26.87.

Kalilauge und Ammoniak wirken auf das Ferriarsenit in derselben Weise ein, wie auf das Oxydulsalz. Beim Glühen wird ebenfalls ein schwarzer Rückstand erhalten, welcher mit Säuren Arsenwasserstoff entwickelt.

Einwirkung auf Nickelsalze. Lässt man saures arsenigsaures Kalium in eine verdünnte Nickelnitratlösung einfließen, so entsteht ein hellgrüner Niederschlag von basischem Nickelarsenit. Das Filtrat reagirt stark sauer und liefert beim Neutralisiren mit Ammoniak ein Salz von gleicher Zusammensetzung. Die Einwirkung auf Nickelnitrat verläuft in folgender Weise: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 3Ni(NO_3)_2 + 2H_2O = 3NiO \cdot 2As_2O_3 + 2KNO_3 + 4HNO_3$. Zur Analyse wurde die bei 110° getrocknete Substanz mit Salpetersäure oxydirt, das Arsen

als arsensaure Ammoniakmagnesia abgeschieden und im Filtrat das Nickel als Oxydul bestimmt.

Analyse: Ber. für $3 \text{ Ni O} \cdot 2 \text{ As}_2 \text{ O}_3$.

Procente: 2 As_2 48.40, 3 Ni 28.36, 9 O 23.24.

Gef. » » 48.28, » 28.40, » 23.32.

Das dreibasische Nickelarsenit löst sich in Ammoniak auf, ohne eine Doppelverbindung von bestimmtem Charakter zu bilden. In der Rothglühhitze wird der Körper zerlegt, ein Theil der arsenigen Säure entweicht, ein anderer wird zu Arsen reducirt, wodurch die Masse eine schwarze Farbe annimmt. Erhitzt man weiter, so färbt sich der Rückstand wieder grün unter Bildung von basisch arsensaurem Nickel. Ein Nickelarsenit von obiger Zusammensetzung erhielt Girard (Compt. rend. 34, 918) durch Einwirkung des basischen Kaliumarsenits ($2 \text{ K}_2 \text{ O} \cdot \text{As}_2 \text{ O}_3$) auf Nickelsalze bei Gegenwart von Ammoniaksalzen.

Einwirkung auf Kobaltsalze. Bei der Fällung von Kobaltoxydulsalzen mit saurem essigsäuren Kalium erhält man ein dem dreibasischen Nickelarsenit genau entsprechendes Kobaltarsenit. Die Einwirkung auf salpetersaures Kobaltoxydul lässt sich durch die Gleichung interpretiren: $\text{K}_2 \text{ O} \cdot 2 \text{ As}_2 \text{ O}_3 + 3 \text{ Co} (\text{NO}_3)_2 + 2 \text{ H}_2 \text{ O} = 2 \text{ KNO}_3 + 4 \text{ HNO}_3 + 3 \text{ Co O} \cdot 2 \text{ As}_2 \text{ O}_3$. Die Methode der Analyse war folgende: Nach der Oxydation der bei 110° getrockneten Verbindung mit Salpetersäure wurde ein grosser Ueberschuss von Kalihydrat hinzugefügt und in die gelinde erwärmte Flüssigkeit Chlor eingeleitet, bis der Niederschlag vollkommen schwarz geworden war. Das Kobalt-sesquioxyd wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt und im Filtrat das Arsen als arsensaure Magnesia bestimmt.

Analyse: Ber. für $3 \text{ Co O} \cdot 2 \text{ As}_2 \text{ O}_3$.

Procente: 3 Co 28.36, 2 As_2 48.40, 9 O 23.24.

Gef. » » 28.14, » 48.03, » 23.83.

Derselbe Körper wurde von Girard (Compt. rend. 34, 918) aus Kobaltnitrat durch Einwirkung von basisch arsenigsaurem Kalium in Anwesenheit von Ammonsalzen dargestellt. In concentrirter Kalilauge ist er mit blauer Farbe zu kobaltsaurem Kalium löslich. Ammoniak nimmt ihn mit braunrother Farbe auf; Cyankalium bildet eine gelbrothe Lösung.

Einwirkung auf Manganoxxydulsalze. Aus einer verdünnten Mangansulfatlösung fällt bei Zusatz von saurem arsenigsaurem Kalium ein schneeweisser käsiger Körper nieder, dessen Entstehung folgende Gleichung versinnlicht: $\text{K}_2 \text{ O} \cdot 2 \text{ As}_2 \text{ O}_3 + 3 \text{ Mn S O}_4 + 2 \text{ H}_2 \text{ O} = 3 \text{ Mn O} \cdot 2 \text{ As}_2 \text{ O}_3 + \text{K}_2 \text{ S O}_4 + 2 \text{ H}_2 \text{ S O}_4$. Der Luft ausgesetzt, wird der Niederschlag schnell rosenroth und bei längerer Einwirkung braun. Das Auswaschen und Trocknen des Manganarsenits muss daher unter denselben Cautelen, wie bei dem Ferroarsenit geschehen. Zur Analyse

wurde die Substanz bei 130° getrocknet, mit Kaliumpolysulfid geschmolzen und beide Componenten als Sulfide bestimmt.

Analyse: Ber. für 3 MnO . 2 As₂O₃.

Procente: 3 Mn 27.04, 2 As₂ 49.34, 9 O 23.62.

Gef. » » 26.93, » 49.51, » 23.56.

Denselben Körper erhielt J. Stein (Ann. d. Chem. 74, 218) durch Fällen von Manganoxydullösung mittels einer ammoniakalischen Lösung von arseniger Säure. Von Kalilauge, Ammoniak und Cyankalium wird das Manganarsenit nicht verändert. Beim Glühen erhält man ein Sublimat von arseniger Säure; der Rückstand ist anfangs schwarz, wird bei fortgesetztem Erhitzen aber gelb und besteht nun zum Theil aus arsensaurem Manganoxydul.

Einwirkung auf Magnesiumsalze. Lässt man in eine concentrirte Magnesiumsulfatlösung tropfenweise saures arsenigsäures Kalium einfließen, so entsteht der Körper: 3 MgO . As₂O₃ auf Grund der Reaktionsgleichung: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 3MgSO_4 + 2H_2O = 3MgO \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass aus der salzsauren Lösung Arsensulfid durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, das Filtrat ausgekocht und darin das Magnesium als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt wurde.

Analyse: Ber. für 3 MgO . As₂O₃.

Procente: 3 Mg 22.64, 2 As 47.16, 3 O₂ 30.20.

Gef. » » 22.86, » 46.94, » 30.20.

Ein Magnesiumarsenit von obiger Zusammensetzung erhielt Stein (Ann. d. Chem. 74, 218) durch Fällung von Magnesiumammoniakdoppelsalzen in ammoniakalischer Lösung mit einer wässrigen Lösung von arseniger Säure, im Gegensatz zu Bloxam (Joura. of the Chem. Soc. 15, 281), welcher unter denselben Versuchsbedingungen den Körper: 2 MgO . As₂O₃ + 2 H₂O erhalten haben will. — In siedendem Wasser ist das Magnesiumarsenit reichlich löslich. Beim Glühen sublimirt arsenige Säure, während gleichzeitig arsensaures Salz entsteht. Kalilauge und Ammoniak wirken nur unvollkommen ein, ebenso wird Magnesiumarsenit von Säuren unzersetzt gelöst.

Einwirkung auf Zinksalze. Wird Zinksulfat mit saurem arsenigsäurem Kalium behandelt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag auf Grund der Gleichung: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 3ZnSO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + 3ZnO \cdot As_2O_3 + As_2O_3$. Zur Analyse wurde das bei 100° getrocknete Arsenit in Kalilauge gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Sulfolösung abfiltrirt, das Arsen mittels Salzsäure daraus gefällt und das Zink als Oxyd gewogen.

Analyse: Ber. für 3 ZnO . As₂O₃.

Procente: 3 Zn 44.21, 2 As 34.01, 3 O₂ 21.78.

Gef. » » 44.17, » 34.24, » 21.59.

Von Ammoniak wird das Zinkarsenit leicht gelöst, ebenso von dessen Salzen unter Ammoniakentwicklung. Lässt man die ammoniakalische Lösung langsam verdunsten, so erhält man es in gut ausgebildeten nadelförmigen Krystallen. Ein Zinkarsenit von gleicher Zusammensetzung stellte Bloxam (loc. cit.) dar, indem er eine ammoniakalische Lösung von Zinksulfat in Chlorammonium mit gesättigter wässriger arseniger Säure fällte. In Säuren ist das Zinkarsenit unzersetzt löslich. Aus dem bei der doppelten Umsetzung zwischen Zinksulfat und saurem arsenigsauren Kalium erhaltenen Filtrate lässt sich bei der Neutralisation der infolge der Reaction gebildeten freien Schwefelsäure dasselbe dreibasische Arsenit abscheiden.

Einwirkung auf Cadmiumsalze. Setzt man zu Cadmiumsulfatlösung saures arsenigsaures Kalium hinzu, so wird ein schleimiger weisser Körper gefällt. Bei 120° getrocknet stellt er ein schweres Pulver dar, welches aus einem Gemenge von arsenigsaurem Cadmium und arseniger Säure besteht. Zur Reinigung wurde das Salz in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder ausgefällt. Die Einwirkung auf schwefelsaures Cadmium erfolgt gemäss der Gleichung: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 2CdSO_4 + H_2O = 2CdO \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + K_2SO_4 + H_2SO_4$, ist also der auf Kupfersalze ganz entsprechend. Der Gang der Analyse war der, dass aus der oxydirten Lösung des Arsenits das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt, im Filtrat das Cadmium als Sulfid abgeschieden wurde.

Analyse: Ber. für $2CdO \cdot As_2O_3$.

Procente: 2Cd 49.33, 2As 33.03, 5O 17.64.

Gef. » » 49.06, » 32.88, » 18.06.

Das Cadmiumarsenit wird von Alkalien nicht angegriffen; Säuren lösen es unzersetzt auf. Beim Glühen entweicht Arsenigsäureanhydrid, während arsenhaltiges Cadmiumoxyd zurückbleibt.

Einwirkung auf Baryumsalze. Bei der Einwirkung von saurem Kaliumarsenit auf Baryumnitratlösung entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet. Erst bei überschüssigem Kalisalze und concentrirter Baryumsalzlösung ist die Fällung eine bleibende. Das Baryumarsenit entsteht auf Grund der Gleichung $K_2O \cdot 2As_2O_3 + Ba(NO_3)_2 = 2KNO_3 + BaO \cdot 2As_2O_3$. In Wasser ist die Verbindung in hohem Grade löslich; man bedient sich zum Auswaschen daher zweckmässig des verdünnten Alkohols. Zur Analyse wurde aus der salzsauren Lösung des Salzes das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt, im Filtrat das Baryum durch Schwefelsäure niedergeschlagen.

Analyse: Ber. für $BaO \cdot 2As_2O_3$.

Procente: Ba 24.95, 2As₂ 54.64, 7O 20.41.

Gef. » » 24.73, » 54.28, » 20.99.

Darstellung der bei der Einwirkung des sauren arsenig-

Zusammensetzung	Darstellungsweise
1. $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus HgNO_3 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$
2. $2 \text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus CuSO_4 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } Auftreten freier Schwefelsäure aus CdSO_4 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } aus HgCl_2 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } Bildung freier Salzsäure
3. $2 \text{CdO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	
4. $2 \text{HgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	
5. $2 \text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. Bildung freier Essigsäure
6. $3 \text{Au}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus AuCl_3 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. Bildung freier Salzsäure
7. $3 \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus AgNO_3 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. Bildung freier Salpetersäure
8. $3 \text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus $2 \text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$
9. $3 \text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus MgSO_4 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } aus ZnSO_4 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } Bildung freier Schwefelsäure
10. $3 \text{ZnO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	
11. $5 \text{SnO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$	aus $\text{SnCl}_4 + \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. Bildung freier Salzsäure
12. $5 \text{TiO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$	aus $\text{TiO} \cdot \text{SO}_4$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. Bildung freier Schwefelsäure
13. $\text{PtO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus PtCl_4 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } aus PdCl_4 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } Bildung freier Salzsäure aus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$.
14. $\text{PdO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	
15. $\text{UO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	
16. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus FeCl_3 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } aus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } Auftreten freier Schwefel- aus $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } säure
17. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	
18. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	
19. $\text{FeO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus FeSO_4 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$
20. $\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$
21. $3 \text{CoO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$	aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } Bildung freier Salpetersäure
22. $3 \text{NiO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$	
23. $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$	aus CaCl_2 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } aus $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } Bildung freier Salpetersäure aus MnCl_2 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } aus SnCl_2 und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$. } Bildung freier Salzsäure
24. $3 \text{SrO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$	
25. $3 \text{MnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$	
26. $3 \text{SnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$	

sauren Kaliums auf Metallsalze erhaltenen Resultate.

	Erhalten
gelbliche, am Licht sich zersetzende Masse	von Berzelius ohne Analyse angedeutet.
grünes Pulver weisses unkrystallin. Pulver gelblichweisse am Licht zersetzliche Masse weisser Körper	von Bloxam auf demselben Wege erhalten. — von Berzelius ohne Analyse angedeutet. nach Filhol entsteht das Salz: $PbO \cdot As_2O_3$ (ohne Analyse).
purpurrothes Pulver, am Licht und beim Erwärmen sich schwärzend gelbe mikroskopische Nadeln, am Licht zersetzt weisser Körper	— von Filhol, Bloxam, Pasteur, Kühn etc. auf verschiedenen Wegen erhalten. von Streng aus alkalischer Bleioxydlösung mit Kaliumarsenit erhalten, von Kühn aus basisch essigsaurem Bleioxyd und wässriger arseniger Säure. von Stein aus ammoniak. Lösung von $MgSO_4$ in NH_4Cl mit arsenigsaurem Ammoniak dargestellt. von Bloxam aus ammoniak. Lösung von $ZnSO_4$ in NH_4Cl mit wässriger arseniger Säure erhalten.
weisses Pulver	—
krystallin. weisse Masse	—
gelbweisse Masse	von Berzelius wird ein Zinnarsenit ohne Analyse erwähnt.
weisser krystallin. Körper	—
} hellgelbe Masse	von Simon ohne Analyse erwähnt. — —
rostgelbes Pulver weisser Körper	— von Thorey wird ein Aluminiumarsenit ohne Analyse erwähnt.
dunkelgrüne in KOH lösliche Masse	—
grünlichweisser Körper, an der Luft braun werdend	—
weisser Körper, in viel Wasser löslich	—
amethystfarbenes Pulver hellgrüner Körper } weisses Pulver, in viel Wasser löslich	} von Girard aus den Oxydulsalzen mit basischem Kaliumarsenit erhalten bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen. — —
weiss, an der Luft rosa bis braun werdend gelblichweisse Masse, wird von Säuren und Alkalien unter Ausscheidung von metall. Arsen zersetzt	von Stein aus Manganoxydulsalzen mittels ammoniak. Lösung von arseniger Säure erhalten. von Berzelius wird ein Zinnoxydularsenit ohne Analyse angedeutet

Beim Glühen und bei der Einwirkung von Alkalien verhält das Baryumarsenit sich analog dem Magnesiumsalze.

Einwirkung auf Strontiumsalze. Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Strontiumnitrat und saurem arsenigsauren Kalium erhält man einen flockigen Niederschlag, dessen Entstehung aus nachstehender Gleichung hervorgeht: $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 3Sr(NO_3)_2 + 2H_2O = 3SrO \cdot 2As_2O_3 + 2KNO_3 + 4HNO_3$.

Neutralisirt man das Filtrat, so scheidet sich ein ebenso zusammengesetztes Arsenit aus. Der Körper ist wie das Baryumsalz in Wasser erheblich löslich, man bewerkstelligt daher auch hier das Auswaschen am besten durch Alkohol. Die Analyse wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei dem Baryumsalz.

Analyse: Ber. für $3SrO \cdot 2As_2O_3$.

Procente: 3Sr 37.10, 2As₂ 42.49, 9O 20.41.

Gef. » » 37.15, » 42.31, » 20.54.

In physikalischer und chemischer Hinsicht gleicht das bei der Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf salpetersaures Strontium erhaltene Strontiumarsenit völlig dem Baryumsalze.

Einwirkung auf Calciumsalze. Beim Fällern von Kalkwasser mit wässriger arseniger Säure erhält man nach Stein (Ann. d. Chem. 74, 218) wahrscheinlich zwei Salze: $2CaO \cdot As_2O_3$ und $3CaO \cdot 2As_2O_3$. Wird eine concentrirte Chlorcalciumlösung mit saurem arsenigsauren Kalium behandelt, so scheidet sich ein dem eben beschriebenen Strontiumsalze ganz entsprechend zusammengesetztes arsenigsaures Calcium aus nach folgender Reaktionsgleichung: $3CaCl_2 + K_2O \cdot 2As_2O_3 + 2H_2O = 3CaO \cdot 2As_2O_3 + 2KCl + 4HCl$. Zur Analyse wurde das Arsenit in Salzsäure gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, das neutralisirte Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und das Oxalat in das Oxyd übergeführt.

Analyse: Ber. für $3CaO \cdot 2As_2O_3$.

Procente: 3Ca 21.27, 2As₂ 53.18, 9O 25.55.

Gef. » » 21.13, » 53.22, » 25.65.

Hinsichtlich des Verhaltens gegen chemische und physikalische Einflüsse ist dasselbe wie bei dem Baryum- und Strontiumarsenit zu bemerken.