

Über ein Hydrat des Arsentrisulfids und seine Zersetzung durch Druck.

Von

W. SPRING.¹

An der Hand von Versuchen, die bereits vor fünfzehn Jahren ausgeführt wurden, stellte ich das Gesetz auf,² daß die Materie bei einer bestimmten Temperatur den Zustand anzunehmen strebt, der dem Volum, welches man jene zu erfüllen zwingt, entspricht. Man erinnert sich, daß ich durch die Einwirkung eines sehr starken Drucks gewisse Körper, z. B. Schwefel und Arsenik, in eine allotropische Modifikation überzuführen vermochte. Indem ich sodann Gemische verschiedener, einer chemischen Reaktion untereinander fähiger Körper zusammenpresste, erhielt ich ihre Verbindung; dies war namentlich der Fall, wenn das spezifische Volum des Reaktionsproduktes kleiner war als die Summe der spezifischen Volume, welche die Komponenten im freien Zustand einnahmen.

Aus diesen Thatsachen schlussfolgernd sollte man erwarten, daß sich eine Zersetzung durch Druck nachweisen ließe bei zusammengesetzten Körpern die der umgekehrten Bedingung entsprechen, d. h. deren spezifisches Volum größer ist als die Summe der Volume ihrer Bestandteile.

Diesen Schluss habe ich zusammen mit J. H. VAN'T HOFF beim Cupricalciumacetat geprüft;³ es hat sich herausgestellt, daß dieses Doppelsalz sich thatsächlich in Kupferacetat, Calciumacetat und Wasser zersetzt, wenn man es bei 40° einem genügenden Druck unterwirft.

Dieses Beispiel einer Zersetzung steht in seiner Art bis jetzt einzig da, ohne Zweifel deshalb, weil die Untersuchungen auf dem gezeigtten Weg nicht fortgesetzt worden sind. Ich kann nun heute den ersten Beitrag zur Ergänzung unserer Kenntnisse über diesen

¹ Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

² *Bulletin de l'Acad. d. Belgique* (1880) [2] 49, 376.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* (1887) 1, 228.

Punkt liefern, indem ich einen neuen Körper beschreibe: $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, das sich durch Druck in Wasser und Auripigment zersetzt, und zwar mit solcher Leichtigkeit, daß man keine Presse von großer Leistungsfähigkeit anzuwenden braucht, um seinen Zweck zu erreichen.

Wenn man eine Lösung von Arsentrichlorid in Wasser bei Gegenwart einer genügenden Menge Salzsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, erhält man einen gelben Niederschlag, der, bei 100° oder im Vakuum bei 20° getrocknet, bekanntlich die Formel As_2S_3 besitzt; das ist ein wasserfreier Körper. Trocknet man aber den Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrom, dessen relative Feuchtigkeit oder Sättigungsgrad ungefähr 70% beträgt so erhält man einen Körper von etwas hellerer Farbe als das Arsentrisulfid, der zwar physikalisch trocken ist, aber eine erhebliche Menge gebundenen Wassers enthält.

Hier folgt das Resultat der Analyse einer auf oben angegebenen Wege getrockneten Probe. Dieselbe stäubte beim leisesten Hauch. Das Hydratwasser wurde durch Erwärmen ausgetrieben und in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Angewandte Substanz 0.4442 g. Gefundenes Wasser 0.1348 g.

Hieraus berechnet sich:

As_2S_3	. . .	69.65%
H_2O	. . .	30.35%
		100.00%

Dieses Verhältnis führt zu der Formel $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die hauptsächlich verlangt:

As_2S_3	. . .	69.50%
H_2O	. . .	30.50%
		100.00%

Es giebt also ein Hydrat des Arsentrisulfids, das wie die meisten wasserhaltigen Verbindungen und besonders solche Salze, sein Wasser in der Wärme oder im Vakuum abgiebt.

Das spez. Gewicht dieses Hydrats bestimmte ich mit Hilfe eines Pyknometers in reinem Xylol, dessen Dichte mir aus einer früheren Arbeit¹ bekannt war; ich fand $d=1.8806$ bei 25.6°.

¹ Diese Zeitschr. (1894) 7, 371.

Hieraus berechnet sich das spez. Volum $V = \frac{100}{1.8806} = 53.174$.

Wenn man das spez. Volum V der Summe $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ausrechnet, indem man 3.45¹ als spez. Gewicht des Arsentrisulfids und 0.9971 für das Wasser bei 25.6° nimmt, so erhält man 50.626, das ist eine um 2.548 kleinere Zahl als die oben gegebene; oder wenn man der Berechnung die Zahl 100 zu Grunde legt, findet man eine Verminderung des Volums von $\frac{254.800}{53.174} = 4.79\%$.

Kurz, ein Gemisch von $6\text{H}_2\text{O}$ und As_2S_3 nimmt weniger Raum ein als die Verbindung dieser Körper. Die Ursache dieser Ausdehnung liegt vielleicht darin, daß das Wasser in dem Hydrat des Arsentrisulfids im festen Zustand, als Eis, enthalten ist; berechnet man nämlich das Volum des Hydrats unter Zugrundelegung der Dichte des Eises, so erhält man 52.662.

Diese Zahl nähert sich schon 53.174; die noch bestehende Differenz rührt ohne Zweifel daher, daß ich für die Dichte des Eises die Zahl angenommen habe, die für den Gefrierpunkt gilt und nicht bei 25.6°.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen geht hervor, daß das wasserhaltige Arsentrisulfid sich durch Druck zersetzen muß.

Daß dem wirklich so ist, dafür giebt der Versuch einen schlagenden Beweis. Das Hydrat zersetzt sich in wenigen Augenblicken quantitativ in Wasser und in wasserfreies Trisulfid, und zwar bei einem Druck von 6—7000 Atm. Das freigewordene Wasser fließt zwischen dem Cylinder und dem Stempel der Presse heraus und verbreitet sich reichlich nach außen. Man erhält davon eine deutliche Vorstellung, wenn man beachtet, daß ein Grammolekül Arsentrisulfid das Volum $\frac{246}{3.45} = 71.30$ ccm erfüllt, und daß sechs Wasser $\frac{108}{0.9971} = 108.31$ ccm kaum nötig haben, d. h. daß das Volum des Arsentrisulfids weniger als $\frac{2}{3}$ von dem des Wassers ausmacht; wenn man 71 ccm pulverförmiges Arsentrisulfid mit 108 ccm Wasser mischte, erhielte man einen dünnen Teig.

Das Arsentrisulfid selbst setzt sich unter der Wirkung der Presse zu einer ganz kompakten Masse zusammen, deren Farbe fast ebenso tief ist als die des geschmolzenen Auripigments.

¹ LANDOLT und BÜRNSTEIN, Tabellen S. 129. (1894).

Der beschriebene Versuch trägt nach meiner Ansicht dazu bei, die Richtigkeit des Gesetzes zu bestätigen, an das ich am Anfang dieser Mitteilung erinnerte; es läßt sich auch vermuten, daß die Zersetzung durch Druck der Hydrate, welche den oben erwähnten Bedingungen entsprechen, ohne Zweifel ein allgemeiner Vorgang ist. Ich beabsichtige, in nächster Zeit diese Vermutung zu beweisen.

Lüttich, Institut de chimie générale, 29. Juli 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1895.
