

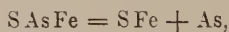
ganz gleiches Aussehen, wie vor dem Auflösen des Dünnschliffes. Diesen Versuch beobachtete ich in verschiedenen Stadien und immer war die ungelöste Masse gleich. Auf keine Weise konnte ich konstatieren, daß wir vor uns ein Mineralgemenge haben und deswegen können wir dieses Mineral für ein neues halten, welches ich zu Ehren des berühmten Vorkämpfers der politisch-kulturellen Wiedergeburt Kroatiens, Ljudevit Gaj — Gajit nenne.

Agram (Zagreb), Min.-petr. Institut, 1911.

### Chemisch-mineralogische Untersuchungen am Arsenkies.

Von A. Beutell in Breslau.

Ausgehend von der Gleichung



nach welcher bei hoher Temperatur das gesamte Arsen ausgetrieben werden könnte, wurde zunächst untersucht, ob es im Kathodenvakuum gelingt, das Arsen quantitativ abzudestillieren. Es diente zu den Versuchen der Typ 3 der BEUTELL'schen<sup>1</sup> Quecksilberluftpumpe, welche zu diesem Zwecke mit einem Schliff von Kaliglas versehen war. Das Destillationsrohr hatte einen inneren Durchmesser von 3,5 mm und wurde direkt an den Luftpumpenschliff angeschmolzen. Eine Beschreibung der Pumpe sowie der Arbeitsmethode erscheint in der Abteilung „Neue Apparate und Beobachtungsmethoden“ dieses Centralblatts.

Schon bei den ersten Versuchen stieß ich auf ein recht unangenehmes Hindernis. Es destillierte zwar ein Teil des Arsens ohne Schwierigkeit ab, doch trat dann nach einem längeren Stillstande plötzlich explosionsartige Zersetzung ein, wobei das Mineralpulver durch die ganze Pumpe geschleudert wurde. Nach verschiedenen Versuchen gelang es mir, die Schwierigkeit zu heben. Da sich bei der Destillation — wie aus der Verschlechterung der Kathodenstrahlen zu erkennen war — geringe Gasmengen entwickelten, und da die Explosion offenbar in dem hohen Vakuum ihren Grund hatte, so wurde das Rohr, welches den Arsenkies enthielt, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur evakuiert und dann zugeschmolzen. Der geringe Druck, welchen die entwickelten Gase erzeugten, genügte, um das Zerstäuben des Arsenkieses zu verhindern; er konnte ohne Schwierigkeit bis zur Rotglut erhitzt werden.

<sup>1</sup> Chemiker-Zeitung 1910. No. 150. p. 1342.

Bei der Destillation im Vakuum tritt zunächst ein gelber, später bräunlich werdender Beschlag auf, der allmählich dunkler und endlich schwarz wird. Nach zwei Stunden wurde der Versuch unterbrochen und das Rohr mit dem abdestillierten Beschlage abgeschnitten. Das Destillat wurde zunächst mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, um den Schwefel vom Arsen und Schwefelarsen zu trennen, wobei sich herausstellte, daß sich außer Schwefel auch Arsen (amorphes) im Schwefelkohlenstoff gelöst hatte. Die Analyse ergab:

• freier Schwefel . . . . .	0,39 %
mit As verbunden S . . . . .	1,58 „
Arsen . . . . .	12,20 „
davon amorph . . . . .	1,00 „

Es war somit nur ein kleiner Teil des Arsens überdestilliert. Interessant ist das Auftreten von Schwefel im Destillat.

Um die in Erscheinung getretenen Tatsachen näher zu untersuchen und um einigen Aufschluß über die Konstitution der Arsenkiesmolekel zu erhalten, wurde eine größere Quantität Arsenkies gepulvert und sorgfältig gemischt. Er enthielt als Gangart Talk, doch störte dieser den weiteren Gang der Untersuchung nicht, da er in Salzsäure und Salpetersäure so gut wie unlöslich ist.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

Schwefel . . . . .	12,50 %
Arsen . . . . .	30,62 „
Eisen . . . . .	26,28 „
Gangart . . . . .	28,61 „
Feuchtigkeit . . . . .	0,09 „
gebundenes Wasser . . . . .	1,38 „
	<hr/>
	99,48 %

Auf 100 % umgerechnet nach Abzug von Wasser und Gangart:

Schwefel . . . . .	18,01 %
Arsen . . . . .	44,12 „
Eisen . . . . .	37,87 „
	<hr/>
	100,00 %

Da bei dem ersten Versuch nur etwa ein Drittel des Gesamtarsens abdestilliert war, so wurde eine neue Probe, nachdem sie im evakuierten, zugeschmolzenen Rohr, wie oben angegeben, behandelt worden war, einer längeren Erhitzung im Vakuum unterworfen. Im ganzen wurde der Arsenkies 85 Stunden erhitzt, wobei der erwärmte Teil der Glasröhre mit Kupferblech umhüllt war. Es hatte dies den Zweck, die Hitze gleichmäßig zu verteilen und ein Zusammenschmelzen des Glasrohres zu verhüten.

Um zu prüfen, ob noch Arsen abdestillierte, wurde der Beschlag von Zeit zu Zeit durch Erwärmen mit einer zweiten Flamme weiter nach der Pumpe zu getrieben, so daß die Zone, in der sich das Arsen kondensierte, wieder völlig frei war. Leider fand ich, daß selbst nach 85 Stunden immer noch etwas Arsen überging. Die Destillation war nicht fortlaufend zu Ende geführt worden, sondern mit Unterbrechungen. Merkwürdigerweise bildete sich beim Beginn des Erhitzens zunächst immer ein schwacher, gelber Beschlag, d. h. es destillierten immer wieder Spuren von Schwefel über. Da hinterher stets Arsen destillierte, so färbte sich der anfänglich gelbe Beschlag sehr bald schwarz.

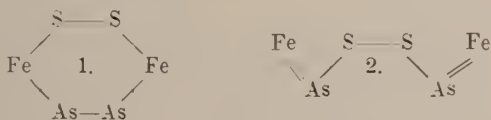
Die Analyse ergab, daß nach 85 Stunden 25,47 % Arsen abdestilliert waren statt 30,62, welche im Mineral enthalten sind.

Daß sich tatsächlich durch Destillation nicht alles Arsen würde austreiben lassen, war schon nach den ersten Ergebnissen zu erwarten. Denn wenn aus dem  $SAsFe$  außer Arsen auch Schwefel überdestilliert, so muß an Stelle des letzteren Arsen mit dem Eisen verbunden bleiben. Unerklärlich bleibt zunächst die Tatsache, daß außer dem Arsen auch immer wieder kleine Mengen Schwefel überdestillieren. Der Rückstand obiger Destillation wurde nunmehr in demselben Rohr geröstet. Es bildete sich ein ganz schwacher Beschlag von  $As_4O_6$  (Arsenigsäureanhydrid), der sich beim Auspumpen mit der Wasserstrahlpumpe beträchtlich verstärkte. Im Kathodenvakuum destillierten dann größere Mengen von Schwefel, sowie etwas Arsen über.

Die Methode der Arsenabscheidung durch Destillation im Kathodenvakuum konnte nach den gemachten Erfahrungen bedeutend vereinfacht werden. Anstatt das Arsenkiespulver zuerst im evakuierten und zugeschmolzenen Rohr zu erhitzen, wurde dasselbe nunmehr im Destillationsrohr direkt geröstet und dann erst der Destillation im Kathodenvakuum unterworfen. Ein Zerstäuben des Pulvers trat hierbei nicht ein. Nach dreistündigem Erhitzen wurde durch Verjagen des Beschlages geprüft, ob noch Arsen destillierte. Da das Resultat negativ ausfiel, wurde nochmals geröstet, doch traten aus hiernach keine Spuren von Arsen oder Schwefel mehr auf. Die Destillation war also nach drei Stunden beendet. Ein Niederschlag von arsenaurer Ammoniakmagnesia ( $AsO_4MgNH_4$ ) konnte aus dem Destillationsrückstand nicht erhalten werden. Es war also alles Arsen abdestilliert. Eine Schmelzung oder Sinterung des Arsenkieses ist bei den angewandten Temperaturen nicht beobachtet worden. Die Trennung des Arsens durch Destillation im Kathodenvakuum dürfte für eine ganze Reihe von arsenhaltigen Mineralien von Nutzen sein.

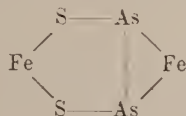
Sehr auffallend ist die Tatsache, daß trotz der hohen Temperatur (dunkle Rotglut) der Schwefel nicht beim Rösten, sondern erst im Kathodenvakuum überdestilliert. Bei der niedrigen Siede-

temperatur desselben ist die Gegenwart freien Schwefels völlig ausgeschlossen. Vielmehr muß der abdestillierte Schwefel einem höheren Sulfide entstammen, welches nur der Formel  $S_2Fe$  entsprechen kann, da andere derartige Verbindungen des zweiwertigen Eisens nicht bekannt sind. Aus der Tatsache, daß der Schwefel erst nach dem Rösten auftritt, geht unzweideutig hervor, daß sich das Sulfid erst während des Röstens gebildet hat. Bei der Leichtigkeit, mit welcher diese Umbildung von statten geht, kann es sich nur um eine Umlagerung im Molekül handeln. Da für die Bildung von  $S_2Fe$  zwei Schwefelatome erforderlich sind, so muß dem Arsenkies mindestens die doppelte Molekularformel  $S_2As_2Fe_2$  zugeschrieben werden. Diese Annahme befindet sich in Übereinstimmung mit den von GROTH<sup>1</sup>, sowie von STARKE, SHOCK und EDGAR SMITH aufgestellten Formeln<sup>2</sup>.



Die Gruppierung der zweiten Formel befindet sich offenbar nicht im Einklang mit den beobachteten Erscheinungen. Wie das Auftreten von  $As_4O_6$  beweist, oxydiert sich das Arsen mit großer Leichtigkeit, während der Schwefel an das Eisen als  $S_2Fe$  gekettet bleibt. Da nun vom Schwefel nur das eine der beiden Eisenatome gebunden wird, so muß sich das zweite beim Rösten oxydieren. Die leichte Bildung von  $S_2Fe$  wäre nach der zweiten Formel ganz unverständlich, zumal da das Eisen nicht direkt an den Schwefel gekettet ist. Auch ist bei der symmetrischen Verteilung der beiden Eisenatome nicht einzusehen, weshalb sich das eine leichter als das andere oxydieren sollte. Derselbe Einwand muß auch gegen die GROTH'sche Formel erhoben werden. Nur die Bildung von  $S_2Fe$  wäre nach derselben nicht ganz ausgeschlossen.

Nach meinen Versuchen schlage ich die folgende Konstitutionsformel vor:



An Stelle des Ringes  $As_2Fe$ , der bei der Oxydation zerstört

<sup>1</sup> GROTH, Tab. Übers. 1898. p. 21.

<sup>2</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 1897. 19. p. 948. Neues Jahrb. 1899. 2. p. 10.

würde, könnte sich direkt der neue Ring  $S_2Fe$   $\left( \begin{array}{c} S \\ \diagdown \quad \diagup \\ Fe \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array} \right)$  zusammen-

schließen. Die Formel gibt also eine ganz zwanglose Erklärung der beobachteten Erscheinungen.

Das Auftreten von Schwefel im Kathodenvakuum nach vorangegangener Röstung erklärt auch das Abdestillieren von Schwefel aus dem ungerösteten Arsenkies. Offenbar ist schon von vornherein ein kleiner Teil des Arsens und des Eisens oxydiert, und zwar unter gleichzeitiger Bildung von  $S_2Fe$ . Das spurenweise Auftreten von Schwefel nach der Unterbrechung der Destillationen ist durch Oxydation bedingt.

Das Analysenresultat erscheint hiernach in einem besseren Lichte.

Die Summe der ermittelten Komponenten kann nicht 100 betragen, da der Sauerstoff, welcher an das oxydierte Eisen gebunden ist, nicht durch die Analyse bestimmt werden kann. Die Summe von 99,48 ist also gerechtfertigt. Übrigens bleiben auch viele der in der Literatur verzeichneten Analysen beträchtlich unter 100.

Da der im Vakuum, ohne vorangegangenes Rösten, abdestillierte Schwefel aus bereits vorgebildetem  $S_2Fe$  stammt und somit einen Einblick in den Grad der Zersetzung des Arsenkieses gestattet, so war es von Interesse, die Menge desselben festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine Probe zunächst im Vakuum durch vorsichtiges Erwärmen getrocknet und dann (um das Zerstäuben zu verhüten) im zugeschmolzenen Rohr bis zur Rotglut erhitzt. Nach dem Öffnen wurde das Rohr nebst Destillat und Rückstand an das Pumpenrohr angeschmolzen und dann im Vakuum weiter destilliert. Nach 14stündigem Erhitzen gingen nur noch Spuren von Arsen, aber kein Schwefel mehr über. Das Destillat wurde abgeschnitten und der Schwefel bestimmt. Der Rückstand wurde nunmehr geröstet und dann wiederum der Destillation im Vakuum unterworfen. Auch in diesem zweiten Destillat wurde nur auf Schwefel geprüft.

Es destillierten

vor dem Rösten . . . 0,13 % S entsprechend 0,49 %  $S_2Fe$ ,  
 nach dem Rösten . . . 0,10 „ S entsprechend 0,37 „  $S_2Fe$ .

Der Arsenkies enthielt somit trotz seines frischen Aussehens bereits 0,49 %  $S_2Fe$ , welches sich durch langsame Oxydation an der Luft gebildet hatte.

Breslau, Mineral. Institut der Universität, Februar 1911.

**Garten**-Gießen über Bau und Leistungen der elektrischen Organe,

**Sievers**-Gießen über die heutige und die frühere Vergletscherung der südamerik. Cordilleren,

**Arnold**-Karlsruhe über das magnetische Drehfeld und seine neuesten Anwendungen.

**Nachmittags**: Abteilungssitzungen.

**Abends**: Festmahl.

**Freitag den 29. September**: Zweite allgemeine Versammlung. Vorträge von

**Winkler**-Tübingen über Propfbastarde,

**Einthoven**-Leiden über neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der tierischen Elektrizität,

**Braus**-Heidelberg über die Entstehung der Nervenbahnen.

**Nachmittags**: Ausflug nach Heidelberg, **abends** Schloßbeleuchtung daselbst.

**Samstag den 30. September**: Ausflüge in die Umgegend.

---

Deutsche mineralogische Gesellschaft. Die diesjährige vierte Jahresversammlung der Deutschen mineralogischen Gesellschaft findet in der Zeit vom 24.—30. September statt, und zwar werden die Geschäftssitzung am 24. September in Heidelberg, die Vorträge vom 25.—27. September in Karlsruhe und vom 28.—30. September Exkursionen stattfinden.

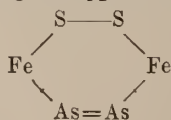
Die Mitglieder werden gebeten, Anträge für die Geschäftssitzung und Anmeldungen von Vorträgen bis zum 1. Mai an den Unterzeichneten gelangen zu lassen.

Linck, d. Z. Schriftführer.

---

### Berichtigung.

1911. p. 319, 414. In den Formeln müssen statt der einfachen Bindungen doppelte zwischen die Arsenatome gesetzt werden.



---

### Personalia.

Habilitiert: An der Universität Göttingen Dr. **Wilhelm Freudenberg** für Geologie und Paläontologie.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1911

Band/Volume: [1911](#)

Autor(en)/Author(s): Beutell A.

Artikel/Article: [Chemisch-mineralogische Untersuchungen am Arsenkies. 316-320](#)