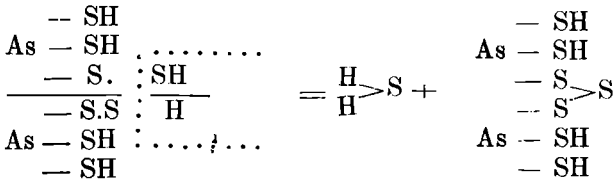


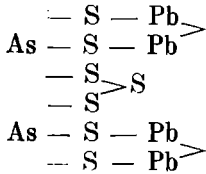
normalen Orthophosphorsäure und auch auf analoge Weise zu Stande gekommen gedacht werden kann.



In dieser Pyroarsensulfosäure nun können die vier Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden, in unserem Falle durch vier Atome Blei, die dann unter sich gebunden sind, analog der Bleisulfur-Verbindung:



daher die Jordanitformel:



Buda-Pest, den 9. Juni 1873.

Bemerkungen zur vorstehenden Notiz.

Von L. Sipöcz.

In meiner ersten Mittheilung über den Jordanit ¹ hatte ich auf Grund der analytischen Ergebnisse für dieses Mineral die empirische Formel As₂Pb₄S₇ aufgestellt und dasselbe als einen Abkömmling der sulfarsenigen Säure betrachtet.

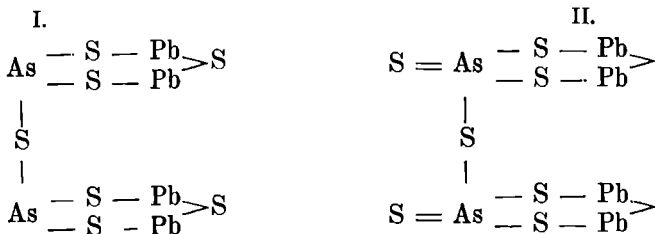
¹ Diese Mittheilungen 1873, I. Heft, pag. 29.

Herr Professor Wartha zieht nun in der vorangehenden Notiz gegen meine Ansicht zu Felde, verwirft die von mir aufgestellte Structurformel und stellt ohne jegliche Begründung eine neue Formel auf, welche den Jordanit als ein Derivat einer Pyrosulfarsensäure erscheinen lässt; die Analogie der numerischen Werthe in der empirischen Jordanitformel mit denen der Formel eines pyrophosphorsauren Salzes mit einwerthigem Metall scheint dabei das einzig Leitende gewesen zu sein.

Die von mir gegebene Ableitung der Jordanitformel, welche darin besteht, dass in einer aus zwei Molecülen sulfarseniger Säure unter Austritt eines Molecüles Schwefelwasserstoff, entstandenen condensirten Säure je zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe Pb_2S vertreten gedacht werden, hält Herr Professor Wartha für ebenso falsch, als wenn man das pyrophosphorsaure Kalium von der phosphorigen Säure ableiten wollte, indem man eine Condensation zweier Molecüle dieser Säure unter Austritt von einem Molecül Wasser und Vertretung von je zwei Wasserstoffatomen durch die zweiwerthige Gruppe K_2O Kaliumoxyd annähme.

Dieser Vergleich ist gewiss aus mannigfachen Gründen sehr unglücklich gewählt, vor Allem aber desshalb, weil wohl Niemand K_2O als eine zweiwerthige Gruppe ansehen wird, während einer gleichen Annahme für Pb_2S nichts im Wege steht.

Wenn nur die Resultate der Analyse des Jordanits vorliegen, welche als kleinste empirische Formel $As_2Pb_4S_7$ ergeben, dann wird man mit gleicher Berechtigung diesen Körper von der sulfarsenigen Säure und von der Sulfarsensäure ableiten können, wodurch die Möglichkeit zweier isomerer Verbindungen von folgenden Formeln gegeben wäre:



In der Formel I wäre das Blei in der Weise, wie im Bleisulfid, in der Formel II so, wie im Bleisulfür gebunden, anzunehmen.

Der Jordanit lässt sich leicht solchen Reactionen unterziehen, durch welche man Resultate gewinnt, die über den Werth der angeführten Formeln entscheiden; denn der Ansicht wird sich heute wohl kaum Jemand verschliessen können, dass Reactionen bei der Aufstellung von Structurformeln eine grössere Bedeutung haben, als Analogieschlüsse.

Nach der Ansicht des Herrn Professors Wartha ist das Blei im Jordanit in der Form von Bleisulfür Pb_2S enthalten, dann sollte aber beim Erhitzen in einem indifferenten Gasstrome fünffach Schwefelarsen sich verflüchtigen und Bleisulfür zurückbleiben; ich habe aber schon in der erwähnten ersten Notiz mitgetheilt, dass der beim Erhitzen im Kohlensäurestrom bleibende Rückstand beim Oxydiren mit Salpetersäure vollständig in schwefelsaures Blei verwandelt wird.

Wenn die Annahme des Herrn Professors Wartha richtig wäre, dass der Jordanit von der Sulfarsensäure abzuleiten sei, so müsste bei der Behandlung mit einfach Schwefelkalium fünffach Schwefelarsen in Lösung gehen und Bleisulfür zurückbleiben. Bei einem diesbezüglichen Versuche wurde sehr fein gepulverter Jordanit mit einer frisch bereiteten Auflösung von einfach Schwefelkalium im zugeschmolzenen Glassrobre mehrere Stunden auf 120° C. erhitzt, der unlösliche Rückstand erwies sich arsenfrei, so dass alles Arsen in Lösung gegangen sein musste; aus der filtrirten Lösung schied verdünnte Salzsäure einen Niederschlag ab, welcher vollkommen die intensiv gelbe Farbe des fünffach Schwefelarsens hatte; dieser Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und bis zum constanten Gewicht getrocknet, wog 0·1674 Grm.; aus demselben wurden bei der Analyse erhalten 0·2576 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia, welche einem Gehalte von 60·72 Perc. Arsen entsprechen; das dreifach Schwefelarsen enthält 60·97 Perc. Arsen; das fünffach Schwefelarsen dagegen 48·38 Perc. Arsen. Es war demnach durch einfach Schwefelkalium aus dem Jordanit dreifach Schwefelarsen aufgenommen worden.

Eine weitere Entscheidung der Frage, ob der Jordanit von der sulfarsenigen Säure oder von der Sulfarsensäure abzuleiten sei, lässt sich gewinnen durch die Einwirkung von Kalilauge auf das Mineral. Es ist bekannt, dass bei der Lösung von dreifach Schwefelarsen in Kalilauge sich zum Theile aus dem Arsen arsenigsaures Kalium bildet, während bei gleicher Behandlung das fünffach Schwefelarsen arsensaures Kalium liefert. Wenn man Jordanit mit Kalilauge erwärmt und die Flüssigkeit von dem Schwefelblei abfiltrirt, so liefert dieselbe die Reactionen der arsenigen Säure; wird nämlich zuerst genügend salpetersaures Silber und dann verdünnte Salpetersäure zugesetzt, hierauf von dem Schwefelsilber abfiltrirt und vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man den gelben Niederschlag des arsenigsauren Silbers.

Durch diese angeführten Reactionen ist, wie ich glaube, die von mir gegebene Ableitung des Jordanits von der sulfarsenigen Säure genügend gestützt und ebenso das Wesentliche der von mir gegebenen Structurformel, in welcher vor Allem nur ausgedrückt sein soll, dass im Jordanit das Arsen in der Form der sulfarsenigen Säure und das Blei in der Form von Bleisulfid enthalten ist.

Wien, chemisches Laboratorium des Prof. Ludwig, 30. Juni 1873.