

# IS ARSENICUM EEN PHOSPHORVERBINDING?

DOOR

R. S. TJADEN MODDERMAN.

In Maart van dit jaar (1900) is door den Marburgschen hoogleeraar dr. F. FITTICA de verrassende mededeeling gedaan, dat het hem gelukt was amorphen phosphorus ten deele in arsenicum om te zetten en wel door verhitten met salpeterzure ammonia tot op hoogstens 200° C. Hij kwam voorts tot de gevolgtrekking, dat arsenicum een stikstof-zuurstof-verbinding zou zijn van de formule  $PN_2O$ . Het moleculair-gewicht, dat aan zulk een lichaam zou toekomen, moet in ronde cijfers:

P.....	31
$N_2, 2 \times 14 =$	28
O.....	16
	<hr/>
	75

bedragen, wat met het bekende atoomgewicht van het arsenicum overeenstemt.

Zooals te begrijpen is, heeft die aankondiging van een bekenden chemicus, die o. a. jarenlang de »Jahresberichte für Chemie» redigeerde, niet weinig verbazing gewekt en zelfs is zij door enkele veel gelezen dagbladen (o. a. de *Frankfurter Zeitung*) ter kennis van het groote publiek gebracht.

Natuuronderzoekers van professie zullen evenwel niet zoo dadelijk aan de juistheid van 't bericht geloofd hebben en wellicht gedacht aan een vervroegde April-grap. Want, ofschoon de meesten hunner op theoretische gronden, die in dit tijdschrift meermalen zijn uiteengezet, aan de eenheid der materie gelooven, m. a. w. de overtuiging

koesteren, dat onze tot heden nog niet gesplitste grondstoffen in waarheid dit niet zijn, maar opgebouwd uit éene, of althans slechts eenige weinige oerstoffen, zoo is men toch tevens overtuigd, dat het proef-ondervindelijk bewijs daarvoor niet gemakkelijk te leveren is, ja zelfs denklijk niet met onze tegenwoordige hulpmiddelen. In hooge mate geldt dit voor zulk een overbekende stof als het arsenicum, waarmee sedert eeuwen op alle mogelijke wijzen geëxperimenteerd is.

Ook de bijzonderheden, die FITTICA aangaande zijn ontdekking mededeelt, zijn weinig geschikt om den scheikundige aanstonds aan de samengesteldheid van het arsenicum te doen gelooven. Het zou een stikstof-zuurstofverbinding zijn. Maar alle samengestelde stoffen, die deze twee elementen bevatten (zoo b.v. salpeterzure en salpeterig-zure zouten, vele organische verbindingen), zijn door hitte niet zoo heel moeilijk ontleedbaar. Ware het arsenicum ook zulk een verbinding, dan zou het op dien regel een zeer treffende uitzondering vormen, want dit lichaam is tegen de felste gloeihitte bestand. Het soortelijk gewicht van arsenicum-damp is door geoefende onderzoekers bij de hoogste, in ovens verkrijgbare temperaturen onderzocht en in dien staat nog 75 à 80 maal zwaarder bevonden dan waterstof, d. i. overeenkomende met de formule  $As_2$ .<sup>1</sup> Ware in die felle gloeihitte de damp ook slechts gedeeltelijk ontleed in phosphordamp, zuurstof en stikstof, dan zou men de dampdichtheid aanzienlijk lager bevonden hebben.

Het is voorts aan elken scheikundige bekend, dat de phosphorus van den handel kleine hoeveelheden arsenicum bevat. Die verontreiniging is toe te schrijven aan 't zwavelzuur, dat men, bij de bekende bereiding uit gebrande beenderen, voor de ontleding van het calcium-phosphaat bezigt. En het zwavelzuur, dat natuurlijk voor sommige doeleinden gezuiverd wordt, wat voor de phosphor-bereiding te duur zou uitkomen, heeft zijn arseen-gehalte te wijten aan de pyrieten of zwavelkiesen, ( $FeS_2$ ) waaraan sedert lang bijna uitsluitend de voor de fabrieknoodige zwavel ontleend wordt.<sup>2</sup> Op het nagenoeg constant voorkomen van arsenicum in den phosphorus, gelijk die in den handel komt, wordt zoo vast gerekend, dat men voor de

<sup>1</sup> Bij temperaturen beneden  $800^\circ C.$  is de damp nog tweemaal dichter en bevat het molecule vier atomen (o.a. dat van den phosphorus).

<sup>2</sup> H. A. SMITH vond in alle pyrieten, z.a. zij in de zwavelzuurfabrieken komen, arsenicum. Het gehalte wisselde tusschen 0.94 en 1.88 pct.

bereiding van phosphorzuur, door digestie van phosphorus met salpeterzuur van bepaalde sterkte, de verkregene oplossing steeds aan eene behandeling met zwavelwaterstof onderwerpt, ten einde het arsenicum, dat door het salpeterzuur tot arsenigzuur geoxydeerd is, als zwavelarseen neer te slaan. Zelfs worden hieraan nog nauwkeurige voorschriften toegevoegd, omdat men, in 't geval dat het arsenicum geheel of gedeeltelijk nog hooger geoxydeerd mocht zijn (tot arsenikzuur,  $H_3 As O_4$ , in plaats van tot arsenigzuur  $H_3 As O_3$ ) gevaar loopt het arseen slechts onvolkomen door de zwavelwaterstof te verwijderen.

Natuurlijk was dit alles ook aan FITTICA wel bekend, doch meent hij door kwantitatieve proeven het bewijs geleverd te hebben, dat hij meer arsenicum uit de phosphorus door verhitting met ammoniumnitraat verkreeg, dan daarin als verontreiniging kon voorkomen. Volgens hem zou het arseeengehalte van phosphorus tusschen 0 en 2.64 pct. afwisselen ('t meeste werd juist in roode, d. i. amorphe, phosphorus aangetroffen), doch schat hij dat in zijn proeven 8—10 pct. van 't gewicht aan phosphorus tot arsenicum wordt omgezet.

Men ziet dus dat het door FITTICA geleverd bewijs voor de samengesteldheid van het arseen op niet al te stevige gronden berust. Het bewijs voor de samengesteldheid eener stof pleegt men, zoo mogelijk, op twee manieren te geven: door analyse en synthese. Zoo weten wij, dat het water samengesteld is niet alleen doordien het zich splitsen laat in zuurstof en waterstof (analyse), maar ook doordien omgekeerd uit deze beide gasen wederom water verkregen wordt (synthese). De samengesteldheid van het arseen is nu door analyse nog niet gebleken, het weerstaat onze beste ontledingsmiddelen, terwijl, als FITTICA gelijk had dat het uit de drie elementen: phosphor, zuurstof en stikstof bestond, men vermoeden zou dat het geen al te stevige verbinding zijn kon. Doch, hoe bevreedend dit ook zijn moge, toch zou men zich bij het synthetisch bewijs moeten neerleggen, indien dit onberispelijk geleverd was. Doch gelijk wij gezien hebben, hapert daaraan wel iets. FITTICA verkreeg arseen uit stoffen, die deze stof reeds bevatten: wel is waar naar zijne schatting in vermeerderde hoeveelheid, maar toch niet in die mate, dat men niet aan mogelijke fouten in de kwantitatieve bepalingen zou kunnen denken.

CLEMENS WINKLER, die indertijd door zijn nauwkeurige kwantitatieve analyses van een Saksisch zilvererts een nieuw element, het germanium, ontdekte en dus als beproefd analyticus uitnemend bevoegd

is om de kwestie te beoordeelen, heeft de proeven van FITTICA herhaald, daaraan nieuwe toegevoegd en de uitkomsten zijner bevinding medegedeeld in het Juni-nommer van de *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft*. Hij komt tot de gevolgtrekking en staft die door cijfers, dat FITTICA's bewering op een reusachtige dwaling („ungeheuren Irrthum”) berust.

De proef van FITTICA, die in het voorzichtig smelten van 2 gram amorphe phosphorus met 12,9 gram salpeterzure ammoniak bestaat, werd allereerst bestudeerd en verscheidene malen genomen onder de noodige voorzorgen, zoodat de temperatuur beneden de 200° C. bleef, door de hevigheid der reactie zoo weinig mogelijk verloren ging (een klein verlies is volgens W. haast onvermijdelijk) en het arsenicum (oorspronkelijk aanwezig, als ook casu quo door kunst gevormd) aan 't eind der reactie geheel als arsenigzuur voorhanden was, zoodat men het volledig met zwavelwaterstof kon neerslaan en vervolgens op de bekende wijze in een voor weging geschikte verbinding overvoeren. Wat de phosphorus betreft, deze werd hierbij geoxydeerd tot phosphorzuur, gelijk trouwens ook te verwachten was en ook volgens FITTICA de hoofdreactie is. De totale hoeveelheid aan arsenicum, door de reactie uit de phosphorus verkregen, bedroeg 1,910 pct.

Ter vergelijking werden nu van dezelfde phosphorus (die vooraf goed gewasschen en bij 110° C. gedroogd was) telkens 2 gram met de volgende oxydatiemiddelen behandeld: 1° met 30 c.M<sup>3</sup> salpeterzuur van 1,185 soort. gew. en door 10 c.M<sup>3</sup> water verdund; 2° met chloorgas, dat in het water geleid werd waarin men de phosphorus verdeeld had, en 3° met 10 gram zuivere bijtende natron en waterstofperoxyde, dat in kleine hoeveelheden tegelijk werd toegevoegd, terwijl daarna met zwavelzuur werd aangezuurd.

In de drie aldus verkregene oplossingen, waarin de phosphorus, naar men begrijpt, eveneens tot phosphorzuur geoxydeerd wordt, werd nu het arsenicum-gehalte volgens eene bekende methode nauwkeurig bepaald. Het gehalte daaraan werd bevonden:

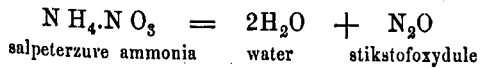
1°. bij oxydatie door salpeterzuur.....	1.925 pct.
2°. » » » chloor.....	1.920 »
3°. » » » waterstofperoxyde....	1.920 »

Deze uitkomsten stemmen onderling goed overeen en verschillen ook niet noemenswaard van die naar de methode FITTICA verkregen:

1,910 pct. Eerder zijn ze iets hooger, wat W. toeschrijft aan de moeilijkheid om bij de reactie met salpeterzure ammonia een klein verlies te ontgaan, gelijk reeds boven werd aangestipt. Daar nu het gehalte, volgens de vier methoden verkregen, niet noemenswaard verschilt en zich binnen de grenzen beweegt van de hoeveelheden arsenicum, die in de phosphorus van den handel plegen voor te komen om sedert lang bekende redenen; daar het voorts bepaald ondenkbaar is, dat door de methoden met chloor en met waterstofperoxyde een verbinding  $\text{PN}_2\text{O}$  ontstond, is het niet mogelijk een ander besluit te trekken, dan dat FITTICA zich schromelijk vergist moet hebben en zijn avontuurlijk, op zich zelf onwaarschijnlijk beweren, waarvoor men zeer afdoende bewijzen verlangen kon, in geenen deele heeft waar gemaakt.

Nog blijft de vraag te beantwoorden: hoe kon hij op het denkbeeld komen dat arsenicum een verbinding kon zijn van de door hem aangegeven samenstelling?

Als men de thans aangenomen elementen niet voor werkelijk onplitsbaar houdt, ligt het eenigszins voor de hand, in de verschillende groepen van gelijksoortige grondstoffen die met hooge atoomgewichten als verbindingen te beschouwen van die met de kleinste. In de stikstofgroep zouden dan dienovereenkomstig arsenicum en antimonium derivaten kunnen zijn van stikstof of phosphorus, of van beide, en bleek dit juist, dan kon later weer onderzocht worden of deze laatste wel echte elementen waren en of daarin wellicht niet een en de zelfde oerstof voorkwam. Nu komt het moleculairgewicht van een denkbare verbinding  $\text{PN}_2\text{O}$  (75) juist met het atoomgewicht van het arsenicum overeen en zoodanige combinatie zou mogelijk verkrijgbaar zijn door phosphorus met salpeterzuur-ammoniak te verhitten. Want smelt men dit laatste zout, dan ontwikkelt, bij sterkere verwarming, daaruit  $\text{N}_2\text{O}$ , wat een bekende bereiding van stikstofoxydule is:



Nu wint die fantastische theorie bij nader overleg m. i. geenszins aan waarschijnlijkheid, maar 't heeft toch allen schijn dat FITTICA het de moeite waard gevonden heeft, die aan het experiment te toetsen. En geheel vervuld van zijn denkbeeld, schijnt hij de proeven bevooroordeeld en weinig omzichtig genomen te hebben en heeft hij

wellicht daardoor fouten begaan, die hem in 't geloof aan zijn theorie bevestigden.

Hoe dit zijn mag kan men slechts gissen, maar zooveel is zeker, dat hij niet de eerste zou zijn, die, in blind vertrouwen op een lief geworden voorstelling, experimenteele uitkomsten verkreeg, die den onbevangen onderzoeker verbazen.

Ook zou men zich vergissen als men meende, dat de proefondervindelijke weerlegging door een ervaren analyticus zijn geloof geschokt had. Althans schrijft hij in de *Chemiker Zeitung* van 4 Juli, dat hij bij zijn gevoelen blijft, reeds vóór 12 jaar openlijk beleden, dat er stellig slechts eenige weinige ware grondstoffen zijn en de meeste van degene, die er op dit oogenblik voor doorgaan, synthetisch verkrijgbaar moeten wezen. De proeven van CL. WINKLER kan hij niet als weerlegging laten gelden, omdat deze niet nauwkeurig onder de zelfde voorwaarden gewerkt heeft als hij.

In bijzonderheden treedt hij evenwel niet en toch bleek uit W.'s verhandeling, dat deze zich, wat de twee hoofdzaken betreft waarop het bij een chemisch proces hoofdzakelijk aankomt, precies aan het voorschrift had gehouden. Vooreerst nam hij dezelfde stoffen in dezelfde hoeveelheden en ten tweede liet hij die op elkander werken bij dezelfde hittegraden, zorg dragend dat de door F. aangegeven limiet van 200° niet overschreden werd.

Aan zulk een vage weerlegging, die veel heeft van een uitvlucht, is geen waarde te hechten.

Inmiddels heeft FITTICA zijn vakgenooten een nieuw raadsel opgegeven. Want in plaats van zijn synthese van het arsenicum verder uit te werken, zoodat ze ook voor anderen uitvoerbaar wordt, heeft hij thans ook het aan arsenicum verwante element antimonium door kunst uit amorphe phosphorus zoeken te verkrijgen. Daartoe verhit hij die met ammonium-nitrat, (dus e.a. voor de arsenicum-synthese) doch onder bijvoeging van kaliumnitriet en ammoniumcarbonaat. Bij 140—145° ontstaat een bruine, in water onoplosbare stof, die volgens F. antimoonphosphor zou zijn.

Aan een verklaring waag ik mij niet: het is een ondankbaar werk voor feiten een verklaring te zoeken..... die hoogstwaarschijnlijk geen feiten zijn.