

schüssigem Schwefel entsteht Fünffach-Schwefelphosphor  $P_2S_5$ , mit überschüssigem Phosphor Phosphorsubulfür  $P_4S_3$ .

**Fünffach-Schwefelphosphor:**  $P_2S_5$  kann auch dargestellt werden durch Erhitzen von gelbem Phosphor mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Glasröhren auf  $210^\circ$ . Nach dem Erkalten ist die Verbindung in langen gelben Nadeln auskrystallisirt; sie schmilzt bei  $275^\circ$  und siedet ohne Zersetzung bei etwa  $530^\circ$ . Mit Wasser zersetzt sie sich in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

**Phosphorsubulfür:**  $P_4S_3$  ist schon in kaltem Schwefelkohlenstoff leicht löslich, krystallisirt in gelben rhombischen Prismen von  $166^\circ$  Schmelzpunkt, und wird von Wasser nur langsam unter Bildung von Schwefelwasserstoff und phosphoriger Säure zersetzt. — Endlich ist noch ein Phosphorsulfür von der Zusammensetzung:  $PS_2$  durch Erhitzen von gelbem Phosphor, Schwefel und Schwefelkohlenstoff dargestellt worden, welcher in gelben Nadeln krystallisirt. Seine Dampfdichte spricht dafür, dass es ein dreifach so hohes Molekulargewicht hat =  $P_3S_6$ .

## A r s e n.

(Chemisches Zeichen: As. — Atomgewicht: 75.)

Was im täglichen Leben Arsen oder Arsenik genannt wird, ist nicht das Element Arsen, sondern die Sauerstoffverbindung desselben, welche der Chemiker als arsenige Säure bezeichnet. Diese ist eine weisse Substanz, das Element Arsen dagegen metallglänzend, von eisengrauer Farbe.

Das Arsen kommt in der Natur sowohl gediegen, wie in chemischen Verbindungen vor. Das gediegene Arsen findet sich zuweilen krystallisirt, gewöhnlich in derben Stücken, welche sich schaalig abblättern. In dieser Gestalt führt es den mineralogischen Namen: Scherbenkobalt. — Von seinen im Mineralreich sich findenden Verbindungen sind die wichtigsten Arsenik-

eisen:  $\text{FeAs}_2$ , Arsenkies (Misspickel)  $\text{FeSAs}$ , KupfERNickel:  $\text{NiAs}$ , Speiskobalt:  $(\text{Co, Ni, Fe}) \text{As}_2$ , Realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ), Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Ausserdem kommt das Arsen in Verbindung mit Sauerstoff vor, als Arsenblüthe: ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) und als Arsensäure in verschiedenen Mineralsalzen: Pharmakolith, Kobaltblüthe etc.

Bemerkenswerth ist das Vorkommen des Arsens, wahrscheinlich als arsenige Säure, in zahlreichen Mineralquellen, so im Carlsbader, Emser, Kissinger, Pyrmonter, Schwalbacher und anderen Wässern; indessen ist der Arsengehalt aller dieser Wässer so gering, dass ihm ein physiologischer Wirkungswerth nach Genuss derselben kaum zugeschrieben werden darf.

Das Arsen ist auf frischem Bruch metallglänzend, von eisen-grauer Farbe, sehr spröde, und daher leicht zu pulvern, hat 5.7 specifisches Gewicht, lässt sich verflüchtigen und sublimirt theils amorph, theils krystallinisch in Rhomboëdern; es lässt sich nur unter verstärktem Druck zum Schmelzen bringen. — Das specifische Gewicht seines Gases ist bei gegen  $860^\circ$  zu 10.2 gefunden worden, doppelt so gross, wie das aus seinen flüchtigen Verbindungen berechnete specifische Gewicht, zeigt also in dieser Beziehung Aehnlichkeit mit Phosphor und Schwefel.

An feuchter Luft verliert das Arsen seinen Metallglanz, wird matt, schwarzgrau, in Folge oberflächlicher Oxydation. Im Wasser ist es unlöslich; aber in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu arseniger Säure, die dann vom Wasser gelöst wird. Die kleine Menge so in Lösung gebrachter arsenigen Säure reicht hin, um Fliegen, die davon trinken, zu tödten. Auf diese Weise dient das grobgepulverte Arsen als Fliegengift, daher der Name Fliegenstein.

Durch Erhitzen an der Luft verflüchtigt sich das Arsen und verbrennt zu arseniger Säure, weisse Dämpfe bildend. Dabei verbreitet sich ein widriger Geruch nach Knoblauch, welcher vielleicht dem Arsengas eigenthümlich ist, vielleicht von einem niederen Oxydationsprodukt herrührt. — Im Sauerstoff verbrennt das erhitzte Arsen mit starkem Lichtglanz zu arseniger Säure. — Fein gepulvertes Arsen, in einen Cylinder mit trockenem Chlorgas eingetragen, entzündet sich und verbrennt zu Dreifach-Chlorarsen. — Salpetersäure oxydirt das Arsen beim Erhitzen zu arseniger Säure und Arsensäure, welche in Lösung gehen. — Auch concentrirte

Schwefelsäure oxydirt es unter Bildung von schwefliger Säure. Von Salzsäure wird Arsen wenig afficirt.

Das in der Natur vorkommende Arsen, der sogenannte Scherbenkobalt, ist nie ganz rein. Die Reindarstellung desselben geschieht durch Sublimation, gewöhnlich aus dem Schwefelarseneisen, dem Misspickel, welches durch Erhitzen in Schwefeleisen und Arsen zerfällt.

Praktische Verwendung findet das Arsen als Fliegenstein, wie zur Darstellung von arsenhaltigem Blei zur Schrotfabrikation.

---

### Arsenwasserstoff.

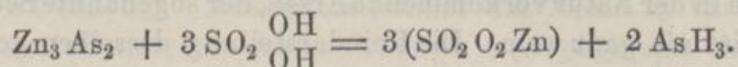
Zusammensetzung:  $H_3As$ . — Es ist nur diese eine, dem Ammoniak in der Zusammensetzung correspondirende Verbindung des Arsens mit Wasserstoff bekannt; sie hat in Folge der sehr schwachen Affinität, welche beide Elemente zu einander besitzen, direkt nicht dargestellt werden können.

Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas von widerlichem, an Knoblauch erinnerndem Geruch, hat 2.7 specifisches Gewicht, ist in Wasser wenig löslich, bei  $-40^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbar, brennt, nachdem es entzündet ist, mit weisser, fahler Flamme zu Wasser und arseniger Säure.

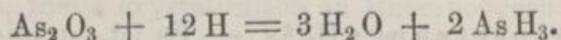
Dieses Gas ist eins der furchtbarsten Gifte, die wir kennen, giftiger als jede andere Arsenverbindung. Ganz kleine Mengen davon, eingeathmet, wirken tödtlich; nach Gehlen, welcher durch Einathmen von Arsenwasserstoff sein Leben einbüsste, haben später noch einige andere Chemiker dadurch den Tod gefunden. Man muss deshalb beim Experimentiren mit diesem Gase die grösste Vorsicht üben, und genau die Umstände erwägen und kennen, unter denen möglicher Weise Arsenwasserstoff entstehen kann.

Derselbe bildet sich überall, wo Arsen und Wasserstoff in sauren Flüssigkeiten nascirend sich treffen, in reichlicher Menge durch Uebergiessen von Arsenzink mit verdünnter Schwefelsäure. Das Arsenzink wird erhalten durch Eintragen von 2 Thln. Arsen in 3 Thle. schmelzendes Zink und Ausgiessen der geschmolze-

nen Legirung in kaltes Wasser, um sie zu granuliren. — Der Process verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Das käufliche Zink ist meist arsenhaltig, daher kommt es, dass, wenn wir solches zur Darstellung von Wasserstoffgas benutzen, letzterem immer Arsenwasserstoff beigemischt ist. — Andererseits enthalten auch die käufliche gewöhnliche Schwefelsäure und Salzsäure arsenige Säure beigemischt. Wollte man dieselben zur Bereitung von Wasserstoff mittelst Zink benutzen, so würde dieses gleichfalls mit Arsenwasserstoff verunreinigt sein, weil der durch Berührung von Zink mit Schwefelsäure oder Salzsäure entbundene, nascirende Wasserstoff die arsenige Säure reducirt, damit Wasser und Arsenwasserstoff liefert:



Von letzterem Verhalten macht man Gebrauch, um minimale Mengen arseniger Säure nachzuweisen.

Der Arsenwasserstoff enthält seine beiden Bestandtheile so lose gebunden, dass er schon bei schwacher Glühhitze in Arsen und Wasserstoff zerfällt. Leitet man ihn im langsamen Strome durch eine glühende Glasröhre, so bekleidet sich die Innenwand derselben hinter der erhitzten Stelle mit einem grauschwarzen, glänzenden Metallspiegel von reducirtem Arsen. — Dieser Arsenpiegel kommt auch dann deutlich zum Vorschein, wenn minimale Mengen Arsenwasserstoff, in viel Wasserstoffgas vertheilt, mit diesem durch die glühende Röhre streichen,

Die gleiche Zersetzung erfährt der Arsenwasserstoff, wenn er, aus einer Röhre ausströmend, entflammt wird. Durch die Hitze der Flamme wird im Innern derselben das Gas in Arsen und Wasserstoff zerlegt. Dieses in der Flamme fein zertheilte, glühende Arsen ist es, welches derselben die fahle weisse Farbe ertheilt. Dass im Innern der Flamme Arsen wirklich vorhanden ist, erkennt man leicht, wenn man tief in dieselbe hinein einen kalten weissen Gegenstand, z. B. ein Porcellanschälchen taucht; dasselbe bekleidet sich an der Stelle, wo es von der Flamme getroffen wird, mit einem runden Fleck von schwarzem Arsen.

Dieselben Erscheinungen, nur weniger intensiv, geben sich kund nach Entzünden von Wasserstoffgas, welchem kleine Mengen Arsenwasserstoff beigemischt sind.

Es ist bekannt, dass mit Arsenfarben bedruckte Tapeten auf die Gesundheit einen schädlichen Einfluss üben, wenn man in einem Zimmer wohnt, oder gar schläft, dessen Wände mit solchen Tapeten beklebt sind. Die Tapeten werden mittelst Stärkekleister auf der Wand befestigt. Der Stärkekleister geht leicht in saure Gährung über unter Entbindung von Wasserstoff. Dieser nascierende Wasserstoff befindet sich, da der auf die Rückseite der Tapete aufgestrichene Kleister das ganze Papier durchtränkt, in Contact mit der Arsenfarbe, reducirt die arsenige Säure derselben und verbindet sich dann mit dem Arsen weiter zu Arsenwasserstoff, welcher die Atmosphäre der Zimmer vergiftet. Selbstverständlich bilden sich so nur minimale Mengen davon, zuweilen aber doch so viel, dass sich im Zimmer ein unangenehmer Geruch bemerklich macht. — Der Verkauf arsenhaltiger Tapeten ist deshalb gesetzlich verboten.

Dass und in welchem Grade der Arsenwasserstoff seine beiden Bestandtheile in loser Verbindung enthält, geht auch aus seinem sonstigen chemischen Verhalten hervor. — Von Chlor wird er sofort zersetzt unter Bildung von Dreifach-Chlorarsen und Chlorwasserstoff. Das geschieht unter Entflammen, wenn man das Gas in einen Chlor enthaltenden Cylinder einleitet.

In einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt Arsenwasserstoff beim Hindurchleiten einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber unter gleichzeitiger Oxydation des Arsens und Wasserstoffs zu arseniger Säure und Wasser. Aus schwefelsaurem Kupferoxyd fällt er Arsenkupfer.

### Sauerstoffverbindungen des Arsens.

Wir kennen deren zwei, die arsenige Säure und Arsensäure, erstere mit schwach sauren Eigenschaften begabt und in Wasser wenig löslich, letztere eine in Wasser sehr lösliche, starke Säure

von ähnlicher Zusammensetzung, wie die gewöhnliche Phosphorsäure, und wie diese dreibasisch. — Die arsenige Säure correspondirt in ihrer Zusammensetzung dem Anhydrid der phosphorigen Säure.

Wie durch Verbrennen des Schwefels nur schweflige Säure, und nicht Schwefelsäure entsteht, so ist auch das Verbrennungsprodukt des Arsens arsenige Säure, nicht Arsensäure; wir können diese aber aus jener, resp. aus dem Arsen selbst, eben so leicht wie die Schwefelsäure aus schwefliger Säure oder aus Schwefel, durch Oxydation mittelst Salpetersäure, wie auch durch Behandeln mit verschiedenen anderen Oxydationsmitteln gewinnen.

---

### Arsenige Säure.

Im täglichen Leben weisser Arsenik, Giftmehl, auch Hüttenrauch genannt.

Zusammensetzung:  $\text{As}_2\text{O}_3$ . — Sie kommt im Mineralreich unter dem Namen Arsenblüthe vor und wird durch Rösten verschiedener arsenhaltiger Mineralien hüttenmännisch gewonnen. Die hierbei sich bildenden flüchtigen Produkte, hauptsächlich schweflige Säure und arsenige Säure, werden durch lange, gemauerte Canäle geleitet, die sogenannten Giftfänge, in denen die arsenige Säure sich als weisses Pulver ablagert.

Sie kommt theils in dieser Form in den Handel, theils als fester, glasiger Körper. — Sie ist auch im Gaszustande geruchlos, und besitzt angeblich einen schwach süsslichen Geschmack. — Wir kennen zwei Modificationen der arsenigen Säure, eine amorphe glasige und eine krystallinisch porcellanähnliche. Die erstere wird dadurch gewonnen, dass man jenes Giftmehl aus eisernen Retorten mit aufrecht stehendem, in eine Condensationskammer einmündendem Hals bei möglichst hoher Temperatur sublimirt; sie erstarrt beim Erkalten zu glasigen Krusten.

Diese glasige arsenige Säure ist eine durchscheinende glasglänzende, spröde, amorphe Masse von muschligem Bruch; sie hat 3.74 specif. Gewicht und besitzt die Eigenschaft, nach und nach, und zwar von Aussen nach Innen fortschreitend, sich in die

krystallinische Modification von porcellanähnlichem Ansehen umzuwandeln. Stücke der glasigen arsenigen Säure, welche lange gelegen haben, zeigen, wenn man sie zerschlägt, oft nur in der Mitte noch, einen Kern von glasiger Beschaffenheit; alles Andere ist in die porcellanartige Modification verwandelt.

Die porcellanartige krystallinische arsenige Säure hat ein etwas geringeres specifisches Gewicht (3.7) als die glasige amorphe Modification, und ist in Wasser schwerer löslich, als letztere; ein Theil der ersteren bedarf 355 Gewichtstheile Wasser von gewöhnlicher Lufttemperatur zur Lösung, ein Theil der amorphen Modification nur 108 Theile Wasser. Siedendes Wasser nimmt mehr davon auf. Aus heiss gesättigter wässriger Lösung setzt sich die arsenige Säure beim Erkalten in regulären Octaëdern ab, wobei im Dunkeln eine Lichterscheinung wahrgenommen wird, wenn die Lösung aus amorpher arseniger Säure bereitet war. Die wässrige Lösung röthet Lackmus nur schwach.

Es ist beachtenswerth, dass die arsenige Säure, ungeachtet Wasser verhältnissmässig nur wenig davon löst, doch so überaus giftig, und weit giftiger ist, als die bedeutend leichter lösliche Arsensäure.

In viel grösserer Menge als vom Wasser, wird die arsenige Säure von Salzsäure aufgelöst. Von Salpetersäure wird sie unter Bildung von Untersalpetersäure zu Arsensäure oxydirt.

Die arsenige Säure sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und setzt sich an der kälteren Gefässwand in demantglänzenden, durchsichtigen Octaëdern ab. Sie ist dimorph, und tritt zuweilen in Krystallen des rhombischen Systems auf.

Die Dampfdichte der arsenigen Säure ist gleich 13.8 gefunden. Dieses specifische Gewicht kommt einer Verbindung zu, welche im Molecül 4 Atome Arsen mit 6 Atomen Sauerstoff verbunden enthält, also einer arsenigen Säure von noch einmal so hohem Moleculargewicht, als wir derselben beilegen. Wie das Schwefelgas bei Temperaturen, welche die Siedetemperatur desselben weit übersteigen, eine dreimal geringere Dampfdichte zeigt, als bei einer Temperatur, welche etwa nur 100° höher liegt, als seine Siedetemperatur, so wird sich wahrscheinlich auch die Dampfdichte der arsenigen Säure, wenn man sie bei möglichst hoher Temperatur bestimmt, um die Hälfte kleiner, also gleich 6.9, erweisen, als sie bislang gefunden worden ist.

Die arsenige Säure ist eine dreibasische Säure. Sie bildet mit den Alkalien in Wasser lösliche, mit den anderen Metalloxyden schwer lösliche oder unlösliche Salze, welche aber von Säuren, selbst von überschüssiger arseniger Säure, leicht gelöst werden. Dieselben sind im Allgemeinen wenig gut gekannt, zum Theil auch, in Folge der schwach sauren Eigenschaften der arsenigen Säure, wenig beständig. Das durch Sättigen der arsenigen Säure mit Ammoniakflüssigkeit entstehende Ammonsalz verliert durch Verdunsten der Lösung alles Ammoniak und lässt arsenige Säure zurück. — Vermischt man die wässrige Lösung derselben mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht keine Fällung von arsenigsaurem Silber, weil die Salpetersäure, welche bei Entstehung dieses Salzes frei wird, dasselbe in Lösung erhält. Auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak, welches die Salpetersäure neutralisirt, fällt das arsenigsaure Silber als eigelber Niederschlag zu Boden, im Ansehen dem phosphorsauren Silber sehr ähnlich. Auch wird es, wie dieses, von überschüssigem Ammoniak leicht gelöst, weshalb man mit dem Zutropfen von Ammoniakflüssigkeit vorsichtig sein muss.

Von der Phosphorsäure unterscheidet sich die arsenige Säure dadurch, dass ihre schwach angesäuerte Lösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen erzeugt, während Phosphorsäure davon nicht verändert wird.

Ausgezeichnet durch ihre prachtvoll grüne Farbe ist die Doppelverbindung von arsenigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kupferoxyd, das sogenannte Schweinfurter Grün, welches wegen seiner Giftigkeit (in Folge des Gehalts an arseniger Säure) nur eine beschränkte Anwendung findet, und dessen Verwendung zum Färben von Tapeten, Zeugen, Spielwaaren u. a. m. unstatthaft ist.

Keine chemische Verbindung hat seit alter Zeit so häufig zu Vergiftungen, sowohl zu Giftmorden, wie zu unabsichtlichen Tödtungen Gelegenheit gegeben, als die arsenige Säure, deren äusseres Ansehen, insbesondere ihre Aehnlichkeit mit gewöhnlichem Mehl, deren Geruchlosigkeit, wie auch ihr geringer Geschmack sie besonders gefährlich machen. Gaben von 0.12 g arseniger Säure, oft noch geringere Dosen reichen hin, Vergiftung mit tödtlichem Ausgange zu bewirken. Man ist daher, und mit Erfolg, bemüht gewesen, einerseits Substanzen zu finden,

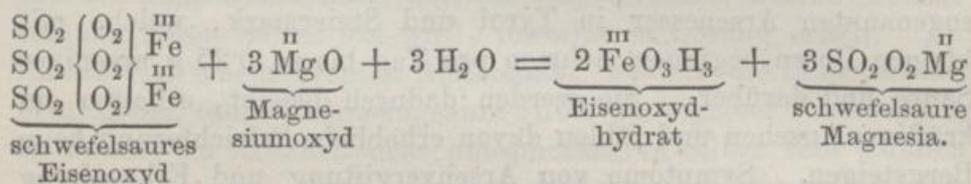
welche, nach Vergiftung mit arseniger Säure, innerlich genommen, als Gegengifte wirken, d. h. die giftigen Wirkungen desselben aufheben, anderseits ein passendes Verfahren anzuwenden, nach stattgehabten Vergiftungen die Anwesenheit der arsenigen Säure im Körper nachzuweisen.

Es ist bemerkenswerth, dass manche Thiere, z. B. Pferde, grosse Mengen arseniger Säure geniessen können, ohne zu erkranken. Im Gegentheil werden die Pferde darnach munterer, und bekommen glänzenderes Haar. Das Schaf soll bis zu 15 g davon ohne Nachtheil vertragen können. — Auch der Mensch kann sich allmählig an den Genuss von arseniger Säure gewöhnen. Die sogenannten Arsenesser in Tyrol und Steiermark, welche mit kleinen Dosen beginnen, nehmen pro Tag bis zu 0.25 g arseniger Säure und darüber. Sie werden dadurch beleibt, erhalten ein kräftiges Ansehen und fühlen davon erhebliche Erleichterung beim Bergsteigen. Symptome von Arsenvergiftung und Erkrankung stellen sich bei ihnen erst dann ein, wenn sie mit dem Genuss von arseniger Säure innehalten.

Nachdem man seit länger als 2000 Jahren bemüht gewesen ist, passende Mittel zu finden, welche durch innerlichem Gebrauch nach Genuss von arseniger Säure als Gegengift wirksam sind, gelang es im Jahre 1834 Bunsen, in dem Eisenoxydhydrat ein solches Gegengift zu entdecken, welches, rechtzeitig genommen, fast unfehlbar die Wirkungen der arsenigen Säure aufhebt. Diese Entdeckung wurde nicht zufällig gemacht, sondern ist das Ergebniss einfacher chemischer Erwägung. Bunsen fand bei seinen damaligen chemischen Untersuchungen über arsenige Säure, dass das arsenigsaure Eisenoxyd in Wasser ganz unlöslich ist; er folgerte aus der Erfahrung, dass im Wasser und in der Magenflüssigkeit unlösliche Verbindungen giftige Wirkungen nicht üben, dass Eisenoxydhydrat, in passender Form eingenommen, mit im Magen und den Eingeweiden anwesender arseniger Säure jenes unlösliche und darum nicht giftige arsenigsaure Eisenoxyd bilden werde, welches nachher mit den Fäces unschädlich abgeführt wird.

Seine Erwartung hat sich in glänzender Weise bestätigt, und seitdem ist Tausenden von Menschen damit das Leben erhalten worden. Nur frisch gefälltes Eisenoxydhydrat übt jene Wirkung. Solches, welches längere Zeit mit Wasser zum Brei angerührt,

gestanden hat, erfährt eine molekulare Veränderung, es wird dichter, und wirkt dann, wahrscheinlich weil es in Folge dessen der arsenigen Säure weniger Berührungspunkte darbietet, viel schwächer. Gegenwärtig geschieht die Darstellung des Eisenoxydhydrats in den Apotheken dadurch, dass man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, nachdem dasselbe durch Kochen mit Salpetersäure in schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt ist, mit gebrannter Magnesia (Magnesiumoxyd) verrührt; die Produkte sind: als rothbrauner Niederschlag sich ausscheidendes Eisenoxydhydrat, und in Lösung bleibende schwefelsaure Magnesia (Bittersalz).



Die Mischung wird löffelweise verabreicht. Das Eisenoxydhydrat bindet die im Magen vorhandene arsenige Säure, und das beigemengte Bittersalz bewirkt, als kräftiges Abführmittel, die baldige Entfernung aus dem Körper.

### Nachweisung der arsenigen Säure nach Arsenvergiftung.

Um nach Arsenvergiftungen die Anwesenheit kleiner Mengen arseniger Säure etwa in dem Erbrochenen, oder im Mageninhalt nachzuweisen, hat man zunächst mechanisch zu prüfen, ob sich darin weisse Körner der arsenigen Säure finden lassen. Sind solche vorhanden (da, wo die Magenschleimhaut geröthet ist, hat man sie vorzugsweise zu suchen), so liest man deren so viele wie möglich mit der Pincette zusammen, und unterwirft sie einer besonderen chemischen Prüfung.

Man bringt zu dem Zwecke ein oder ein paar Körnchen der zu prüfenden Substanz in die zugeschmolzene Spitze einer an

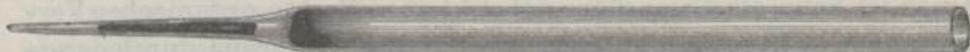
einem Ende ausgezogenen und verengten kleinen Glasröhre, lässt dann einen Splitter frisch ausgeglühter Holzkohle, welche in dem verengten Röhrchen gleichfalls Platz hat (Fig. 30), hinabgleiten,

Fig. 30.



so dass derselbe dicht über dem weissen Körnchen liegt, und erhitzt den Kohlensplitter mit einer Gasflamme zum schwachen Glühen, dann bringt man durch Neigen der Röhre auch die tiefste Stelle des ausgezogenen Röhrchens, wo das weisse Körnchen liegt, in die Flamme, und beobachtet den Erfolg. Ist die weisse Substanz arsenige Säure, so wird diese durch die Hitze der Flamme in Gas verwandelt. Dieses Gas in Berührung mit der glühenden Kohle, wird von derselben zersetzt (reducirt), und man sieht dann das reducirte Arsen an der kälteren Glaswand oberhalb des Kohlensplitters als schwarzen, meist metallglänzenden Anflug sich absetzen (Fig. 31). — Um sich zu vergewissern, dass dieser Metallspiegel

Fig. 31.



aus Arsen besteht, schneidet man nach dem Erkalten den untersten Theil der Spitze ab, lässt den Kohlensplitter herausfallen und erhitzt die Röhre in geneigter Stellung da, wo der Arsenspiegel sich abgelagert befindet. Das Arsen nimmt hierbei wieder Gaszustand an, und oxydirt sich mit dem Sauerstoff der, die geneigte oben und unten offene Röhre durchstreichenden heissen Luft zu weisser arseniger Säure, welche sich in dem höher liegenden kälteren Theile der Röhre als weisser krystallinischer Anflug absetzt. Zugleich ist an der oberen, weiteren Oeffnung der Glasröhre der knoblauchartige Geruch des verdampfenden Arsens deutlich zu bemerken.

Der weisse Anflug von arseniger Säure muss bei Berührung mit einem Tropfen Salzsäure sich darin lösen, und diese Lösung, sammt der Röhre in ein Probirglas mit Schwefelwasserstoffwasser gebracht, einen eigelben Niederschlag von Schwefelarsen geben.

Sind weisse Körnchen nicht zu entdecken, oder hat man solche ausgelesen, und hat man die bereits in innige Mischung oder in chemische Verbindung mit organischen Substanzen gegangene arsenige Säure zu entdecken, so sind letztere auf geeignete Weise zu zerstören (der Magen und sonstige Organe sind in kleine Stücke zu zerschneiden).

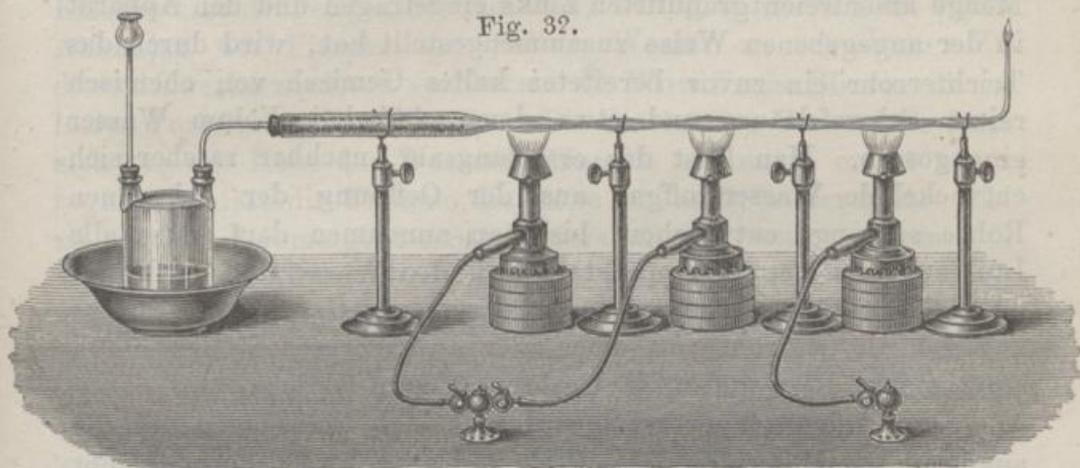
Dies geschieht am Besten dadurch, dass man die zu prüfende Masse in einer Porcellanschale mit chemisch reiner arsenfreier Salzsäure übergiesst, auf dem Wasserbade erwärmt, und von Zeit zu Zeit mit kleinen Mengen chlorsauren Kalis versetzt. Das aus diesem Salze und der Salzsäure entbundene Chlor zerstört die organischen Materien und oxydirt die arsenige Säure zu Arsensäure. Die Mischung darf nicht über freiem Feuer, wenigstens nicht zum Sieden erhitzt werden, weil mit den Wasser- und Salzsäuredämpfen zugleich auch Chlorarsen sich verflüchtigen, und für die Nachweisung verloren gehen würde.

Wenn zuletzt das eingetragene chlorsaure Kali völlig zerstört ist, was man leicht daran erkennt, dass bei Ueberschuss von Salzsäure die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, so wird dieselbe abfiltrirt, und werden die auf dem Filter bleibenden Reste organischer Substanzen mit wenig heissem Wasser ausgewaschen. Alles Arsen ist dann als Arsensäure nebst kleinen Resten organischer Verbindungen in der Lösung enthalten, und wird daraus durch lange anhaltendes Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsen ausgefällt. (Die Arsensäure wird nicht wie die arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff sofort gefällt, sondern erst nach einiger Zeit. Die erste Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Arsensäure besteht darin, dass er dieselbe unter Ausscheidung von Schwefel zu arseniger Säure reducirt. Der gelbe Niederschlag besteht daher aus einem Gemisch von Schwefel und Dreifach-Schwefelarsen.)

Man sammelt den durch fremde Substanzen meist dunkel gefärbten Niederschlag auf einem Filter, wäscht gut aus, breitet das noch feuchte Filter mit Inhalt auf der Innenseite eines Porcellanschälchens aus und trocknet. Man benetzt alsdann das trockene Filter mit arsenfreier concentrirter Schwefelsäure, erhitzt bis zur Verkohlung des Filters und der dem Schwefelarsen noch beigemischten organischen Substanzen, und fügt nach dem Erkalten noch einige Tropfen arsenfreier starker Salpetersäure oder

etwas Salpeter hinzu, um das Schwefelarsen völlig zu oxydiren. Die nach Vermischen mit Wasser klar filtrirte Lösung enthält nun alles ursprünglich vorhanden gewesene Arsen in Verbindung mit Sauerstoff als Arsensäure, deren sichere Nachweisung weiter zu geschehen hat, oder deren Abwesenheit zu beweisen ist. —

Fig. 32.



Das geschieht mittelst des Marsh'schen Apparates, in welchem vorhandene Arsensäure oder arsenige Säure in Arsenwasserstoff übergeführt werden, um aus diesem, bei Glühhitze so leicht zersetzbares Gas schwarzes Arsen abzuscheiden.

Diese, nach ihrem Entdecker Marsh benannte Vorrichtung besteht aus einer doppelt tubulirten Woulf'schen Flasche (Fig. 32), in deren einem Tubulus mittelst gut schliessenden Korkstopfens eine unten offene, bis auf den Boden hinabreichende Trichterröhre (zum Eingiessen von Flüssigkeiten bestimmt), und in deren anderen Tubulus auf gleiche Weise ein rechtwinklig gebogenes Stück Glasrohr eingesetzt ist, welches nur wenig tiefer, als der Kork selbst in die Flasche hineinreicht.

Das andere horizontale Ende dieses gebogenen Rohres mündet, mit einem Korkstopfen luftdicht eingefügt, in eine sogenannte Verbrennungsröhre von schwer schmelzbarem Glase, welche weiterhin durch Ausziehen an verschiedenen Stellen verengt worden ist, und am äussersten Ende in eine rechtwinklig gebogene, aufwärts zu richtende Spitze mit kleiner Oeffnung ausläuft. — In dem hinteren, weiteren Theile dieser Röhre sind Bäuschchen von Baumwolle oder

Glaswolle lose eingefügt, dazu bestimmt, das aus der Woulf'schen Flasche während der Gasentwicklung fortgerissene Wasser mechanisch zurückzuhalten. — Die Röhre ist durch untergestellte Stützen an mehreren Stellen getragen, damit sie beim nachherigen starken Erhitzen sich nicht zu stark biege.

Nachdem man in die Woulf'sche Flasche eine reichliche Menge arsenfreien granulirten Zinks eingetragen und den Apparat in der angegebenen Weise zusammengestellt hat, wird durch das Trichterrohr ein zuvor bereitetes kaltes Gemisch von chemisch reiner Schwefelsäure und etwa dem achtfachen Volum Wasser eingegossen. Man lässt das erst langsam, nachher rascher sich entwickelnde Wasserstoffgas aus der Oeffnung der gebogenen Röhre so lange entweichen, bis man annehmen darf, dass alle Luft aus dem ganzen Apparate durch den Wasserstoff verdrängt ist. Alsdann zündet man das ausströmende Gas an und bringt zugleich die Glasröhre an einer oder an mehreren Stellen durch einen starke Hitze gebenden Gasbrenner zum Glühen.

Durch diesen Vorversuch soll man sich überzeugen, ob die angewandten Materialien, das Zink und die Schwefelsäure, absolut arsenfrei sind. Ist dem Zink etwas Arsenzink beigemischt, oder enthält die Schwefelsäure Spuren von arseniger Säure, so entsteht in beiden Fällen durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs Arsenwasserstoff. Letzteres Gas wird, auch wenn es dem Wasserstoff in kleinster Menge beigemischt ist, beim Hindurchgehen durch die glühende Röhre in Wasserstoff und Arsen zerlegt, welches sich dicht hinter der heissen Stelle auf der kälteren Innenwand der Glasröhre als schwarzer, meist glänzender, sogenannter Arsenspiegel ablagert. Bleiben bei raschem Gasstrome kleine Mengen des Arsenwasserstoffs unzersetzt, so sind diese in der Flamme des ausströmenden Gases leicht dadurch nachzuweisen, dass man in dieselbe ein kaltes weisses Porcellanschälchen tief eintaucht. Nach wenigen Augenblicken zeigt sich bei Anwesenheit von Arsenwasserstoff die Stelle des Schälchens, welche in die Flamme eintauchte, mit einem schwarzen runden Arsenfleck bedeckt.

Wenn nach 10 Minuten lang fortgesetztem Erhitzen in der Glasröhre keine Spur eines Spiegels sich absetzt, und auch das in die Flamme gebrachte Porcellan schneeweiss bleibt, so darf man der gänzlichen Abwesenheit des Arsens im Zink, wie in der Schwefelsäure versichert sein.

Nunmehr wird jene auf Arsen zu prüfende, verdünnte schwefelsaure Lösung in kleinen Mengen nach und nach in das Trichterrohr der Woulf'schen Flasche eingegossen, während die Glasröhre an einer oder an mehreren Stellen ununterbrochen im Glühen erhalten wird, und das ausströmende Gas fortbrennt. Die Schnelligkeit des Gasstromes ist durch die Menge der in die Woulf'sche Flasche einzutragenden Säurelösung, nöthigen Falles auch durch Abkühlen der Flasche mit kaltem Wasser zu reguliren. Zu diesem Zwecke wird von vornherein die Woulf'sche Flasche in ein leeres Porcellanbecken gestellt. Die Stärke des Gasstromes lässt sich aus der Höhe der Wasserstoffflamme erkennen; er ist so zu reguliren, dass die Flamme die Höhe bis zu 3 cm erreicht. Bei zu raschem Strome geht Arsenwasserstoff unzersetzt verloren.

Von den Arsenspiegeln, welche man bei Vorhandensein von arseniger Säure in der Glasröhre, wie in der Porcellanschale erhält, ist stets eine möglichst grosse Zahl herzustellen, um durch weitere Versuche zu beweisen, dass sie wirklich aus Arsen bestehen, und um bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen einen Theil derselben mit den Acten bei Gericht zu deponiren. Die Röhre wird zu diesem Zwecke in so viele Stücke geschnitten, als Spiegel darin erzeugt sind.

Die Möglichkeit eines Irrthums ist um so grösser, als die Sauerstoffverbindungen des Antimons gleich denen des Arsens durch nascirenden Wasserstoff in Antimonwasserstoff übergehen, und weil dieses Gas ebenso wie das Arsenwasserstoffgas durch Glühhitze in Wasserstoff und Antimon zerlegt wird. Wenn eine auf arsenige Säure zu prüfende saure Flüssigkeit kein Arsen, aber eine Sauerstoffverbindung des Antimons enthält, so bekommt man bei Behandlung im Marsh'schen Apparate Antimonspiegel, welche das Auge von den Arsenspiegeln nicht zu unterscheiden vermag, und die nur durch chemische Mittel als solche erkannt werden können.

Wenn man erwägt, dass die Aerzte bei Krankheitssymptomen, welche auf Vergiftung schliessen lassen, dem Patienten, um das vermuthete Gift möglichst schnell aus dem Magen fortzuschaffen, Brechmittel verabreichen, und dass das beliebteste Brechmittel, der Brechweinstein, eine Antimonverbindung (weinsaures Antimonoxyd-Kali) ist, so begreift man leicht, dass bei chemischer Untersuchung des Mageninhalts auf die oben angegebene Weise mittelst

des Marsh'schen Apparates Antimonspiegel erhalten werden, welche man, ohne weitere Prüfung, versucht sein könnte, für Arsenpiegel zu halten.

Um sich zu vergewissern, dass die erhaltenen Spiegel aus Arsen und nicht aus Antimon bestehen, sind etwa folgende Versuche anzustellen:

1. Man senkt eins der Glasröhrenstücke mit Metallspiegel in eine frisch bereitete Lösung von unterchlorigsaurem Natron ein. Der Arsenspiegel kommt darin fast momentan zum Verschwinden, der Antimonspiegel hält sich mehr als 24 Stunden unverändert.

2. Man erhitzt die Stelle des Glasröhrenstückes, wo der Spiegel sich befindet, geneigt in der Gasflamme. Arsen wie Antimon oxydiren sich, ersteres zu weisser arseniger Säure, letzteres zu weissem Antimonoxyd, welche oberhalb der erhitzten Stelle sich auf der Innenwand der Röhre ablagern. Beide, die arsenige Säure wie das Antimonoxyd, verschwinden bei Berührung mit einem Tropfen warmer Salzsäure; aber durch nachheriges Eintauchen der diese Lösungen enthaltenden Röhren in Schwefelwasserstoffwasser entsteht, wenn der Spiegel Arsen war, ein eigelber Niederschlag von Schwefelarsen, wenn er aus Antimon bestand, ein orangefarbener Niederschlag von Schwefelantimon.

3. Der im Innern einer Porcellanschale aus der Flamme abgedehnte Spiegel wird mit, gelben Schwefel gelöstem, Schwefelammonium übergossen und gelinde erwärmt. Sowohl Arsen wie Antimon lösen sich (letzteres beträchtlich schneller) darin auf, ersteres als Schwefelarsen-Schwefelammonium, letzteres als Schwefelantimon-Schwefelammonium. Nach Verdampfen der Lösung zur Trockne bleibt im ersteren Falle gelbes Schwefelarsen, im letzteren orangefarbenes Schwefelantimon zurück. Letzteres wird bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure sofort gelöst, das gelbe Schwefelarsen dagegen bleibt ungelöst und unverändert.

Solche, auf Nachweisung von arseniger Säure gerichtete Untersuchungen sind an und für sich nicht schwierig auszuführen, aber sie erfordern wegen der Möglichkeit, Arsen mit den Ingredienzien in die Untersuchungsobjecte und in die Apparate zu bringen, und dann Arsen da zu finden, wo vielleicht solches nicht vorhanden war, sodann wegen der Leichtigkeit, Arsen und Antimon zu ver-

wechseln, und endlich wegen der Möglichkeit, das Vorhandensein kleiner Mengen von Arsen zu übersehen, in dem Maasse grosse Umsicht, Einsicht und Vorsicht, ausserdem reiche Erfahrung des Experimentators, dass, zumal bei der Verantwortlichkeit, welche dieser mit der Annahme solcher gerichtlich-chemischen Untersuchung übernimmt, da sein Ausspruch oft über Tod oder Leben des Angeschuldigten entscheidet, nur erfahrene und auf diesem Gebiete bewährte Chemiker von den Gerichtsbehörden damit betraut werden sollten. — In dieser Beziehung findet sich bei unseren Justiz- und Medicinalbehörden noch grosser Mangel an Verständniss. Sehr oft werden von diesen ganz Unfähige mit Ausführung gerichtlich-chemischer Untersuchungen betraut, deren Ergebnisse dann eben so leicht auf Unschuldige Verdacht wälzen, wie Schuldige strafflos ausgehen lassen.

Zu den mancherlei kleinen Beobachtungen und Erfahrungen, welche, neben den beschriebenen, bei den Untersuchungen auf arsenige Säure gekannt und berücksichtigt werden müssen, gehören noch folgende:

Verdünnte Schwefelsäure entwickelt mit reinem Zink, auch wenn die Flüssigkeit sich erhitzt, Wasserstoff ohne eine Spur von Schwefelwasserstoff. Aber concentrirte Schwefelsäure erzeugt, wenn man sie durch ein Trichterrohr zu, unter Wasser befindlichem, Zink fliessen lässt, nicht unbeträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, dadurch, dass sie davon zunächst zu schwefliger Säure reducirt wird, welche dann sofort weiter mit nascirendem Wasserstoff sich in Schwefelwasserstoff umwandelt. Befindet sich in der nämlichen Flüssigkeit arsenige Säure, so verwandelt sich diese mit dem Schwefelwasserstoff in gelbes Schwefelarsen, auf welches der nascirende Wasserstoff ohne Einfluss ist.

Wollte man in den Marsh'schen Apparat zu der Wasserstoff entwickelnden Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, etwa um die Gasentwicklung zu beschleunigen, concentrirte Schwefelsäure giessen und nachher die auf arsenige Säure zu prüfende Flüssigkeit eintragen, so würde man, auch bei Anwesenheit von arseniger Säure, wenig oder gar keinen Arsenwasserstoff resp. Arsenspiegel, sondern Schwefelarsen erhalten, welches sich der Wahrnehmung entzieht.

Aus dem nämlichen Grunde ist es geboten, das granulirte Zink, wenn es lange gelegen und matte Oberfläche hat, vor dem Einbringen in den Marsh'schen Apparat kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure zu digeriren und zu waschen. Die matte Schicht besteht nämlich nicht immer aus Zinkoxyd, sondern enthält oft auch Schwefelzink, welches im Marsh'schen Apparate die Bildung von Schwefelwasserstoff und dann weiter die von Schwefelarsen veranlassen würde.

Da schweflige Säure durch nascirenden Wasserstoff in sauren Lösungen zu Schwefelwasserstoff reducirt wird, so ist darauf Bedacht zu nehmen, dass die auf Arsen zu prüfende verdünnte Flüssigkeit vor dem Einbringen in den Marsh'schen Apparat durch Kochen vollständig von schwefliger Säure befreit sei. Die kleinste Menge schwefliger Säure würde, in Folge der Erzeugung von Schwefelarsen, zu einer Fehlerquelle werden.

Wenn die in den Marsh'schen Apparat gebrachte, auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit organische Materien gelöst oder suspendirt enthält, so geschieht es leicht, dass davon mit dem Wasserstoff sich verflüchtigt oder auch mechanisch fortgerissen wird, und dass dieselbe, wenn sie die glühenden Stellen der Glasröhre passirt, verkohlt. In Folge dessen wird hinter der erhitzten Stelle ein dem Arsenspiegel ähnlicher, oft glänzender Anflug erhalten, den man dem Aussehen nach mit Arsen verwechseln kann, der aber Nichts als Kohle ist. — Aus diesem Grunde ist für die völlige Beseitigung organischer Materien durch lange fortgesetztes Oxydiren mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, wie durch Behandeln des Schwefelwasserstoffniederschlags auf dem Filter mit concentrirter Schwefelsäure Sorge zu tragen.

In manchen Fällen kann die Behandlung der auf Arsen zu prüfenden organischen Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali umgangen und die Verkohlung der trocknen Substanz mit Schwefelsäure unmittelbar vorgenommen werden. Dies ist aber nur dann gestattet, wenn die zu untersuchende Substanz frei von Kochsalz und anderen Chlormetallen ist, weil bei Gegenwart von Chlormetallen durch Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure entwickelt wird, und diese mit vorhandener arseniger Säure Dreifach-Chlorarsen erzeugt, welches flüchtig ist und dadurch verloren gehen würde.

Da die Organe des menschlichen Körpers Kochsalz enthalten, so ist bei gerichtlich-chemischer Prüfung derselben auf Arsengehalt, die Verkohlung mit Schwefelsäure unthunlich.

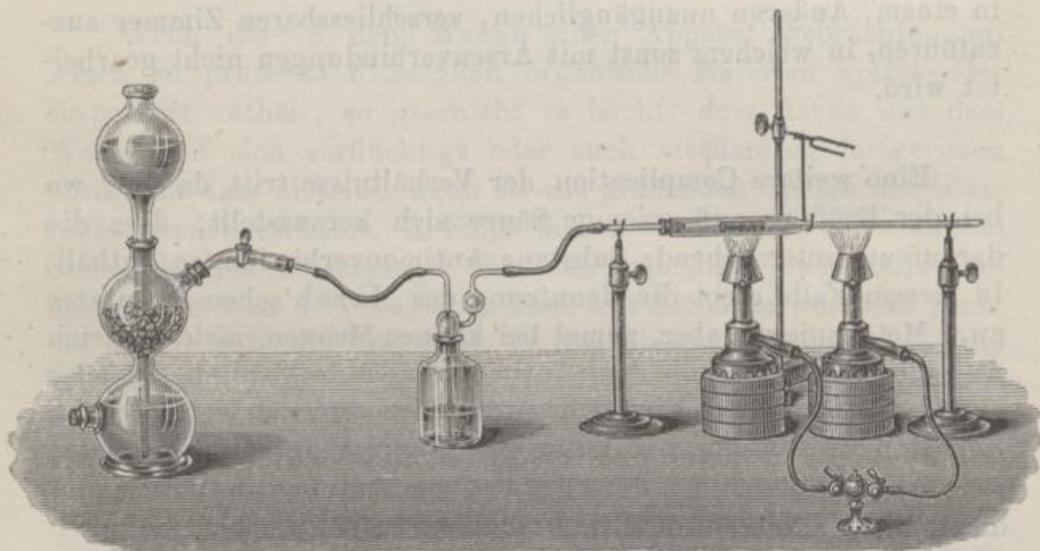
Von grösster Wichtigkeit und absolut nothwendig ist es, alle flüssigen und festen Materialien, welche bei jenen Untersuchungen überhaupt zur Verwendung kommen, d. i. Schwefelsäure, Zink, Salzsäure, chlorsaures Kali, Salpetersäure resp. Salpeter, ja auch das Wasser und Filtrirpapier zuvor auf etwaigen Arsengehalt zu prüfen, wozu wieder der Marsh'sche Apparat dient. — Ebenso, zumal da, wo der Verdacht eines Verbrechens vorliegt, und von dem Ergebniss der chemischen Untersuchung der Entscheid des richterlichen Urtheils abhängt, ist es geboten, ausschliesslich neue, zu anderen Zwecken noch nicht gebrauchte Instrumente und Apparate, wie Scheeren, Pincetten, Porcellanschalen, Glasgefässe etc. zu verwenden, und die Operationen in einem, Anderen unzugänglichen, verschliessbaren Zimmer auszuführen, in welchem sonst mit Arsenverbindungen nicht gearbeitet wird.

Eine weitere Complication der Verhältnisse tritt da ein, wo bei der Prüfung auf arsenige Säure sich herausstellt, dass die darauf zu untersuchende Substanz Antimonverbindungen enthält. In diesem Falle giebt die Benutzung des Marsh'schen Apparates zwar Metallspiegel, aber, zumal bei kleinen Mengen, nicht zugleich Aufschluss darüber, ob dem Antimon Arsen beigemischt ist oder nicht. Wenn nach Eintauchen der den Spiegel enthaltenden Röhre in die Lösung von unterchlorigsaurem Natron der Spiegel sichtlich sich nicht löst, derselbe also aus Antimon besteht, so ist damit nicht erwiesen, dass ihm nicht Arsen beigemengt sei.

Wir verdanken Fresenius eine sehr einfache und exacte Methode, Arsen neben dem Antimon, auch wo letzteres vorherrscht, unzweideutig nachzuweisen. Dieselbe stützt sich auf die Erfahrung, dass das Arsen in schwacher Glühhitze sich leicht verflüchtigt, das Antimon dagegen erst in sehr hoher Temperatur in Gaszustand übergeht, und dass die Schwefelverbindungen beider Elemente von Cyankalium durch Erhitzen unter Bildung von Schwefelcyankalium leicht reducirt werden. Das Verfahren ist Folgendes:

Die auf Arsen zu prüfenden, verdächtigen organischen Stoffe unterliegen derselben Behandlung, wie bei der Verarbeitung zur Verwendung im Marsh'schen Apparate, mit dem Unterschiede, dass zuletzt durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff, Arsen und Antimon in die Schwefelverbindungen übergeführt werden. Diese werden abfiltrirt, getrocknet und mit etwa dem Vierfachen einer Mischung von 1 Thl. Cyankalium und 3 Thln. wasserfreiem kohlsauren Natron in einer erwärmten Reibschale zusammengerieben. Dieses Gemenge wird rasch, um das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft möglichst zu vermeiden, in ein an beiden Enden offenes kurzes Stückchen Glasrohr gebracht und mit diesem in das hintere weitere Ende einer durch Ausziehen verengten, schwer schmelzbaren Glasröhre eingeführt. Diese Röhre ist, wie Fig. 33 zeigt, mit einem Kohlensäure-Entwicklungs-

Fig. 33.



Apparat verbunden, und wird aus diesem mit Kohlensäure gefüllt, welche erst eine Waschflasche mit Wasser und dann eine solche mit concentrirter Schwefelsäure passirt hat.

Wenn alle Luft aus dem ganzen Apparate ausgetrieben ist, wird der Gasstrom so regulirt, dass die Kohlensäure langsam hindurchgeht. Alsdann wird die Glasröhre an einer oder mehreren der verengten Stellen zum schwachen Glühen gebracht, und hiernach die Stelle des weiteren Röhrentheils, wo das

Röhrchen mit dem Gemisch von Schwefelarsen, Schwefelantimon, Cyankalium und kohlen-saurem Natron liegt, gleichfalls erhitzt. — Antimon und Arsen werden dadurch reducirt; ersteres bleibt in der Cyankaliummischung zurück, letzteres verflüchtigt sich, und setzt sich hinter der heissen Stelle der verengten Röhre als Spiegel ab, welcher nun alle Eigenschaften des Arsens zeigt. — Etwas Arsen wird immer von der Kohlensäure fortgerissen und giebt sich an dem zu einer Spitze ausgezogenen Ende der Glasröhre durch den intensiven Arsengeruch zu erkennen.

### Arsensäure.

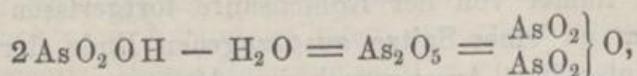
Zusammensetzung des Anhydrids:  $\text{As}_2\text{O}_5$ , — des Arsensäurehydrats:  $\text{AsO}_4\text{H}_3 = (\text{AsO})\text{O}_3\text{H}_3$ . —

Durch Verbrennen des Arsens im Sauerstoff entsteht immer nur arsenige Säure, nicht Arsensäure, weil letztere bei der Verbrennungstemperatur des Arsens nicht bestehen kann, sich in arsenige Säure und Sauerstoff zersetzt. Wir haben gelernt, dass aus gleichem Grunde (s. S. 180) auch der Schwefel zu schwefliger Säure, und nicht zu Schwefelsäure verbrennt. Sehr leicht lässt sich aber die arsenige Säure auf sogenanntem nassem Wege, durch Salpetersäure (s. S. 274) und manche andere, Sauerstoff leicht abgebende Stoffe höher oxydiren.

Beim Erhitzen der arsenigen Säure mit gewöhnlicher Salpetersäure entweichen reichliche Mengen rother Dämpfe von Untersalpetersäure und salpetriger Säure. Wird die zurückbleibende, stark saure Lösung zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure eingedampft und zuletzt zur Syrupconsistenz gebracht, so krystallisirt in der Kälte wasserhaltige Arsensäure von der Zusammensetzung  $2(\text{AsO O}_3\text{H}_3) + \text{H}_2\text{O}$  in rhombischen Tafeln aus. Diese Krystalle sind leicht zerfliesslich, verlieren bei  $100^\circ$  unter Schmelzen ihr Krystallwasser, und hinterlassen reines Arsensäurehydrat.

Die so gewonnene Arsensäure ist eine starke Säure und gleich der gewöhnlichen Phosphorsäure dreibasisch. Wie diese,

erfährt sie durch Erhitzen bis auf  $180^{\circ}$  eine Zersetzung in Wasser und vierbasische Diarsensäure (Pyroarsensäure). In noch höherer Temperatur, bei etwa  $200^{\circ}$ , geht dieselbe unter Freiwerden von Wasser in die einbasische Arsensäure  $(\text{AsO}_2)\text{OH}$  über, eine teigige, nach dem Erkalten weisse, perlmuttglänzende Masse. In schwacher Rothgluth entsteht Arsensäureanhydrid:



eine weisse, in Wasser schwer lösliche Masse, welche jedoch nach längerer Berührung mit Wasser sich in die normale dreibasische Arsensäure umwandelt. — Bei einer die Rothgluth übersteigenden Temperatur zerfällt die Arsensäure in arsenige Säure und Sauerstoff.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur, auf sogenanntem nassem Wege, erfährt die Arsensäure leicht eine Reduction zu arseniger Säure, so durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür u. a. Nascirender Wasserstoff, in sauren Flüssigkeiten, reducirt die Arsensäure eben so wie die arsenige Säure zu Arsenwasserstoff.

In Folge der Leichtigkeit, womit die Arsensäure Sauerstoff ausgiebt, hat sie in der Technik Verwendung gefunden, hauptsächlich zur Oxydation des käuflichen Anilins und zur Ueberführung desselben in das, Fuchsin genannte, schöne Anilinroth.

Die dreibasische Arsensäure liefert, wie die Phosphorsäure, drei Reihen von Salzen, neutrale, einfach saure und zweifach saure Salze. Die ersten beiden sind meist in Wasser unlöslich oder schwer löslich. Das neutrale arsensaure Silber:  $\text{AsO}_3\text{Ag}_3$ , fällt durch Vermischen des löslichen Natronsalzes mit salpetersaurem Silber als rothbrauner, in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag aus, und unterscheidet sich durch seine Farbe deutlich von dem gelben arsenigsauren Silber. — Das dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron entsprechende arsensaure Natron von der Zusammensetzung:  $\text{AsO} \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{O} \end{array} \text{Na}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$  setzt sich wie jenes durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen schönen Krystallen ab.

Wie die Phosphorsäure wird auch die Arsensäure durch molybdänsaures Ammon in salpetersaurer Lösung mit gelber Farbe gefällt. — Eben so unlöslich in Wasser und in Ammonsalzen, wie das phosphorsaure Magnesia-Ammon (s. S. 253), ist auch das auf gleiche Weise erzeugte arsensaure Magnesia-

Ammon:  $\text{AsO} \begin{matrix} \text{O}_2 \text{Mg} \\ \text{O} \text{H}_4 \text{N} \end{matrix}$ , dessen wir uns deshalb zur quantitativen

Bestimmung der Arsensäure vorzugsweise bedienen.

Die Arsensäure wird, wie die arsenige Säure, aus saurer wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelarsen gefällt. Doch entsteht diese Fällung nicht wie bei der arsenigen Säure sogleich, sondern erst nach längerer Zeit, und besteht dann nicht aus Fünffach-Schwefelarsen, sondern aus einem Gemisch von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel. Durch Erwärmen der wässrigen Lösung wird die Fällung, beziehungsweise die derselben voraufgehende Reduction der Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff zu arseniger Säure beschleunigt.

Die Arsensäure ist giftig, aber, trotz ihrer grösseren Löslichkeit in Wasser, weit weniger, als die arsenige Säure.

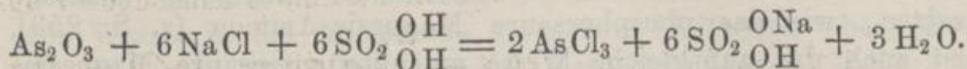
## Verbindungen des Arsens mit den Haloiden.

Gleich dem Phosphor geht das Arsen mit den Haloiden direct Verbindungen ein. Von diesen sind aber nur solche bekannt, in welchen das dreiwertige Arsen fungirt. Fünffach-Chlor-, Brom- oder Jodarsen sind noch nicht dargestellt worden.

**Dreifach-Chlorarsen:**  $\text{AsCl}_3$ . — Es ist eine farblose, flüchtige, bei  $130^\circ$  siedende, ölige Flüssigkeit von 2.2 specif. Gewicht, zersetzt sich leicht mit Wasser in Salzsäure und arsenige Säure, und ist deshalb sehr giftig. Seine Dampfdichte beträgt 6.3.

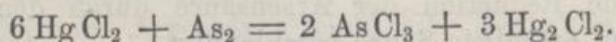
Das Dreifach-Chlorarsen entsteht durch Verbrennen von Arsen in trockenem Chlorgas, ferner durch Erhitzen eines innigen

trockenen Gemisches äquivalenter Mengen von arseniger Säure und Chlornatrium mit überschüssiger Schwefelsäure, in einer mit Vorlage verbundenen tubulirten Retorte:



Das gebildete Dreifach-Chlorarsen destillirt über, und saures schwefelsaures Natron bleibt in der Retorte. Das gleichzeitig entstehende Wasser bleibt ebenfalls, in chemischer Verbindung mit der überschüssigen Schwefelsäure, zurück.

Die einfachste und zweckmässigste Darstellungsmethode besteht darin, dass man fein gepulvertes Arsen (1 Thl.) mit Quecksilberchlorid (10 $\frac{1}{2}$  Thle.) trocken innig mischt, und in einer Retorte destillirt. Das Quecksilberchlorid giebt dabei die Hälfte seines Chlors an das Arsen ab und wird zu Quecksilberchlorür reducirt:



Das Destillat wird durch Rectification gereinigt; es besitzt häufig eine violette Farbe.

**Dreifach-Bromarsen:**  $\text{AsBr}_3$ . — Diese Verbindung entsteht gleichfalls durch unmittelbare Vereinigung ihrer Bestandtheile, am Besten auf die Weise, dass man Brom in ganz entwässertem Schwefelkohlenstoff löst und in diese Lösung fein gepulvertes Arsen einträgt. Bei langsamer Verdunstung der vom überschüssigen Arsen abgegossenen klaren Lösung in einem trockenen Luftstrome krystallisirt das Dreifach-Bromarsen aus. Es ist an der Luft zerfliesslich, und wird durch Wasser in arsenige Säure und Bromwasserstoff zersetzt.

**Dreifach-Jodarsen:**  $\text{AsJ}_3$ . — Wird auf ähnliche Weise wie das Dreifach-Bromarsen durch Zusammenbringen von Jod und Arsen in Schwefelkohlenstoff gewonnen, krystallisirt durch Verdunsten des Lösungsmittels in glänzenden rothen Tafeln. Die Verbindung ist in Alkohol löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren. Auch von kaltem Wasser wird sie gelöst, ohne sonst verändert zu werden; durch Erwärmen damit entsteht arsenige Säure und Jodwasserstoff. — Das Jodarsen findet Anwendung in der Medicin als Arzneimittel gegen Krebs.

**Arsenfluorid:**  $\text{AsF}_3$ . — Geht durch Erhitzen gleicher Theile fein gepulverten Flusspaths und arseniger Säure mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure als farblose, bei  $63^\circ$  siedende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit über. Es ist in Wasser löslich, zersetzt sich aber damit bald in arsenige Säure und Fluorwasserstoffsäure.

### Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Wir kennen drei Verbindungen des Arsens mit Schwefel, das Zweifach-Schwefelarsen:  $\text{As}_2\text{S}_2$ , Dreifach-Schwefelarsen:  $\text{As}_2\text{S}_3$  und Fünffach-Schwefelarsen:  $\text{As}_2\text{S}_5$ , von denen die beiden ersten auch im Mineralreich vorkommen.

**Zweifach-Schwefelarsen:**  $\text{As}_2\text{S}_2$ . — Diese Schwefelverbindung findet sich im Mineralreich schön krystallisirt in monoklinen Prismen von rubinrother Farbe, und führt als Mineral den Namen: Realgar, auch Sandarach; sie lässt sich künstlich darstellen durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile in den äquivalenten Gewichtsverhältnissen, auch durch Erhitzen von arseniger Säure mit hinreichend Schwefel, wobei schweflige Säure entweicht. — Sie ist in Wasser unlöslich, wird von Schwefelalkalien, jedoch nicht unverändert, gelöst.

Die im Handel unter dem Namen Realgar, rothes Arsen-glas, Rubinschwefel u. a. m. vorkommende rothe glasige Masse, welche in der Malerei Verwendung findet, ist nicht reines Zweifach-Schwefelarsen. Durch Destillation einer Mischung von Arsenkies ( $\text{FeSAs}$ ) und Eisenkies ( $\text{FeS}_2$ ) gewonnen, enthält die Verbindung Dreifach-Schwefelarsen oder arsenige Säure, oder auch Arsen beigemengt. — Sie findet in der Feuerwerkerei Verwendung zur Erzeugung des sogenannten Weissfeuers. Das Gemenge von 24 Thln. Salpeter, 7 Thln. Schwefel und 2 Thln. rothem Arsen-glas brennt nach dem Entzünden mit blendend weisser Farbe ab.

Eine dem Zweifach-Schwefelarsen entsprechende Sauerstoffverbindung des Arsens von der Zusammensetzung  $\text{AsO}$  oder  $\text{As}_2\text{O}_2$  ist noch nicht dargestellt worden.

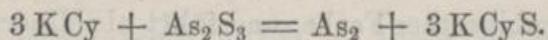
**Dreifach-Schwefelarsen:**  $\text{As}_2\text{S}_3$ . — Kommt in der Natur in gelben rhombischen Prismen krystallisirt vor, und führt als Mineral die Namen: Auripigment, Operment, Rauschgelb.

Es lässt sich auch künstlich herstellen durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in den erforderlichen Gewichtsverhältnissen, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine mit Salzsäure versetzte wässrige Lösung von arseniger Säure. Im letzten Falle gewinnt man das Dreifach-Schwefelarsen nach dem Trocknen als citrongelbes Pulver.

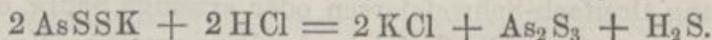
Es schmilzt durch Erhitzen zu einem rubinrothen Liquidum, welches beim Erkalten zu einem halb durchsichtigen rubinrothen Glase erstarrt; es ist durchsichtiger und giebt ein helleres Pulver, als das Zweifach-Schwefelarsen.

In Wasser und Salzsäure unlöslich, wird es von Salpetersäure zu Schwefelsäure und Arsensäure oxydirt, auch von heisser Schwefelsäure unter Entbindung von schwefliger Säure gelöst.

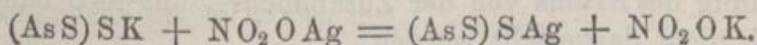
Mit Cyankalinm innig gemischt und in einem Röhrchen erhitzt, wird es zu Arsen reducirt, welches sublimirt unter Bildung von Schwefelcyankalium:



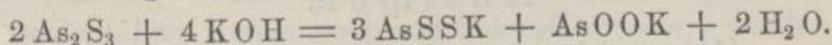
Das Dreifach-Schwefelarsen ist eine Sulfosäure und bildet mit den Sulfobasen Sulfosalze. Die Mehrzahl derselben ist wie das Dreifach-Schwefelarsen in Wasser unlöslich, löslich sind seine Schwefelalkali-Salze, d. h. seine Verbindungen mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium, auch Schwefelammonium. Es wird schon in der Kälte von den wässrigen Lösungen dieser Sulfobasen gelöst, aus diesen Lösungen aber durch verdünnte Säure vollständig wieder gefällt. Das Kaliumsalz: Dreifach-Schwefelarsen-Schwefelkalium (kürzer Dreifach-Schwefelarsen-Kalium) hat die Zusammensetzung:  $(\text{AsS})\text{SK}$ . Die Zerlegung dieses Salzes durch verdünnte Säuren geschieht im Sinne in folgender Gleichung:



Durch Vermischen der wässrigen Lösung von Dreifach-Schwefelarsen-Kalium mit der Lösung von neutralem salpetersaurem Silber, -Kupfer, -Bleioxyd u. a. gewinnt man Dreifach-Schwefelarsen-Silber, -Kupfer, -Blei meist als gefärbte Niederschläge:

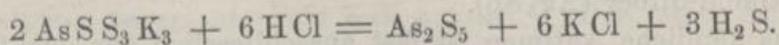
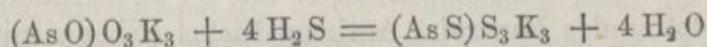


Auch von kaustischen, selbst kohlen-sauren Alkalien und von Ammoniakflüssigkeit wird Dreifach-Schwefelarsen gelöst. Die Lösung, z. B. in Kalilauge, enthält neben Dreifach-Schwefelarsen-Kalium arsenigsaures Kali:



**Fünffach-Schwefelarsen:**  $\text{As}_2\text{S}_5$ , ist ein gelbes Pulver, im Ansehen dem Dreifach-Schwefelarsen sehr ähnlich, kommt nicht in der Natur vor. Die Vermuthung, dass man Fünffach-Schwefelarsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine angesäuerte wässrige Lösung von Arsensäure eben so erhalten werde, wie Dreifach-Schwefelarsen bei gleicher Behandlung der arsenigen Säure, hat durch das Experiment nicht Bestätigung gefunden. Man kann in die angesäuerte Lösung der Arsensäure lange Schwefelwasserstoff leiten, ohne überhaupt eine Fällung oder Trübung zu erhalten. Erst nach und nach fällt gelbes Schwefelarsen aus. Das ist aber nicht Fünffach-Schwefelarsen, sondern ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen mit Schwefel, welchen letzteren man aus dem Niederschlage, nach dem Trocknen, mit Schwefelkohlenstoff ausziehen kann. Die Fällung dieses Gemisches aus der wässrigen Arsensäure durch Schwefelwasserstoff lässt sich durch Erhitzen der Flüssigkeit beschleunigen.

Man gewinnt Fünffach-Schwefelarsen am Besten durch Sättigen einer wässrigen Lösung von arsensaurem Kali mit Schwefelwasserstoff und Zersetzen des gebildeten Fünffach-Schwefelarsen-Kaliums mit Salzsäure:



Das Fünffach-Schwefelarsen ist eine dreibasische Sulfosäure, und verhält sich dem Dreifach-Schwefelarsen ganz ähnlich.