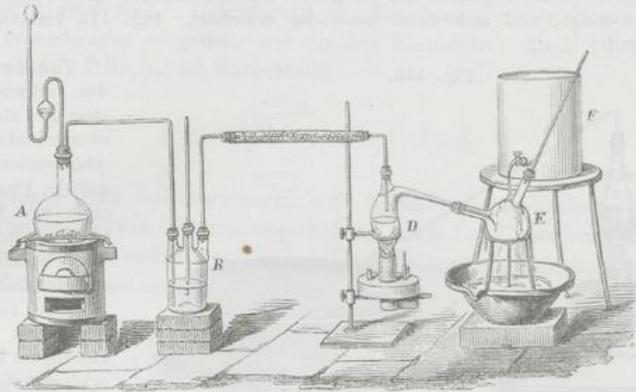


Auf den Boden der tubulirten Retorte *D* bringt man etwas Sand, so dass er ganz davon bedeckt ist, legt darauf ein paar Stückchen Phosphor, und stellt hierauf den Apparat zusammen. Im Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, lei-

Fig. 118.



tet dasselbe in die Flasche *B*, welche Wasser enthält, hierauf durch eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre, und von da durch den Tubulus der Retorte bis nahe an die Oberfläche des Phosphors. Die Retorte ist mit der Vorlage *E* verbunden, welche während des Versuchs durch aus dem Ständer *F* abfließendes kaltes Wasser abgekühlt wird. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man während des Einleitens von Chlorgas die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, und das Phosphorchlorür destillirt in die Vorlage *E* über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist. Das Phosphorchlorid stellt man mittelst desselben Apparates dar; indem man in die tubulirte Retorte Phosphorchlorür bringt, und in dasselbe Chlor einleitet, verwandelt es sich in Phosphorchlorid.

A r s e n.

Symb. As. Aeq. 75. Specif. Gewicht 5,63.

Eigen-
schaften.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vollkommenen Metallglanz, und ein blätterig krystallinisches Gefüge; wohlausgebildete Krystalle zeigen sich, gewöhnlich spitze Rhomboëder, dem hexagonalen Systeme angehörig. Das Arsen ist ein spröder Körper, es zerspringt unter dem Hammerschlage, und lässt sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen, und verdichtet sich beim Erkalten in Krystallen. Wird der Versuch im Kleinen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so setzt sich das sublimirende Arsen in der Glasröhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Anflug, als sogenannter Arsenspiegel ab. Der Dampf des Arsens besitzt einen sehr unangenehmen, knoblauchartigen Geruch.

Das Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, indem es dabei seinen Metallglanz verliert, und eine matte schwarzgraue Oberfläche zeigt. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron erhält es seinen spiegelnden Glanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu arseniger Säure. Im Chlorgase entzündet es sich im feinvertheilten Zustande ebenfalls, und verbrennt zu Chlorarsen.

In Wasser ist das Arsen unlöslich; bei Gegenwart von Wasser aber der Luft dargeboten, oxydirt es sich allmählich zu arseniger Säure, die sich im Wasser auflöst. Hierauf beruht die Anwendung des Arsens als Fliegengift, und seine Bezeichnung als Fliegenstein.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Arsen wenig angegriffen, dagegen von Salpetersäure in der Wärme leicht aufgelöst; es bildet sich dabei arsenige oder Arsensäure; auch von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure zu arseniger Säure oxydirt.

Das Arsen sowie alle seine Verbindungen sind heftige Gifte. Das freie Arsen wohl vorzugsweise deshalb, weil es meist, so wie es in den Handel kommt, schon zum Theil oxydirt ist, und weil es auch innerhalb des Organismus sich unter Umständen in lösliche Arsenverbindungen verwandeln kann.

Das in den Handel kommende Arsen führt folgende Bezeichnungen: Arsenik, Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, Fliegengift, Fliegenstein, Cobaltum.

Es ist wichtig, diess zu wissen, da wegen dieser usuellen Namen unter Umständen Verwechslungen mit Kobalt und seinen Verbindungen möglich sind.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur wohl gediegen, aber viel häufiger in Verbindung mit anderen Elementen: Sauerstoff, Schwefel und namentlich Metallen. Kleinere Mengen von Arsen finden sich als Beimengung in manchen Antimonerzen, Zink- und Zinnerzen, Eisenerzen, namentlich Schwefelkiesen, in Braunkohle und Steinkohle, im bituminösen Schiefer und Kalkstein und auch wohl im Schwefel und Phosphor; auf diese Weise werden aus solchen Materialien bereitete Präparate arsenhaltig. Auch in den eisenhaltigen Mineralquellen finden sich nicht selten Spuren von Arsen. Es ist endlich nöthig zu wissen, dass gewisse technisch angewandte Metallegirungen Arsen enthalten, so das Spiegelmetall und die Bleischrote, welche immer etwas Arsen enthalten. Auch das Messing ist meist arsenhaltig.

Gewinnung. Das Arsen wird im Grossen durch Sublimation aus dem Arsenikkies: einem Arsen, Schwefel und Eisen enthaltenden Minerale, von den Mineralogen und Bergleuten Mispickel genannt, gewonnen. Der Arsenikkies: FeAs, FeS_2 , zerfällt dabei in sublimirendes Arsen und Einfach-Schwefeleisen: $\text{FeAs, FeS}_2 = \text{As} + 2\text{FeS}$. Im Klei-

Das Arsen und seine Verbindungen sind heftige Gifte.

Vorkommen.

Gewinnung.

nen erhält man das Arsen durch Sublimation eines innigen Gemenges von arseniger Säure und Kohle.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Gewisse Verbindungen des Arsens waren schon in alten Zeiten bekannt. Das Element aber wurde erst 1694 von Schröder und 1733 von Brandt aus arseniger Säure dargestellt.

Das Arsen wird in der Feuerwerkerei, in der Schrotfabrikation, und als Fliegengift angewendet.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Von einigen Chemikern wird ein Arsensuboxyd angenommen, welches den schwärzlichen Ueberzug des Arsens, wenn dasselbe der Luft ausgesetzt gewesen, bilden würde.

Genauer gekannt sind aber nur nachstehende Oxyde des Arsens, welche beide wohl charakterisirte Säuren darstellen, nämlich:

	Arsen	Sauerstoff
$\text{AsO}_3 = \text{Arsenige Säure}$	75	: 24
$\text{AsO}_5 = \text{Arsensäure}$	75	: 40

Diese beiden Säuren sind der phosphorigen und der Phosphorsäure proportional zusammengesetzt. Da nun auch ihre Salze mit den phosphorigsauren und phosphorsauren Salzen isomorph sind, und das Arsen auch in seinen anderen Verbindungen, namentlich auch in den Volumverhältnissen derselben auffallende Analogien mit dem Phosphor zeigt, so wird es trotz seiner sonstigen mit denen der Metalle übereinkommenden Eigenschaften von den meisten Chemikern bei den Metalloiden abgehandelt, und zu diesen gezählt.

Arsenige Säure.

Syn. Weisser Arsenik, Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl, Hüttenrauch, Rattengift.

Formel AsO_3 . Aeq. 99. Proc. Zusammensetzung: Arsen 75,75; Sauerstoff 24,25.
Specif. Gew. der krystallisirten 3,69, der amorphen 3,7 bis 3,8.

Eigenschaften.

Die arsenige Säure krystallisirt gewöhnlich in durchsichtigen glänzenden Octaëdern des tesseralen Systems, unter gewissen Bedingungen aber auch in Formen des rhombischen Systems, sie ist demnach dimorph. Im feingepulverten Zustande stellt sie ein schweres weisses, geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen, geruchlosen Dampf, der sich an kältere Körper als Sublimat ansetzt. Erhitzt man ein Körnchen arseniger Säure in einem an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhrchen über der Lampe, so bildet sich im weiteren Theile des

Röhrchens, Fig. 119, ein Sublimat von kleinen glänzenden Kryställchen von arseniger Säure.

Fig. 119.



Die arsenige Säure bietet auch ein Beispiel der Allotropie dar, denn erhitzt man sie längere Zeit bis nahe zu ihrer Verflüchtigungstemperatur, so wird sie amorph, und schmilzt dann zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, hat also dadurch wesentlich andere physikalische Charaktere erlangt. Diese glasige oder amorphe arsenige Säure ist nämlich amorph, schmelzbar, und hat ein etwas höheres spezifisches Gewicht, wie die krystallisirte arsenige Säure. Die glasige arsenige Säure erleidet an der Luft eine bemerkenswerthe Veränderung, sie wird allmählich undurchsichtig, weiss, porzellanartig, und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit, es findet demnach von selbst der Uebergang von der amorphen in die krystallisirte Modification statt; er wird übrigens auch durch verschiedene Umstände veranlasst.

Die arsenige Säure ist nur schwierig in Wasser löslich, und die kaltgesättigte Lösung derselben enthält nicht mehr wie $\frac{1}{20}$ ihres Gewichtes arsenige Säure. Die Löslichkeit der beiden allotropischen Modificationen der arsenigen Säure: der glasartigen und krystallisirten, zeigt aber einen bedeutenden Unterschied; die glasartige arsenige Säure löst sich nämlich schneller und in grösserer Menge in Wasser auf, wie die krystallisirte. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser ist die arsenige Säure leichter löslich wie in reinem. Die glasartige Säure, in Salzsäure kochend gelöst, scheidet sich beim Erkalten in der krystallisirten Modification ab, und es ist dabei im Dunkeln lebhaft Lichtentwicklung zu beobachten. In Alkalien löst sich die arsenige Säure als Salz mit Leichtigkeit auf.

Die wässrige Auflösung der arsenigen Säure zeigt nur schwach saure Reaction.

Die arsenige Säure ist eines der heftigsten, und zugleich zum Giftmorde am häufigsten angewandten Gifte.

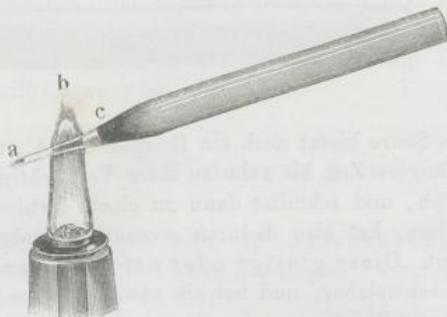
Die arsenige Säure ist eines der heftigsten Gifte.

Beim Erhitzen mit Kohle wird die arsenige Säure leicht zu Arsen reducirt, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung des Arsens, aber auch ein sehr empfindliches Verfahren zur Erkennung der arsenigen Säure.

Bringt man nämlich in die Spitze des ausgezogenen Glasröhrchens, Fig. 120 (a. f. S.), ein oder ein paar kleine Körnchen arseniger Säure, *a*, schiebt darüber ein Kohlensplitterchen, *b*, und erhitzt erst dieses zum Glühen, dann die arsenige Säure, so bildet sich, indem der Dampf der arsenigen Säure beim Durchgang durch die glühende Kohle reducirt wird, ein Spiegel von Arsen bei *c*.

Auch beim Bestreuen von glühender Kohle mit arseniger Säure wird letztere reducirt, wobei sich der knoblauchähnliche Geruch des Arsens

Fig 120.



entwickelt. Die arsenige Säure wird ferner durch Wasserstoff, durch Kupfer und andere reducirende Agentien reducirt.

Bringt man in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arseniger Säure blanken Kupferdraht, so bildet sich auf dem Kupfer auch bei grosser Verdünnung ein grauer Ueberzug von Arsen.

Die arsenige Säure ist eine wohl charakterisirte Säure und bildet mit den Basen die arsenigsauren Salze.

Vorkommen.

Die arsenige Säure findet sich, obgleich selten, in Mineralreiche als Arsenikblüthe.

Darstellung.

Die arsenige Säure bildet sich beim Verbrennen des Arsens in der Luft und im Sauerstoffgase, sowie bei der Oxydation desselben durch mässig concentrirte Salpetersäure. Sie wird aber im Grossen auf den sogenannten Arsenikhütten durch Rösten arsenikhaltiger Erze: der Arsenikkiese, und arsenikhaltiger Kobalt- und Nickelerze gewonnen. Der Dampf der sich bei dem Röstprocess bildenden arsenigen Säure wird in eigenen gemauerten Canälen: den sogenannten Giftfängen, verdichtet, und die so gewonnene arsenige Säure (Giftmehl) durch Sublimation für sich gereinigt.

Die arsenige Säure findet eine sehr mannigfaltige Anwendung, was wegen ihrer ausserordentlich giftigen Eigenschaften wohl zu beachten ist. Sie dient zur Bereitung gewisser Farben, z. B. des Schweinfurter Grüns, sie wird ferner in der Kattundruckerei, in der Glasfabrikation, in der Medicin als Heilmittel, als Gift gegen schädliche Thiere, endlich als Conservationsmittel für zoologische Präparate, ausgestopfte Thiere und dergleichen angewendet.

Bei Vergiftungen mit arseniger Säure sind Eisenoxydhydrat und Bittererde die besten Gegengifte.

Arsensäure.

Syn. Arseniksäure.

Formel AsO_5 . Aeq. 115. Proc. Zusammensetzung: Arsen 65,22; Sauerstoff 34,78.
Spec. Gew. 3,73.

Die Arsensäure stellt eine weisse, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse dar, die geschmolzen ein glasähnliches Ansehen zeigt, und noch stärker erhitzt, in Sauerstoffgas und arsenige Säure zerfällt. Die Arsensäure ist in Wasser nur allmählich aber in grosser Menge löslich. Die wässrige Lösung reagirt und schmeckt sauer, und setzt beim Verdunsten grosse farblose Krystalle eines Hydrates ab, welches in Wasser sehr leicht löslich ist.

Ihre Auflösungen werden durch schweflige Säure zu arseniger Säure reducirt.

Die Arsensäure ist ebenfalls ein heftiges Gift, doch scheint die arsenige Säure noch energischer zu wirken. Sie ist eine starke Säure, und dreibasisch, d. h. 1 Aequivalent derselben sättigt in den neutralen Salzen 3 Aequivalente Basis; sie ist auch in ihren Verbindungen isomorph mit der Phosphorsäure.

Freie Arsensäure findet sich in der Natur nicht, wohl aber kommen arsensaure Salze vor, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Man erhält die Arsensäure durch Erhitzen von arseniger Säure mit concentrirter Salpetersäure, oder Königswasser und Verdunsten der Lösung.

Arsen und Wasserstoff.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es ebenso viele Verbindungen des Wasserstoffs mit Arsen giebt, als Phosphorwasserstoffe bekannt sind; es sind aber bisher nur zwei dargestellt, von denen die eine fest und die andere gasförmig ist. Letztere ist allein für uns wichtig.

Arsenwasserstoffgas.

Formel AsH_3 . Aeq. 78. Proc. Zusammensetzung: Arsen 95,69; Wasserstoff 4,31.
Specif. Gew. 2,69 (atmosph. Luft = 1).

Farbloses, coërcibles, sehr unangenehm knoblauchartig riechendes und ausserordentlich giftiges Gas von 2,69 specif. Gew. Bei -30°C . und unter starkem Druck zu einer Flüssigkeit verdichtbar.

Das Arsenwasserstoffgas ist in Wasser wenig löslich. Einige Zeit lang über Wasser abgesperrt, zersetzt es sich vollständig, und an der Wand des Gefässes scheidet sich fester Arsenwasserstoff ab.

Der Arsenwasserstoff ist ein sehr leicht entzündliches Gas, und verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und zu arseniger Säure.

Hält man in die Flamme des aus einer engen Röhre ausströmenden Gases einen kalten Körper, z. B. eine Porzellanplatte, so schlägt sich darauf Arsen nieder, indem die Temperatur der Flamme dadurch unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt wird.

Auch durch die Wärme wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt; leitet man es durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich vor der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von Arsen: ein sogenannter Arsenspiegel ab.

Von Chlorgas wird das Arsenwasserstoffgas augenblicklich zersetzt, und in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, scheidet es daraus metallisches Silber ab, indem sich der Wasserstoff zu Wasser, das Arsen zu arseniger Säure oxydirt.

Man erhält das Arsenwasserstoffgas rein durch Behandlung einer Legirung von Zinn oder Zink und Arsen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es bildet sich aber stets, wenn Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, welche arsenige Säure, Arsensäure, oder überhaupt eine Sauerstoffverbindung des Arsens aufgelöst enthält, überall da, wo Zink und Wasser bei Gegenwart einer Sauerstoffverbindung des Arsens mit verdünnter Schwefelsäure zusammenkommen. Es versteht sich übrigens von selbst, dass in diesem Falle das Arsenwasserstoffgas mit überschüssigem Wasserstoffgase gemengt erhalten wird.

Auf dieser Bildungsweise des Arsenwasserstoffgases, sowie darauf, dass dieses Gas beim Glühen Arsen in einer Röhre abscheidet, und seine Flamme auf Porzellan Flecken von Arsen absetzt, fusst die empfindlichste Methode zum Nachweise des Arsens, und einer der wichtigsten Apparate der gerichtlichen Chemie: der Marsh'sche Apparat. Die zweckmässigste Construction dieses Apparates ist die in Fig. 121 abgebildete.

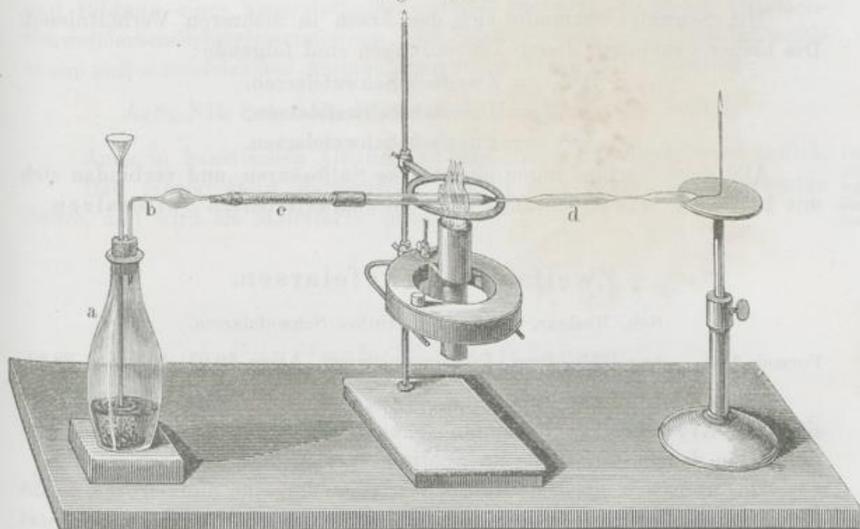
a ist ein Kolben, in welchem sich Zink und Wasser befindet, *bc* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an verschiedenen Stellen verjüngte Glasröhre, die sogenannte Reductionsröhre, die in eine feine offene aufrecht stehende Spitze mündet.

Giesst man durch die Trichterröhre in den Kolben reine Schwefelsäure, so beginnt sogleich die Entwicklung von Wasserstoffgas; ist diese einige Minuten mässig im Gange, und man bringt durch dieselbe Trichterröhre eine Lösung von arseniger Säure, Arsensäure, eines Salzes dieser beiden Säuren, oder überhaupt eine Flüssigkeit, welche nur eine Spur einer Arsensauerstoffverbindung enthält, in den Kolben, so beginnt die Bildung von Arsenwasserstoffgas alsbald; zündet man nun das aus der Spitze ausströmende Gas an, so brennt es mit bläulich weisser Flamme, aus der sich weisse Nebel (von arseniger Säure) erheben. Hält man in die Flamme trockene Porzellanplatten, eine Porzellanschale oder dergl., so schlagen sich darauf braunschwarze glänzende Flecken von Arsen nieder, die in Salpetersäure und unterchlorigsaurem Natron sich leicht auflösen.

Marsh'scher Apparat.

Erhitzt man ferner einen Theil der Reductionsröhre, wie die Abbildung zeigt, mittelst einer doppelten Weingeist- oder Gaslampe zum

Fig. 121.



Glühen, so bildet sich vor der erhitzten Stelle der Röhre ein Arsen-
spiegel. Diese Methode ist so empfindlich, dass wir durch sie auch noch
die geringsten Spuren von Arsen entdecken können.

Volumenverhältnisse.

Die vollkommene Analogie, welche das Arsen in chemischer Bezie-
hung mit dem Phosphor zeigt, lässt schliessen, dass auch die Volumen-
verhältnisse des Phosphorwasserstoffgases denen des Arsenwasserstoffgases
entsprechen. Unter dieser Voraussetzung bestände 1 Volumen Arsenwas-
serstoffgas aus:

1 1/2 Volumen Wasserstoff	0,1038
1/4 „ Arsendampf	2,5925
1 Volumen Arsenwasserstoff	2,6963

Hiermit stimmt das gefundene specif. Gewicht 2,69 überein.

Da aber die Formel des Arsenwasserstoffs AsH_3 ist, und 1 Aeq.
 $H = 2$ Vol. ist, so sind in einem Aequivalente Arsenwasserstoff 6 Vol.
 H und $4 \times 1/4 = 1$ Vol. Arsen enthalten, und das Aequivalentvolumen
des Arsens ist = 1 Volumen, das des Arsenwasserstoffs = 4 Volumina.

3 Aeq. $H = 6$ Vol.	0,4152
1 „ $As = 1$ Vol.	10,3700
1 Aeq. $AsH_3 = 4$ Vol.	$\frac{10,7852}{4} = 2,6963.$

Arsen und Schwefel.

Arsen-
sulfide.

Mit Schwefel verbindet sich das Arsen in mehreren Verhältnissen. Die bisher gekannten dieser Verbindungen sind folgende:

AsS_2 = Zweifach-Schwefelarsen,

AsS_3 = Dreifach-Schwefelarsen,

AsS_5 = Fünffach-Schwefelarsen.

Sie sind
alle starke
Sulfosäuren.

Alle diese Verbindungen sind starke Sulfosäuren, und verbinden sich mit basischen Schwefelmetallen zu wohl charakterisirten Sulfosalzen.

Zweifach - Schwefelarsen.

Syn. Realgar, Arsensulfür, rothes Schwefelarsen.

Formel AsS_2 . Aeq. 107. Proc. Zusammensetzung: Arsen 70,09; Schwefel 29,91.

Diese Verbindung kommt im Mineralreiche in gelbrothen, durchsichtigen Krystallen vor, kann aber auch künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im richtigen Verhältnisse erhalten werden.

Das künstlich dargestellte Schwefelarsen ist eine dunkelrothe, leicht schmelzbare Masse von glasig muschligem Bruche. An der Luft erhitzt verbrennt das Zweifach-Schwefelarsen zu schwefliger Säure und arseniger Säure. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Schwefelalkalimetallen (Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelammonium), damit roth oder dunkelbraun gefärbte Sulfosalze bildend, welche durch Säuren unter Ausscheidung des Schwefelarsens zersetzt werden.

Das Realgar
dient zur Berei-
tung des
Weiss-
feuers.

Das im Grossen durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies bereitete Realgar enthält oft bedeutende Mengen arseniger Säure. Es wird als Farbe, und in der Feuerwerkerei zur Mischung des Weissfeuers angewendet.

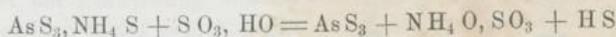
Dreifach - Schwefelarsen.

Syn. Auripigment, Opperment, Rauschgelb, Arsensulfid.

Formel AsS_3 . Aeq. 123. Proc. Zusammensetzung: Arsen 60,97; Schwefel 39,03.

Auch diese Verbindung kommt im Mineralreiche in blättrigen, glänzenden Massen von sehr schön gelber Farbe als Auripigment vor, und kann durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile und durch Fällung einer mit Salzsäure versetzten Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff erhalten werden. Das künstlich dargestellte bildet eine schön gelbe, schmelzbare, amorphe Masse von glasigem Bruche oder ein schönes citronengelbes Pulver. Erhitzt schmilzt es zu einem braunrothen Liquidum, welches noch stärker erhitzt sich verflüchtigt; es ist sonach sublimirbar. An der Luft erhitzt verbrennt es zu schwefliger und arseniger Säure.

In Schwefelalkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen mit gelber Farbe zu Sulfosalzen löslich, die im festen Zustande gelb oder roth gefärbt sind, und durch Säuren unter Abscheidung des Schwefelarsens und Bildung eines Sauerstoffsalzes zersetzt werden. So giebt Dreifach-Schwefelarsen-Schwefelammonium und Schwefelsäure: Dreifach-Schwefelarsen und schwefelsaures Ammoniumoxyd, während SH entweicht:



Auch in kaustischen Alkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen löslich. Das fabrikmässig dargestellte Auri-pigment enthält stets arsenige Säure, und wird als Malerfarbe benutzt.

Das Auri-pigment wird als Malerfarbe benutzt.

Fünffach-Schwefelarsen.

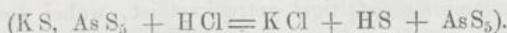
Arsenpersulfid, Arseniksulfid.

Formel AsS_5 . Aeq. 155. Proc. Zusammensetzung: Arsen 48,38; Schwefel 51,62.

Diese der Arsensäure correspondirende Verbindung erhält man durch Sättigen von arsensaurem Kali mit Schwefelwasserstoffgas, wobei das arsensaure Kali in Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelkalium übergeführt wird:



und Fällung der Lösung des letzteren durch Chlorwasserstoffsäure:



Den Niederschlag, der in einer mit Salzsäure versetzten Auflösung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff entsteht, hielt man früher ebenfalls für Fünffach-Schwefelarsen; nach neueren Untersuchungen scheint es jedoch, als ob er nur ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel wäre.

Die Eigenschaften des Fünffach-Schwefelarsens sind denen des Dreifach-Schwefelarsens sehr ähnlich.

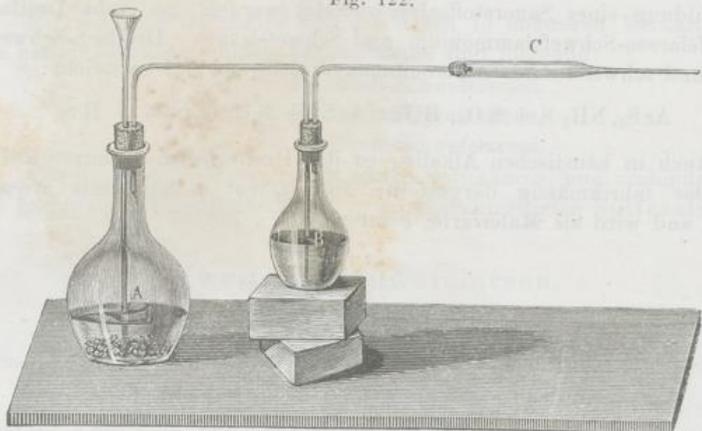
Es findet keine Anwendung.

Sämmtliche Verbindungen des Arsens mit Schwefel werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda unter Bildung von Schwefelcyankalium und Abscheidung von Arsen reducirt. Es gründet sich hierauf eine Methode des Nachweises des Arsens, wenn dasselbe als Schwefelarsen vorliegt. Die Reduction erfolgt besonders leicht, wenn sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird. Den dazu dienenden Apparat versinnlicht Fig. 122 (a. f. S.).

Die Sulfide des Arsens werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda reducirt. Die Methode von Fresenius und Babo zur Ausmittelung des Arsens beruht darauf.

Aus dem Kolben *A* wird aus Marmor und Salzsäure Kohlensäuregas entwickelt. Dieses wird in *B*, wo es durch concentrirte Schwefelsäure

Fig. 122.



streicht, getrocknet, und gelangt von hier in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 123 besonders abgebildet ist. Bei *dc* befindet sich das

Fig. 123.



Schwefelarsen mit Cyankalium und Soda innig gemengt. Wenn die Kohlensäure sämmtliche Luft aus dem Apparate verdrängt hat, und die Reductionsröhre sammt dem Gemenge durch Erwärmen mit einer einfachen Spiritusflamme sorgfältigst getrocknet ist, wobei die Kohlensäure fort und fort in mässigem Strome entwickelt werden muss, erhitzt man die Stelle *c* der Röhre mittelst einer Lampe zum Glühen, und dann mit einer zweiten das Gemenge. Es bildet sich dann sofort bei *h* ein starker Arsenspiegel, während ein kleiner Theil des Arsens bei *i* aus der Mündung der Röhre entweicht, und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt.

Dieses Verfahren ist von Fresenius und v. Babo angegeben.

Arsen und Chlor.

Man kennt bis jetzt nur eine Verbindung des Arsens mit Chlor; sie ist der arsenigen Säure proportional zusammengesetzt.

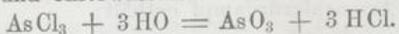
Chlorarsen.

Formel AsCl_3 . Aeq. 181,5. Proc. Zusammensetzung: Arsen 41,32; Chlor 58,68. Specif. Gew. des Dampfes 6,3 (Atmosph. Luft = 1).

Das Chlorarsen ist eine wasserklare, schwere, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei 132°C . siedet und einen Dampf von

Eigen-
schaften.

6,3 specif. Gewicht bildet. Mit viel Wasser setzt sich das Chlorarsen in arsenige Säure und Chlorwasserstoff um:



Es ist sehr giftig.

Das Chlorarsen entsteht beim Verbrennen des Arsens im Chlorgas und bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf arsenige oder Arsenigsäure, endlich bildet es sich, wenn arsenhaltige Substanzen mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelt werden, oder wenn man arsenige Säure mit concentrirter Schwefelsäure und Chlornatrium, oder mit rauchender Salzsäure erhitzt.

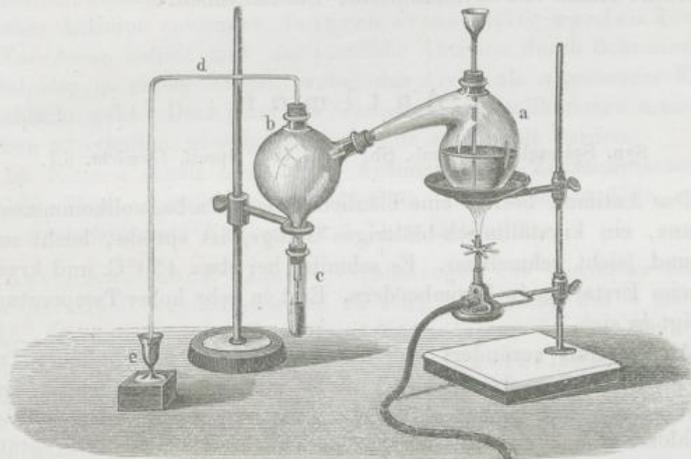
Auf letzterer Bildungsweise beruht eine Methode zur Entdeckung des Arsens in gerichtlichen Fällen: das Fyfe'sche oder Schneider'sche Verfahren.

Es dient dazu der in Fig. 124 abgebildete Apparat.

a ist eine Retorte, in der sich Kochsalz und die Arsenik enthaltende Substanz befindet; durch die Trichterröhre wird die Schwefelsäure

Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

Fig. 124.



allmählich eingegossen. *b* ist ein sogenannter Spitzballon, dessen unteres Ende mittelst eines durchbohrten Korks an eine Proberöhre *c* befestigt ist. Die Leitungsröhre *d* mündet in ein Gefäß *e*, in welchem sich verdünnte Salzsäure befindet. Wird die Schwefelsäure in die Retorte allmählich eingetragen, und selbe im Sandbade vorsichtig erhitzt, so destillirt das sich bildende Chlorarsen in die Proberöhre über, während ein Theil durch den Strom des überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die im Gefäße befindliche Salzsäure geführt und hier aufgelöst wird.

Das Arsen lässt sich dann hier und in der Proberöhre durch Schwefelwasserstoff, das Marsh'sche Verfahren etc., leicht nachweisen und man kann diese Methode vorzugsweise dann anwenden, wenn die arsenige

Säure mit organischen Stoffen, Speisen, Getränken etc. vermischt ist, die man bei diesem Verfahren vorher zu zerstören nicht nöthig hat.

Ein Volumen Arsenchlorürdampf enthält:

$\frac{1}{4}$ Vol. Arsendampf	2,5925
$1\frac{1}{2}$ " Chlorgas	3,6600
1 Vol. Arsenchlorür	6,2525

womit die gefundene Zahl 6,3 sehr gut stimmt.

In einem Aequivalente Arsenchlorür, AsCl_3 sind demnach enthalten:

1 Aeq. Arsen = 1 Vol.	10,3700
3 " Chlor = 6 "	14,6400
1 Aeq. AsCl_3 = 4 Vol.	$\frac{25,0100}{4} = 6,2525$

Jodarsen.

Jodarsen.

Das dem Chlorarsen proportionale Jodarsen: AsJ_3 , ist eine feste, ziegelrothe Masse von krystallinischer Beschaffenheit.

Antimon.

Syn. Spiessglanz. Symb. Sb. Aeq. 122. Specif. Gewicht. 6,7.

Eigen-
schaften.

Das Antimon besitzt eine bläulich weisse Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein krystallinisch-blättriges Gefüge, ist spröde, leicht zu pulvern und leicht schmelzbar. Es schmilzt bei etwa 450°C . und krystallisirt beim Erstarren in Rhomboedern. Erst in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich.

An der Luft verändert sich das Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wird es aber an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Antimonoxyd, welches sich als weisser, geruchloser Rauch erhebt. Wirft man eine geschmolzene rothglühende Antimonkugel von einiger Höhe auf den Boden, so bilden sich zahllose kleinere glühende Kügelchen, die radienförmig auseinander laufen.

Das Antimon wird weder von Salzsäure noch von verdünnter Schwefelsäure angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in ein weisses unlösliches Pulver, gewöhnlich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonensäure, dagegen wird es von Königswasser leicht, je nach der Dauer der Einwirkung zu Chlorür oder Chlorid, gelöst.

Im gepulverten Zustande verbrennt es im Chlorgase schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Antimonchlorid.

In seinen Verbindungen bietet das Antimon so grosse Uebereinstimmung mit dem Phosphor und dem Arsen dar, dass es trotz seines in physikalischer Beziehung vollkommen metallähnlichen Charakters, mit