

A r s e n.

Symb. As. Aequivalentgewicht = 75. Atomgewicht As = 75. Volumgewicht (specifisches Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) As As = 156. Specifisches Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) 10,338. Molekulargewicht As As As As = 300. Specifisches Gewicht des festen (Wasser = 1) 5,63.

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.

Eigen-
schaften.

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 unterchlorigsurem Natrium erhält es seinen spiegelnden Glanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu arseniger Säure. Im Chlorgas 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 Arsen
und seine
Verbindun-
gen sind
heftige
Gifte.

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

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

Vorkommen.

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 bereite Präparate arsenhaltig. Auch in den eisenhaltigen Mineralquellen finden sich nicht selten Spuren von Arsen. Es ist endlich nöthig zu wissen, dass gewisse technisch angewandte Metalllegirungen Arsen enthalten, so das Spiegelmetall und die Bleischrote, welche immer etwas Arsen enthalten. Auch das Messing ist meist arsenhaltig.

Gewinnung.

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 Kleinen 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 Anhydride darstellen, nämlich:

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

Diese beiden Säuren sind den Anhydriden der phosphorigen und der Phosphorsäure proportional zusammengesetzt. Da nun auch Salze der entsprechenden Säuren 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 findet es trotz seiner sonstigen, mit denen der Metalle übereinkommenden Eigenschaften, neben dem Phosphor den passendsten Platz.

Arsenige Säure.

Syn. Anhydrid der arsenigen Säure. Weisser Arsenik, Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl, Hüttenrauch, Rattengift.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 99. Molekulargewicht = 198. Proc. Zusammensetzung: Arsen 75,75; Sauerstoff 24,25. Specif. Gewicht der krystallisirten: 3,63, der amorphen: 3,7 bis 3,8.

Die sogenannte 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. 130, ein Sublimat von kleinen glänzenden Kryställchen von arseniger Säure.

Eigen-
schaften.

Fig. 130.



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 als 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 kalt-gesättigte 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 als die krystallisirte. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser ist die arsenige Säure leichter löslich als 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, die eigentliche Säure oder das Hydrat: H_3AsO_6 oder $3H_2O, AsO_3$ enthaltend, welche aber für sich nicht, sondern nur in den Salzen bekannt ist, zeigt nur schwach saure Reaction.

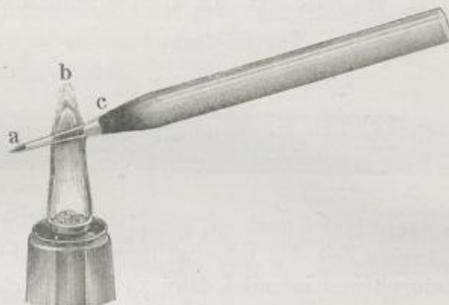
Die arsenige Säure ist eines der heftigsten Gifte.

Die arsenige Säure ist eines der heftigsten und zugleich zum Giftmorde am häufigsten angewandten 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. 131, ein oder ein paar kleine Körnchen arseniger Säure, *a*, schiebt

Fig. 131.



darüber ein Kohlesplitterchen, *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 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.

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

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. Darstellung.

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.

A r s e n s ä u r e .

Syn. Arseniksäure. Arsensäureanhydrid.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 115. Molekulargewicht = 230. Proc. Zusammensetzung: Arsen 65,22; Sauerstoff 34,78. Specif. Gewicht 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 der eigentlichen Säure, des Hydrates: H_3AsO_5 oder $3\text{HO}, \text{AsO}_5$ ab, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Eigenschaften.

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. sie enthält drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffäquivalente; 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.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalent- und Molekulargewicht = 78. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 39; specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 2,702, gefunden 2,69. Proc. Zusammensetzung: Arsen 95,69; Wasserstoff 4,31.

Arsenwasserstoffgas.

Farbloses, coërcibles, sehr unangenehm knoblauchartig riechendes und ausserordentlich giftiges Gas von 2,69 specif. Gewicht. 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 spiegelnnder Ring von Arsen, ein sogenannter Arsenspiegel, ab.

Von Chlorgas wird das Arsenwasserstoffgas augenblicklich zersetzt und in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet, scheidet es

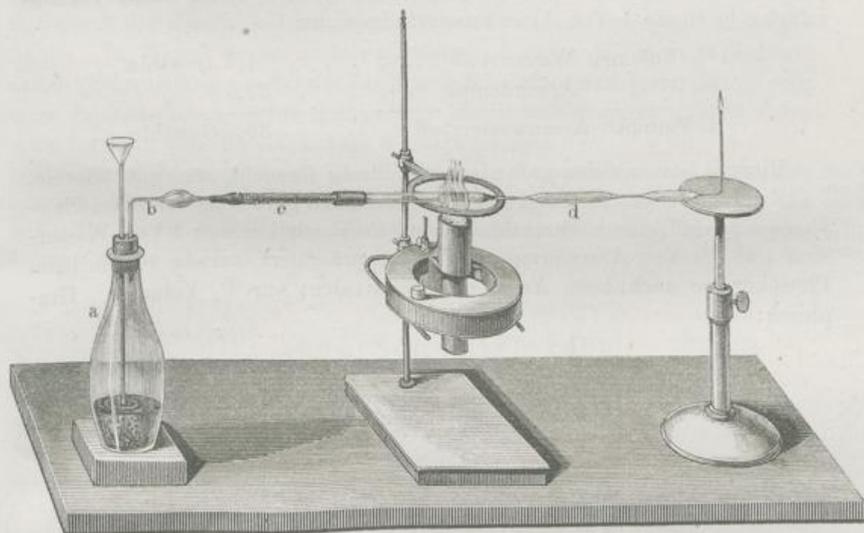
daraus metallisches Silber ab, indem sich der Wasserstoff zu Wasser, das Arsen zu arseniger Säure oxydirt.

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. 132 abgebildete.

Marsh'scher Apparat.

Fig. 132.



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 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 Arsensäureverbindung 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 dergleichen, so schlagen sich darauf braunschwarze glänzende Flecken von Arsen nieder, die in Salpetersäure und unterchlorigsaurem Natrium sich leicht auflösen.

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

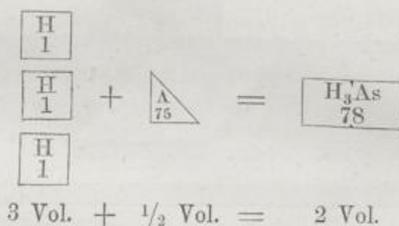
Volumetri-
sche Zusam-
mensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Die vollkommene Analogie, welche das Arsen in chemischer Beziehung mit dem Phosphor zeigt, lässt schliessen, dass auch die Volumenverhältnisse des Phosphorwasserstoffgases denen des Arsenwasserstoffgases entsprechen. Unter dieser Voraussetzung bestände 1 Vol. Arsenwasserstoffgas aus:

$1\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoff	1,5 Gewthle.
$\frac{1}{4}$ „ Arsendampf	37,5 „
1 Volumen Arsenwasserstoff		39 Gewthle.

Hiermit stimmt das gefundene specifische Gewicht sehr gut überein.

Zwei Volumina des Gases entstehen demnach gerade so wie beim Phosphorwasserstoff, durch Vereinigung und Condensation von 3 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Arsendampf und es repräsentirt gerade so wie beim Phosphor, so auch beim Arsen das Aequivalent nur $\frac{1}{2}$ Volumen. Graphisch:



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.

Alle diese Verbindungen, deren Formeln wohl auch verdoppelt werden, verbinden sich mit basischen Schwefelmetallen zu wohl charakterisirten Sulfosalzen. Sie sind alle starke Sulfosäuren.

Zweifach-Schwefelarsen.

Syn. Realgar, Arsensulfür, rothes Schwefelarsen.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 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.

Eigenschaften.

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. Das Realgar dient zur Bereitung des Weissfeuers.

Dreifach-Schwefelarsen.

Syn. Auripigment, Opperment, Rauschgelb, Arsensulfid.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

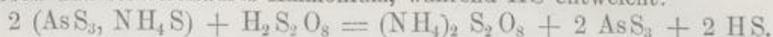
Aequivalentgewicht = 123. Molekulargewicht = 246. Proc. Zusammensetzung: Arsen 60,97; Schwefel 39,03.

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 Eigenschaften.

sublimirbar. An der Luft erhitzt verbrennt es zu schwefliger und arseniger Säure.

Auripigment ist eine Sulfosäure und

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 Ammonium, während HS entweicht:



Auch in kaustischen Alkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen löslich.

wird als Malerfarbe benutzt.

Das fabrikmässig dargestellte Auripigment enthält stets arsenige Säure und wird als Malerfarbe benutzt.

Fünffach-Schwefelarsen.

Syn. Arsenpersulfid, Arseniksulfid.



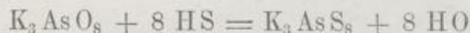
Aequivalentgewichtsformel.



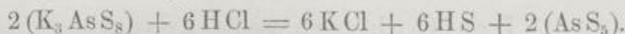
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 155. Molekulargewicht = 310. Proc. Zusammensetzung: Arsen 48,38; Schwefel 51,62.

Diese der Arsensäure correspondirende Verbindung erhält man durch Sättigen von arsensaurem Kalium mit Schwefelwasserstoffgas, wobei das arsensaure Kalium 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 Sulfide des Arsens werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda reducirt. Die Methode von Fresenius und Babo zur Ausmittelung des Arsens beruht darauf.

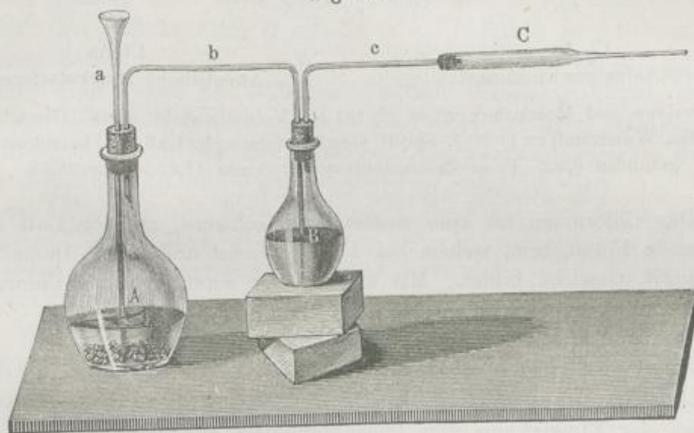
Die Eigenschaften des Fünffach-Schwefelarsens sind denen des Dreifach-Schwefelarsens sehr ähnlich.

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. 133.

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

Fig. 133.



streicht, getrocknet und gelangt von hier in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 134 besonders abgebildet ist. Bei *dc* befindet sich das

Fig. 134.



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 Arsen Spiegel, 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.



Aequivalentgewichtsformel.

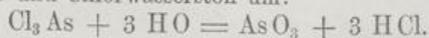


Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 181,5. Volumgewicht specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 90,7. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 6,27, gefunden 6,30. Proc. Zusammensetzung: Arsen 41,32; Chlor 58,68.

Eigenschaften.

Das Chlorarsen ist eine wasserklare, schwere, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei 132° C. siedet und einen Dampf von 6,3 specif. Gewicht bildet. Mit viel Wasser setzt sich das Chlorarsen in arsenige Säure und Chlorwasserstoff um:



Es ist sehr giftig.

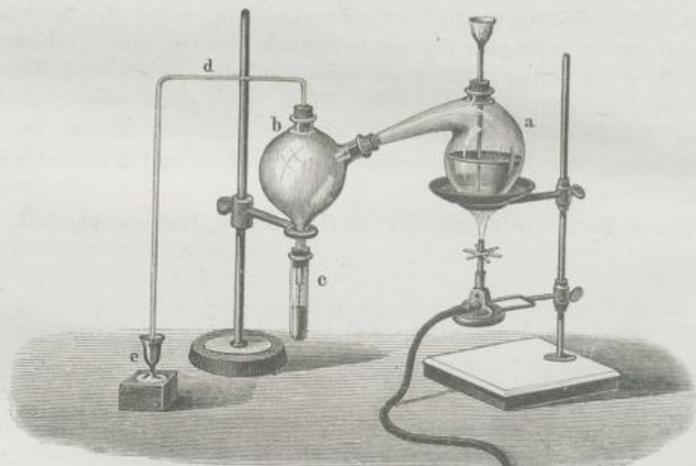
Das Chlorarsen entsteht beim Verbrennen des Arsens im Chlorgas und bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf arsenige oder Arsen-säure, endlich bildet es sich, wenn arsenhaltige Substanzen mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium behandelt werden, oder wenn man arsenige Säure mit concentrirter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

Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

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. 135 abgebildete Apparat.

Fig. 135.



a ist eine Retorte, in der sich Kochsalz und die Arsenik enthaltende Substanz befindet; durch die Trichterröhre wird die Schwefelsäure 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 nicht zu fettreichen organischen Stoffen, Speisen, Getränken etc. vermischt ist, die man bei diesem Verfahren vorher zu zerstören nicht nöthig hat.

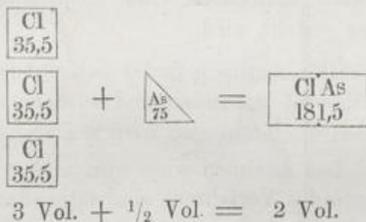
Volumetrische Zusammensetzung. Ein Volumen Arsenchlorürdampf enthält:

$\frac{1}{4}$ Vol. Arsendampf	37,5 Gewthle.
$1\frac{1}{2}$ „ Chlorgas	53,25 „
1 Vol. Arsenchlorür	90,75 Gewthle.

Volumen-
verhält-
nisse.

Das direct gefundene spezifische Gewicht stimmt damit sehr gut.

Es vereinigen sich demnach $\frac{1}{2}$ Volumen Arsendampf und 3 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Arsenchlorürdampf und es ist die volumetrische Zusammensetzung des letzteren, analog und proportional jener des Phosphorwasserstoffs und Phosphorchlorürs und jener des Arsenwasserstoffs, wie nachstehende graphische Darstellung versinnlicht.



J o d a r s e n .

Das dem Chlorarsen proportionale Jodarsen: $J_3 \text{As}$ ist eine feste, Jodarsen. ziegelrothe Masse von krystallinischer Beschaffenheit.