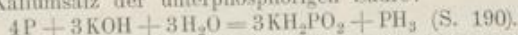


**Unterphosphorige Säure,  $H_3PO_2$ .**

Erwärmt man Phosphor mit Kalilauge, so entweicht Phosphorwasserstoff und es entsteht das Kaliumsalz der unterphosphorigen Säure:



Verwendet man an Stelle von Kalilauge Barytwasser, so erhält man das Bariumsalz,  $Ba(H_2PO_2)_2$ , aus dem man die freie Säure durch Schwefelsäure leicht abscheiden kann. Aus der nach dem Eindampfen des Filtrats verbleibenden konzentrierten Lösung kristallisiert die Säure in großen farblosen Blättern. Sie schmilzt bei  $26,5^\circ$ , ist sehr leicht löslich, übt starke Reduktionswirkungen aus, indem sie in phosphorige Säure und Phosphorsäure übergeht, und zerfällt beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:  $2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$ .

Ihre Salze, die sämtlich in Wasser löslich sind, heißen Hypophosphite. Sie ist eine einbasische Säure, also nur ein Wasserstoffatom kann durch Metalle ersetzt werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß nur ein Wasserstoffatom an Sauerstoff ge-

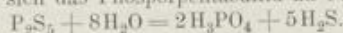
bunden ist, so daß der Säure die Konstitution zukommt:  $O = P \begin{matrix} \diagup H \\ - OH \\ \diagdown H \end{matrix}$ . Das Calciumhypophosphit,  $Ca(H_2PO_2)_2$ , findet als Medikament Verwendung (s. dort).

**Unterphosphorsäure,  $H_2PO_3$ .**

Bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft entsteht neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure noch eine dritte Säure der Zusammensetzung  $H_2PO_3$ , Unterphosphorsäure. Man stellt sie dar, indem man Phosphorstangen in beiderseits offenen Glasröhren, die zu mehreren in einen Glastrichter eingesetzt werden, sich freiwillig an der Luft oxydieren läßt und die abtropfende saure Flüssigkeit sammelt. Von den andern Säuren trennt man sie durch die Schwerlöslichkeit ihres sauren Natriumsalzes,  $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ , das sich ausscheidet, wenn man die Flüssigkeit mit einer gesättigten Lösung von Natriumazetat versetzt. Das Natriumazetat wird durch Umsetzung mit Bleiazetat in das Bleisalz übergeführt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff die freie Säure abgeschieden. Beim Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck erstarrt die Säure. Sie ist sehr zerfließlich und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Phosphorsäure und phosphorige Säure:  $2H_2PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_2$ . Sie ist eine schwache zweibasische Säure.

**Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.**

Phosphor und Schwefel verbinden sich in mehreren Verhältnissen. Man kennt die Sulfide  $P_4S_3$ ,  $P_4S_7$  und  $P_2S_5$ . Ein dem Phosphortrioxyd entsprechendes Trisulfid  $P_2S_3$  existiert nicht, die früher unter diesem Namen beschriebene Substanz hat sich als ein Gemisch mehrerer Sulfide erwiesen. Die Sulfide bilden sich sämtlich beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit rotem Phosphor in dem entsprechenden Verhältnis in einer Kohlendioxydatmosphäre. Ist die Reaktion an einer Stelle eingeleitet, so pflanzt sie sich von selbst durch die ganze Masse fort. Mit weißem Phosphor erfolgt die Reaktion explosionsartig. Alle Phosphorsulfide sind gelb und kristallinisch, an der Luft entzündet verbrennen sie zu Phosphorpenoxyd und Schwefeldioxyd. Die wichtigste Verbindung ist das Phosphorpentasulfid,  $P_2S_5$ , das sich auch beim Erwärmen einer Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bildet. Diese Reaktion wird durch einen geringen Zusatz von Jod katalytisch sehr beschleunigt. Das Pentasulfid schmilzt bei  $274-276^\circ$  und siedet bei  $530^\circ$ . Die Dichte seines Dampfes entspricht der Formel  $P_2S_5$ , die Molekulargewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstofflösung nach der Siedepunktserhöhungsmethode zeigt hingegen, daß die Molekel der gelösten Verbindung doppelt so groß ist, also der Formel  $P_4S_{10}$  entspricht. Mit Wasser setzt sich das Phosphorpentasulfid zu Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff um:



Mit Phosphorpentachlorid reagiert es unter Bildung von Phosphorsulfochlorid:  $P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_2$ , das auch durch direkte Vereinigung von Phosphortrichlorid mit Schwefel entsteht und eine farblose, stechend riechende, bei  $125^\circ$  siedende Flüssigkeit darstellt.

**Arsen, As.**

Atomgewicht 75,0.

Das Arsen gehört zu den verbreitetsten Elementen, tritt aber nie in größeren Mengen auf. Es findet sich sowohl gediegen in konzen-



trischen Schalen mit matter, grauer Oberfläche und führt dann den Namen Scherbenkobalt oder Fliegenstein, als auch in Verbindungen mit Metallen und Schwefel; seltener sind die Oxyde des Arsens. Die wichtigsten Arsenminerale sind außer dem gediegenen Arsen Arsenikblüte,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Realgar,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , Auripigment,  $\text{As}_2\text{S}_5$ , Arseneisen,  $\text{FeAs}_2$ , Arsenkies,  $\text{FeAsS}$ , Speiskobalt,  $\text{CoAs}_2$ , und Glanzkobalt,  $\text{CoAsS}$ . Ferner kommt es in den Fahlerzen vor, die Schwefelarsen- und Schwefelantimonverbindungen verschiedener Metalle darstellen. Spurenweise findet es sich in sehr vielen Erzen und auch in einigen Mineralwässern, z. B. in denen von Levico und Roncegno. Seine weite Verbreitung im Mineralreiche hat zur Folge, daß auch sehr viele rohe Chemikalien arsenhaltig sind, namentlich gelangt das Arsen aus dem zur Darstellung der Schwefelsäure benutzten Pyrit,  $\text{FeS}_2$ , der fast stets arsenhaltig ist, in die rohe Schwefelsäure und von dieser in andere chemische Produkte. Die Schwefelverbindungen des Arsens waren schon im Altertume bekannt, sein Name stammt von arsenikós, männlich, stark (wegen der stark giftigen Wirkung).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des elementaren Arsens dient das natürlich vorkommende gediegene Arsen, das durch Sublimation gereinigt wird, oder der Arsenkies, der beim Erhitzen in Arsen und Schwefeleisen zerfällt:



Wie der Phosphor, tritt auch das Arsen in mehreren allotropen Modifikationen auf. Man kennt eine graue und eine schwarze Modifikation, die beide bei der Sublimation des Arsens entstehen. Die graue ist die weniger flüchtige und setzt sich daher zuerst ab. Auch das natürlich vorkommende Arsen tritt in der grauen Form auf, in der es das spezifische Gewicht 5,73 besitzt, spröde ist und metallischen Glanz besitzt. Auch seine Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität nähern es in diesem Zustande den Metallen. Außer diesen beiden Modifikationen kennt man noch eine gelbe, in Schwefelkohlenstoff lösliche, die bei sehr schneller Abkühlung des Arsendampfs entsteht. Die graue Modifikation ist die beständigste, in die sich die beiden andern allmählich umwandeln. Alle drei geben bei hoher Temperatur denselben schwach gelben Dampf, dessen Dichte, bezogen auf  $\text{O}_2 = 32$ , 300 ist, dies ist also das Molekulargewicht des Arsens im Dampfzustande. Da sich nun aus den Verbindungen des Arsens ergibt, daß sein Atomgewicht 75 beträgt, so besteht seine Molekel, wie die des Phosphors, aus vier Atomen. Oberhalb  $900^\circ$  nimmt die Molekulargröße des Arsendampfs ab und bei  $1700^\circ$  entspricht sie der Formel  $\text{As}_2$ . Verdampft man Arsen an der Luft, so daß es zum Teil oxydiert werden kann, so tritt ein sehr charakteristischer Knoblauchgeruch auf, durch den man die Gegenwart der kleinsten Mengen Arsen erkennen kann. Derselbe Geruch entsteht auch bei der Reduktion der Oxyde des Arsens und kommt daher vermutlich einer unbeständigen Sauerstoffverbindung zu. Der Arsendampf verbrennt an der Luft zu Arsen-trioxyd,  $\text{As}_2\text{O}_3$ . In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich das Arsen nicht, von Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Stickstoffoxyden zu Arsensäure oxydiert. Das gediegene Arsen findet nur eine beschränkte Verwendung, es dient hauptsächlich zur Herstellung des Schrots, das aus Blei hergestellt wird, dem man 0,7–0,9% Arsen zusetzt, wodurch eine leichtere Körnung erzielt wird.



In seinen Verbindungen tritt das Arsen drei- und fünfwertig auf, sie sind denen des Phosphors analog zusammengesetzt und gleichen ihnen in vieler Hinsicht. Die wichtigsten Arsenverbindungen sind der Arsenwasserstoff,  $\text{AsH}_3$ , Arsenitrioxyd,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , und Arsenpentoxyd,  $\text{As}_2\text{O}_5$ , die von diesen Oxyden abgeleiteten Säuren und die ihnen entsprechenden Schwefelverbindungen, und das Arsenichlorid,  $\text{AsCl}_3$ . Die arsenige Säure und neuerdings einige organische Arsenverbindungen finden therapeutische Verwendung.

#### Arsenwasserstoff, $\text{AsH}_3$ .

Der Arsenwasserstoff, der für den analytischen Nachweis des Arsens von hervorragender Bedeutung ist, bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoff im Status nascens auf die Sauerstoffverbindungen des Arsens. Gibt man in eine Flasche, in der aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, etwas Arsenik,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , so erfolgt die Bildung des Arsenwasserstoffs, das als farbloses Gas entweicht:



Dieses Gas ist aber stets mit einer großen Menge Wasserstoff vermischt, reinen Arsenwasserstoff erhält man durch Einwirkung von Säuren auf ein Arsenmetall, z. B. aus verdünnter Schwefelsäure und Zinkarsenid:

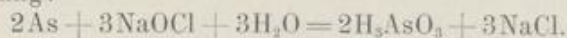


Arsenwasserstoff ist ein farbloses, sehr giftiges Gas von widerlichem, knoblauchartigem Geruch. Er ist eins der stärksten Atmungsgifte, auf seiner Bildung beruhen vielleicht auch manche Vergiftungserscheinungen, die durch arsenhaltige Tapeten hervorgerufen werden, da die Sauerstoffverbindungen des Arsens durch Mikroorganismen zu Arsenwasserstoff reduziert werden können. Das Gas ist in Wasser sehr wenig löslich, verdichtet sich bei starker Abkühlung zu einer bei  $-55^\circ$  siedenden Flüssigkeit und zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Arsen und Wasserstoff:  $4\text{AsH}_3 = \text{As}_4 + 6\text{H}_2$ . Der Arsenwasserstoff ist eine endotherme Verbindung, bei seinem Zerfall wird also Wärme frei, die Verbindung ist daher unbeständig und der Zerfall findet, wenn auch sehr langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Angezündet verbrennt das Gas mit fahler, bläulicher Flamme zu Wasser und Arsenitrioxyd, das sich als weißer Rauch bemerkbar macht:  $2\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Um die Eigenschaften des Arsenwasserstoffs kennen zu lernen, bedient man sich des auch zu einem sehr empfindlichen Nachweis des Arsens dienenden MARSH'schen Apparats (Abb. 43). In das mit einem Sicherheitsrohr versehene Entwicklungsgefäß a, bringt man einige Stückchen Zink, verdünnte (10–15proz.) Schwefelsäure und einige Tropfen einer Lösung von arseniger Säure. Das entweichende Gas wird durch ein mit gekörntem Chlorcalcium gefülltes Trockenrohr b und sodann durch ein mehrfach eng ausgezogenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase geleitet. Nachdem der Wasserstoff die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt hat, entzündet man das ausströmende Gas. Die Gegenwart von Arsenwasserstoff macht sich durch eine bläuliche Farbe der Flamme bemerkbar. Bringt man eine kalte Porzellanschale in die Flamme, so wird sie soweit abgekühlt, daß nur der Wasserstoff verbrennt, während sich das Arsen in metallisch



glänzenden, schwarzen Flecken abscheidet. Zur Unterscheidung von Antimon, das unter denselben Bedingungen ähnliche Flecken hervorruft, dient die Löslichkeit der Arsenflecke in Natriumhypochlorit- oder Chlorkalklösung:



(Weitere Unterschiede sind beim Antimonwasserstoff angegeben.) Die empfindlichste Reaktion, die noch Bruchteile eines Milligramms Arsen zu erkennen gestattet, beruht auf der Zerlegung des Arsenwasserstoffs innerhalb des Rohrs. Erhitzt man das Glasrohr, wie die Abbildung es zeigt, dicht vor der Verengung, so setzt sich das Arsen hinter der Flamme in der Rohrverengung als braunschwarzer, glänzender Ring, sogenannter Arsen Spiegel, ab.

Arsenwasserstoff ist ein kräftiges Reduktionsmittel und scheidet daher viele Metalle aus ihren Salzlösungen aus. Leitet man das aus

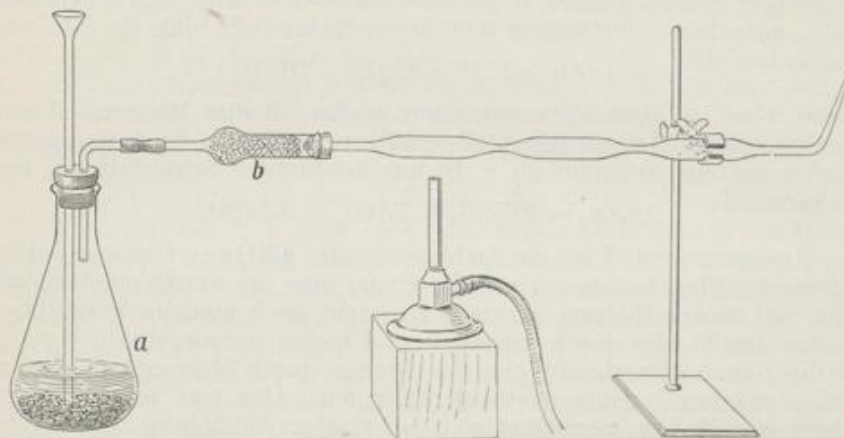
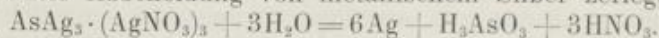


Abb. 43. Arsennachweis nach MARSH.

dem MARSH'schen Apparat austretende Gas durch eine verdünnte Silbernitratlösung, so fällt ein schwarzer Niederschlag von Silber, während das Arsen als arsenige Säure in Lösung geht:



Anders verläuft die Reaktion in einer konzentrierten (50proz.) Silbernitratlösung, hier bildet sich ein gelber Niederschlag einer Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{AsAg}_3 \cdot (\text{AgNO}_3)_3$ , den man sich durch Vereinigung von einer Molekel Arsensilber,  $\text{AsAg}_3$ , mit drei Molekeln Silbernitrat entstanden denken kann. Auf Zusatz von viel Wasser geht die gelbe Farbe des Niederschlags in schwarz über, da die Verbindung unter Abscheidung von metallischem Silber zerlegt wird:



(Über die Unterscheidung vom Antimonwasserstoff s. dort.)

Sollen diese Reaktionen zum Nachweis des Arsens dienen, so ist vor allem darauf zu achten, daß sämtliche Materialien arsenfrei sind. Man läßt daher die Wasserstoffentwicklung bei gleichzeitigem Erhitzen des Rohrs erst eine halbe Stunde lang vor sich gehen, ehe man die Lösung, die auf Arsen geprüft werden soll, hinzufügt. Zeigt sich während dieser Zeit keine Spur eines Arsenspiegels an der verengten Stelle des Rohrs, so sind Zink und Schwefelsäure arsenfrei. Ferner darf keine Salpetersäure oder ein anderer oxydierender Stoff zugegen sein, da sie die Bildung des Arsenwasserstoffs verhindern. Auch aus Schwefelarsen wird kein Arsenwasserstoff



entwickelt. Die Wasserstoffentwicklung aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure findet nur sehr langsam statt, man kann sie aber durch katalytisch wirkende Substanzen sehr beschleunigen. Ein sehr gutes Aktivierungsmittel ist metallisches Kupfer, das mit dem Zink in direkter Berührung steht. Man bringt daher das Zink, das zur Wasserstoffentwicklung dienen soll, in eine verdünnte (1/2prozentige) Kupfersulfatlösung, aus der sich Kupfer metallisch auf dem Zink niederschlägt, spült es mit destilliertem Wasser ab und bringt es erst dann in das Entwicklungsgefäß.

Die Bildung des Arsenwasserstoffs und seine Wirkung auf Silbernitrat können auch sehr gut in einem Reagenzglasversuch zur Prüfung der Chemikalien auf Arsenfreiheit angewandt werden (GUTZEIT'sche Arsenprobe). Übergießt man einige Stückchen metallisches Zink im Reagenzglas mit verdünnter Schwefelsäure, bringt einige Tropfen der auf Arsen zu prüfenden Lösung hinzu und bedeckt das Glas mit einem Stückchen Filtrierpapier, das mit einem Tropfen einer 50prozentigen Silbernitratlösung benetzt ist, so entsteht bei Gegenwart von Arsen infolge der Bildung der Verbindung  $\text{AsAg}_3 \cdot (\text{AgNO}_3)_3$  ein gelber Fleck, der auf Zusatz eines Tropfens Wasser durch Ausscheidung metallischen Silbers schwarz wird. Hierbei ist aber zu beachten, daß auch andere Gase, wie Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff ähnliche Färbungen hervorrufen.

Wie erwähnt, besitzen gewisse Bakterien die Fähigkeit, sauerstoffhaltige Arsenverbindungen zu Arsenwasserstoff zu reduzieren. Dies läßt sich zu einem biologischen Arsennachweis benutzen. Das mit Wasser zu einem Brei angerührte Untersuchungsobjekt wird in einem kleinen, mit einem Wattebausch verschlossenen Kolben durch wiederholtes Erhitzen im Dampfströmestrom sterilisiert, dann wird ein Stück Kartoffel zugegeben, auf dem Kulturen des Arsenschimmelpilzes, *Penicillium brevicaulis*, wuchern. Enthält das Untersuchungsobjekt Arsen, so entwickelt der Pilz im Laufe von 12–72 Stunden einen deutlichen, oft sehr intensiven Knoblauchgeruch, der sehr lange anhält. Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich, doch wird sie durch die Gegenwart keimtötender Substanzen, wie Quecksilberchlorid oder Phenol, verhindert, und andererseits entwickeln auch Selen- und Tellurverbindungen unter denselben Bedingungen einen sehr ähnlichen Geruch.

**Zerstörung der organischen Substanz.** Um Arsen oder irgendein metallisches Gift in Speiseresten oder Leichenteilen nachzuweisen, ist es erforderlich, es von der im Verhältnis zu der Quantität des Gifts meistens außerordentlich großen Menge organischer Substanz zu befreien. Das gebräuchlichste, weil stets anwendbare Verfahren ist das von FRESENIUS und BABO, das auf der energisch zerstörenden Wirkung naszierenden Chlors beruht, das aus Salzsäure und chlorsaurem Kali entwickelt wird. Das möglichst zerkleinerte Untersuchungsobjekt wird in einem geräumigen Kolben mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und mit einigen Gramm Kaliumchlorat und einer reichlichen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Der Kolben wird unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt und nach und nach werden von neuem kleine Mengen Kaliumchlorat zugegeben. Die Zerstörung ist beendet, wenn der Kolbeninhalt eine klare, gelbe Flüssigkeit darstellt. Das freie Chlor und die Hauptmenge der Salzsäure werden verdampft, die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Hierbei entsteht fast stets ein Niederschlag, auch wenn keine durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle zugegen sind, er besteht dann aus Resten organischer Substanz in Verbindung mit Schwefel. Zur völligen Abscheidung muß die schwefelwasserstoffhaltige Lösung 24 Stunden stehen, dann wird sie filtriert und der Niederschlag mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Er wird sodann auf dem Filter mehrere Male mit warmer Ammoniakflüssigkeit ausgelaugt, die das Schwefelarsen auflöst, und die Ammoniakauszüge werden zur Trockne verdampft. Der Verdampfungsrückstand wird einige Male mit einigen Kubikzentimetern rauchender Salpetersäure versetzt und jedesmal abgedampft, der trockne Rückstand wird mit Natronlauge befeuchtet, mit einem Gemisch von 1 Teil Natriumkarbonat und 2 Teilen Natriumnitrat vermischt und in einem Porzellantiegel langsam zum Schmelzen erhitzt. Hierdurch wird einmal die Zerstörung der letzten Reste der organischen Substanz bezweckt, und sodann wird das Arsen in Natriumarseniat,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , übergeführt, das eine Trennung des Arsens von etwa gleichzeitig vorhandenem Antimon und Zinn gestattet, da es in Wasser löslich ist, während Antimon beim Schmelzen mit Soda und Salpeter in unlösliches Natriumpyroantimoniat, Zinn in gleichfalls unlösliches Zinnoxid übergehen würde. Da nur das Natriumpyroantimoniat unlöslich ist, so dürfen zu der Schmelze nur Natriumsalze verwandt werden. Die Schmelze wird in warmem Wasser gelöst, filtriert, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zur Vertreibung der Salpetersäure so weit eingedampft, daß dicke weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Dann wird die Lösung mit Wasser verdünnt und im MARSH'schen Apparat geprüft. Selbstverständ-



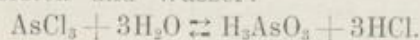
liche Voraussetzung ist, daß sämtliche Chemikalien arsenfrei sind. Über die Darstellung arsenfreier Salzsäure s. S. 86, über arsenfreien Schwefelwasserstoff S. 126. Das Arsen bleibt in Leichenteilen jahrelang nachweisbar, arsenhaltige Leichen sind gegen Fäulnis häufig sehr widerstandsfähig und erscheinen mumifiziert.<sup>1</sup>

### Halogenverbindungen des Arsens.

Das Arsen vereinigt sich sowohl mit drei, als mit fünf Atomen der Halogene direkt, doch sind die Pentahalogenverbindungen mit Ausnahme des Pentafluorids,  $\text{AsF}_5$ , sehr unbeständig und nur bei tiefer Temperatur existenzfähig. Das Arsenpentachlorid,  $\text{AsCl}_5$ , dissoziiert schon bei  $-28^\circ$  in Arsentrichlorid und Chlor. Die wichtigste dieser Verbindungen ist das Arsentrichlorid oder Arsenchlorür,  $\text{AsCl}_3$ , das durch Verbrennen von Arsen im Chlorstrom bereitet werden kann. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2,2, die bei  $130^\circ$  siedet und sich bei  $-18^\circ$  in eine weiße Kristallmasse verwandelt. Sie raucht an feuchter Luft, da sie durch Wasser in Chlorwasserstoff und arsenige Säure zerlegt wird:



Dieser Vorgang ist indessen umkehrbar, denn wenn man arsenige Säure in Salzsäure löst und destilliert, so verflüchtigt sich Arsenchlorür mit den Salzsäuredämpfen. In der Lösung des Arsenchlorürs herrscht offenbar ein Gleichgewicht zwischen Arsenchlorür, arseniger Säure, Chlorwasserstoff und Wasser:



In der größeren Beständigkeit des Arsenchlorürs gegen Wasser zeigt sich der mehr metallische Charakter dieses Elements gegenüber dem Phosphor und Schwefel, deren Chlorüre durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten werden. Die Flüchtigkeit des Arsenchlorürs mit Wasserdämpfen wird häufig zur Darstellung arsenfreier Chemikalien benutzt, z. B. bei der Bereitung arsenfreier Salzsäure (S. 86).

### Sauerstoffverbindungen des Arsens.

Man kennt zwei Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff, das Arsenrioxyd,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , und das Arsenpentoxyd,  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Beide sind als Anhydride von Säuren aufzufassen, nämlich der arsenigen Säure,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , und der Arsensäure,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

**Arsenrioxyd oder Arsenik,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , und arsenige Säure,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .** Das Arsenrioxyd findet sich in der Natur als Arsenblüte. Es entsteht bei der Verbrennung des Arsens und wird im großen in Hüttenwerken dargestellt, in denen arsenhaltige Erze verarbeitet werden, besonders beim Abrösten des Arsenkieses:



Es verflüchtigt sich hierbei als weißer Rauch, der sich in langen Kanälen oder turmartigen Apparaten, sogenannten Gifttürmen, kondensiert. Zur Reinigung wird es nochmals aus eisernen Kesseln sublimiert, wobei es, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung, entweder

<sup>1</sup> Über die quantitative Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen auf elektrolytischem Wege s. Zeitschrift für Nahrungs- und Genußmittel, 9, 193 [1905], und Archiv d. Pharm., 243, 348 [1905]. Eine Zusammenstellung aller zum Arsenachweis empfohlenen Methoden findet sich bei BAUMERT, Lehrbuch der gerichtl. Chemie, 1907, und bei GADAMER, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 1909.



als weißes Pulver oder in zusammengeschmolzenen glasigen Stücken erhalten wird.

Die Verbindung ist in drei verschiedenen Modifikationen bekannt, und zwar in zwei kristallisierten und einer amorphen. Die glasartigen, farblosen Stücke von muscheligem Bruch, die bei der Sublimation durch langsames Abkühlen erhalten werden, sind amorph. Sie haben das spezifische Gewicht 3,71 und stellen die am wenigsten beständige Modifikation dar. An feuchter Luft trüben sich die Stücke allmählich und überziehen sich mit einer undurchsichtigen, porzellanartigen Schicht, die aus kleinen oktaëdrischen Kriställchen besteht. Noch schneller vollzieht sich diese Umwandlung unter Wasser. Das spezifische Gewicht der kristallisierten Form ist geringer als das der amorphen, es beträgt 3,64. Die Umwandlung des glasartigen Arseniks in kristallisierten erfolgt unter Wärmeentbindung. Auch die Löslichkeit der beiden Formen ist verschieden, und zwar ist die amorphe die leichter lösliche, woraus sich ihre schnelle Umwandlung in die kristallisierte unter Wasser erklärt, denn die für die amorphe Modifikation gesättigte Lösung ist für die kristallisierte schon übersättigt und diese muß sich ausscheiden. Die Löslichkeit ist übrigens nur gering, 100 Teile Wasser lösen bei Zimmertemperatur 1,7 Teile kristallisierten Arsenik. Beim Auskristallisieren des Arseniks aus seiner Lösung, namentlich aus salzsäurehaltiger, macht sich ein deutliches Leuchten bemerkbar, eine Erscheinung, die man als Kristalluminescenz bezeichnet. Man kennt ferner noch eine dem monoklinen Kristallsystem angehörige Modifikation, die sowohl natürlich, als auch im sublimierten Arsenik vorkommt und allmählich ebenfalls in die oktaëdrische übergeht. Bei höherer Temperatur gehen alle drei Modifikationen direkt in den Gaszustand über, das Schmelzen zu einer Flüssigkeit läßt sich nur unter erhöhtem Druck beobachten. Die Dichte des Dampfes bei 1500° entspricht der Formel  $As_4O_6$ , erst bei 1800° besteht er aus  $As_2O_3$ -Molekeln. Auch in gelöstem Zustande besitzt die Verbindung die Molekulargröße  $As_4O_6$ , wie aus der Erhöhung des Siedepunkts hervorgeht, die Nitrobenzol durch darin gelöstes Arsentrioxyd erfährt.

Reduktionsmittel, z. B. glühende Kohle, entziehen dem Arsentrioxyd den Sauerstoff und scheiden metallisches Arsen ab. Man kann diese Reaktion zur Erkennung des Arseniks benutzen, indem man ein Körnchen davon in die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens aus schwer schmelzbarem Glase und darüber einen Splitter Holz-



Abb. 44. Nachweis von Arsenik.

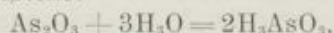
kohle bringt. Erhitzt man jetzt die Spitze in einer kleinen Flamme, so daß die Holzkohle glüht, so wird das sublimierende Arsentrioxyd reduziert und das Arsen schlägt sich an einer kühlen Stelle des Glases als glänzender schwarzer Ring nieder (Abb. 44).

Arsenik ist eins der stärksten Gifte, und zwar ist er, wie der Phosphor, ein Zellgift, d. h. er tötet das lebende Protoplasma, ohne grob verändernd auf das Eiweiß einzuwirken. Bei längerer Berührung bringt er jedes lebende Gewebe zum Absterben, er dient daher in der



Zahnheilkunde zum Abtöten der Zahnnerven. In den Magen eingeführt bewirkt er heftiges Erbrechen, sehr starke Schmerzen und reiswasserartige, choleraähnliche Diarrhöen. Das Arsen wird im menschlichen Organismus namentlich von der Leber aufgespeichert, wandert aber auch in die Knochen, in denen es wahrscheinlich als Calciumarseniat festgelegt wird. Trotz seiner starken Wirkung kann eine Angewöhnung an das Gift stattfinden, wenn mit sehr kleinen Dosen begonnen wird, die allmählich gesteigert werden. Dieses „Arsenikessen“ ist namentlich in Steiermark üblich, wo Dosen von 0,2—0,4 g genommen werden, die bei einem an das Gift nicht Gewöhnten den Tod herbeiführen würden. Die Ursache dieses Gebrauchs ist der Glaube, daß die körperliche Leistungsfähigkeit durch den Genuß des Arseniks erhöht wird. Es stellt sich aber in solchen Fällen die chronische Arsenvergiftung ein, und bei der Entziehung des Genußmittels findet ein schneller Verfall der Körperkräfte statt. In sehr geringen Mengen angewandt übt Arsenik einen Einfluß auf das Hautgewebe aus und wird daher schon seit langer Zeit in der Veterinärpraxis benutzt, da Pferde hiervon ein glattes, glänzendes Fell bekommen. Auch bei Hautkrankheiten der Menschen wird er therapeutisch verwandt. Er übt ferner einen Einfluß auf das Knochensystem aus und wird daher bei Rhachitis gegeben. Außer in der Medizin findet Arsenik zur Vertilgung schädlicher Tiere, seiner giftigen und antiseptischen Wirkungen wegen zum Ausstopfen von Tieren, ferner zur Herstellung grüner Farben, wie Schweinfurter Grün, Verwendung. In der Glasfabrikation dient er zur Läuterung der Glasflüsse, wobei er als Oxydationsmittel wirkt, indem er infolge seiner leichten Sauerstoffabgabe bewirkt, daß kohlige Substanzen, die in der Glasmasse enthalten sind, verbrennen, während Arsendämpfe entweichen.

Die wässrige Lösung des Arsentrioxyds enthält eine schwache Säure, die als arsenige Säure bezeichnet wird, und deren Anhydrid das Arsentrioxyd darstellt:



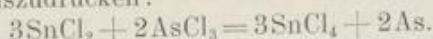
die sich aber nicht isolieren läßt, sondern beim Eindampfen der Lösung in Wasser und Arsentrioxyd zerfällt, doch ergibt sich ihre Zusammensetzung entsprechend der Formel  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  aus der ihrer Salze, die Arsenite genannt werden. Manche ihrer Salze leiten sich auch von der um eine Molekel Wasser ärmeren metarsenigen Säure  $\text{HAsO}_2$  ab. Viel leichter als in Wasser, löst sich das Arsentrioxyd sowohl in Salzsäure, als in Alkalien. Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung einen gelben Niederschlag von Silberarsenit:



Da hierbei freie Salpetersäure entsteht, so ist die Fällung unvollständig, durch vorsichtigen Zusatz verdünnten Ammoniaks wird sie vollständig. Dieser Niederschlag löst sich sowohl in Salpetersäure, als in Ammoniak leicht auf. Wie das Arsentrioxyd, wird auch die arsenige Säure leicht unter Abscheidung von Arsen reduziert. Erwärmt man eine salzsaure Arseniklösung auf einem blanken Kupferblech, so bildet sich ein eisengrauer Beschlag von Arsen, der sich beim Erhitzen verflüchtigt. In salzsaurer Lösung wird die arsenige Säure auch durch Zinnchlorür,  $\text{SnCl}_2$ , reduziert, das dabei in Zinnchlorid,  $\text{SnCl}_4$ , übergeht. Die Reduktion findet aber nur bei einem großen Überschuß von

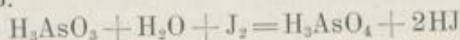


Salzsäure statt, und da in einer salzsauren Lösung von Arsenitrioxyd stets Arsenichlorid vorhanden ist (S. 206), so ist der Vorgang durch die Gleichung auszudrücken:

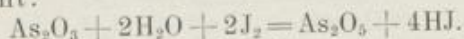


Das Arsen tritt hierbei als dunkler Niederschlag oder, wenn es in sehr geringer Menge vorhanden ist, erst allmählich als braune Trübung auf. Diese Reaktion ist heute von den meisten Arzneibüchern für den Nachweis des Arsens in den Chemikalien vorgeschrieben. Hierzu dient das BETTENDORFF'sche Reagens, eine Auflösung von Zinnchlorür in mit Chlorwasserstoff gesättigter Salzsäure. Nur solange das Reagens noch stark raucht, ist es brauchbar.

Andererseits kann die arsenige Säure auch reduzierend wirken. Durch Oxydationsmittel, wie Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, wird sie leicht in die höchste Oxydationsstufe des Arsens, die Arsensäure, übergeführt, z. B.



oder, wenn man an Stelle der Säuren die Säureanhydride in die Gleichung einführt:



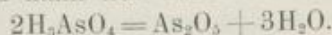
Frisch gefälltes Eisenhydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , vermag die arsenige Säure aus ihren Lösungen aufzunehmen und sie dadurch chemisch und physiologisch unwirksam zu machen, es findet daher als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen, als Antidotum Arsenici (s. dort) Verwendung. Die Wirkung des Eisenhydroxyds beruht aber nicht darauf, daß es mit der arsenigen Säure eine unlösliche Verbindung eingeht, sondern es handelt sich um eine Adsorptionerscheinung, um die Eigenschaft fester Körper, in Berührung mit einer Lösung den gelösten Stoff auf sich zu verdichten. Beim Schütteln mit reinem Wasser gibt das Eisenhydroxyd die arsenige Säure wieder ab.

Acidum arsenicosum ist der Name des arzneilich angewandten Arsenigsäureanhydrids.

**Prüfung.** Das Arsenigsäureanhydrid soll sich in 15 Teilen siedendem Wasser lösen, doch erfolgt die Lösung erst bei 1–2stündigem Kochen am Rückflußkühler. Die Prüfung erstreckt sich auf nicht flüchtige Beimengungen, wie Gips, Schwefelarspat usw. und auf einen Gehalt an Schwefelarsen. Beim Erhitzen muß sich Arsenitrioxyd ohne Rückstand und ohne zu schmelzen verflüchtigen und ein weißes aus glasglänzenden Oktaedern bestehendes Sublimat geben. Ein gelbes Sublimat würde Schwefelarsen anzeigen. In 10 Teilen Ammoniak löst sich Arsenigsäureanhydrid auf. Ein Gehalt an Schwefelarsen würde sich dadurch zu erkennen geben, daß diese Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure eine gelbe Farbe oder eine gelbe Trübung zeigt (vgl. die Reaktionen des Arsentrisulfids).

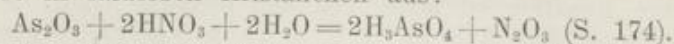
**Jodometrische Bestimmung der arsenigen Säure.** Die oben angegebene Umsetzung zwischen arseniger Säure und Jod dient zu ihrer quantitativen Bestimmung. Man löst hierzu etwa 0,1 g des über Schwefelsäure getrockneten Arsenitrioxyds in ca. 20 ccm Wasser unter Zusatz von 3 g Natriumbikarbonat, gibt nach dem Erkalten noch etwas festes Natriumbikarbonat und Stärkelösung hinzu und läßt unter Umschütteln aus einer Bürette Zehntel-Normal-Jodlösung bis zur dauernden Blaufärbung zufließen. Ein Liter der Zehntel-Normal-Jodlösung enthält 12,692 g Jod, aus der Menge der verbrauchten Jodlösung ist die Menge des Arsenitrioxyds zu berechnen (vgl. Jodometrie).

**Arsenpentoxyd oder Arsensäureanhydrid,  $\text{As}_2\text{O}_5$ , und Arsensäure,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .** Beim Verbrennen des Arsens bildet sich nur Arsenitrioxyd, das Pentoxyd kann nur durch Erhitzen von Arsensäure gewonnen werden:

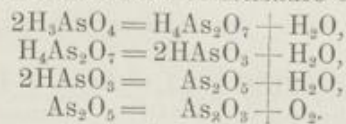




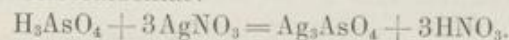
Es ist eine weiße, amorphe Masse, die bei höherer Temperatur schmilzt und schließlich verdampft, hierbei aber in Trioxyd und Sauerstoff zerfällt. Es ist hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft zu Arsensäure. Diese entsteht bei der Oxydation von Arsen trioxyd oder Arsen durch Salpetersäure, hierbei entwickeln sich große Mengen von Stickstofftrioxyd und aus der Lösung scheidet sich beim Eindampfen die Arsensäure in farblosen Kriställchen aus:



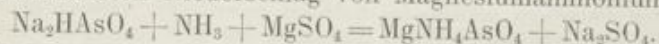
Die Zusammensetzung dieser Kristalle entspricht der Formel:  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sie enthalten also Kristallwasser, das sie bei  $100^\circ$  abgeben. Von der Arsensäure leiten sich, wie von der Phosphorsäure, zwei wasserärmere Säuren, die Pyroarsensäure,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , und die Metarsensäure,  $\text{HAsO}_3$ , ab, die beim Erhitzen aus ihr entstehen. Da die Metarsensäure bei weiterem Erhitzen in Wasser und Arsenpentoxyd und dieses in Arsen trioxyd und Sauerstoff zerfällt, vollzieht sich bei fortgesetztem Erhitzen der Arsensäure die folgende Reihe von Reaktionen:



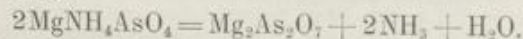
Die Pyro- und Metarsensäure sind aber nur in trockenem Zustande bekannt, beim Auflösen in Wasser gehen sie sofort in die Orthoarsensäure,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , über. In Wasser löst sich die Arsensäure mit großer Leichtigkeit, sie gehört ihrer elektrischen Leitfähigkeit zufolge zu den mittelstarken Säuren und dissoziiert im wesentlichen in die Ionen  $\text{H}^+$  und  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Sie bildet, wie die Phosphorsäure, primäre, sekundäre und tertiäre Salze, die Arseniate genannt werden. Ihre Lösungen zeigen die Reaktionen der  $\text{AsO}_4^{3-}$ -Ionen. Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung rotbraunes, sowohl in Ammoniak, als in Salpetersäure lösliches Silberarseniat:



Mit Magnesiumsalzen und mit Ammoniummolybdat reagiert die Arsensäure ebenso, wie die Phosphorsäure (S. 197). Magnesiumsulfat erzeugt in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumchlorid einen kristallisierten Niederschlag von Magnesiumammoniumarseniat:

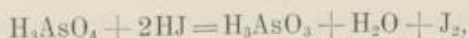


Dieser Niederschlag besitzt dieselbe Kristallform, wie das Magnesiumammoniumphosphat, und dient wie dieses zur quantitativen Bestimmung, indem es durch Erhitzen in Magnesiumpyroarseniat übergeht, das gewogen wird:



Ammoniummolybdat ruft in der salpetersauren Lösung der Arsensäure einen gelben, kristallinen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Ammoniumarseniomolybdat hervor. Hingegen unterscheidet sich die Arsensäure von der Phosphorsäure durch die Farbe des Silbersalzes, durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und durch ihre Eigenschaft, als Oxydationsmittel zu wirken, da sie leicht zu arseniger Säure reduziert wird. Während Jod in neutraler Lösung die arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert (S. 209), wird in saurer Lösung Jodwasserstoff durch Arsensäure zu Jod oxydiert:





eine Jodzinkstärkelösung wird daher durch eine angesäuerte Lösung von Arsensäure sofort gebläut. Durch die BETTENDORFF'sche Zinnchlorürlösung wird auch aus Arsensäurelösung, allerdings langsamer als aus einer solchen der arsenigen Säure, elementares Arsen abgeschieden. Die Abscheidung wird durch Erwärmen sehr beschleunigt.

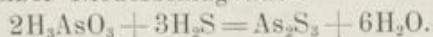
Die Arsensäure fand früher wegen ihrer oxydierenden Wirkung in der Anilinfarbenfabrikation Verwendung, heute ist sie dort durch harmlosere Oxydationsmittel verdrängt worden.

#### Schwefelverbindungen des Arsens.

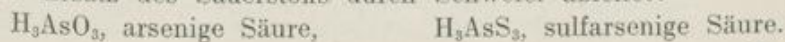
Arsen bildet mit Schwefel drei Verbindungen, das Arsendisulfid,  $\text{As}_2\text{S}_2$ , Arsentrisulfid,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , und Arsenpentasulfid,  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Die beiden ersten Verbindungen, die in der Natur vorkommen, waren schon im Altertume bekannt.

**Arsendisulfid**,  $\text{As}_2\text{S}_2$ , als Mineral Realgar genannt, bildet rubinrote Kristalle, künstlich kann man es durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel oder durch Einwirkung von Schwefel auf Arsen-trioxyd erhalten. Die Farbe der Verbindung hängt von der Feinheit der Verteilung ab, gemäß der allgemeinen Erscheinung, daß jeder gefärbte Stoff um so heller aussieht, in je feinerer Verteilung er vorliegt. In gepulvertem Zustande ist der Realgar orangefarben. Er dient zum Enthaaren von Fellen und wurde früher auch als Malerfarbe benutzt. Das künstlich dargestellte Arsendisulfid enthält häufig beträchtliche Mengen Arsenik. Die Dampfdichte der Verbindung spricht für die Formel  $\text{As}_4\text{S}_4$ , die der Formel  $\text{As}_2\text{S}_2$  entsprechende Dichte wird erst bei  $900^\circ$  erreicht, doch ist die Bezeichnung Arsendisulfid und die Formel  $\text{As}_2\text{S}_2$  allgemein gebräuchlich. Die Verbindung verbrennt zu Arsen-trioxyd und Schwefeldioxyd, sehr heftig ist die Verbrennung, wenn der Realgar mit Salpeter und Schwefel gemischt wird, sie erfolgt dann mit blendend weißem Lichte. Ein solches Gemisch dient in der Feuerwerkerei als Weißfeuer.

**Arsentrisulfid**,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , findet sich als Auripigment oder Rauschgelb in der Natur als gelbe, kristallinische Masse und kann ebenfalls durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel gewonnen werden. Es ist intensiv gelb gefärbt, schmilzt ziemlich leicht und ist in geschmolzenem Zustande rot. In amorphem Zustande fällt es aus einer angesäuerten Lösung der arsenigen Säure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag aus:

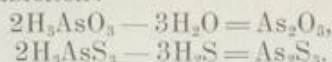


Löst man Arsen-trioxyd in reinem Wasser, so verursacht Schwefelwasserstoff keine Fällung, sondern die Lösung färbt sich nur gelb, das Arsen-trisulfid bleibt in äußerst feiner Verteilung, in dem sogenannten kolloiden Zustande, in der Flüssigkeit suspendiert, fällt aber beim Ansäuern mit Salzsäure sofort in gelben Flocken aus. In Salzsäure löst sich das Arsen-trisulfid nicht, leicht aber in Ammoniak, Ammoniumkarbonat und Ammoniumsulfid unter Bildung des Ammoniumsalzes der sulfarsenigen Säure, die sich von der arsenigen Säure durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel ableitet:

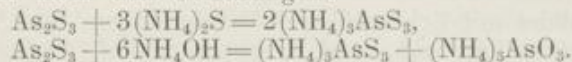




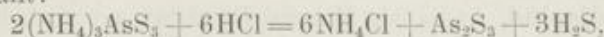
Die sulfarsenige Säure ist in freiem Zustande ebensowenig bekannt, als die arsenige Säure, ihr Ammoniumsalz aber ist von Wichtigkeit für die chemische Analyse, da auf seiner Bildung die Lösung des Arsentrisulfids beruht, durch die das Arsen von andern Metallen, deren Sulfide sich in Ammoniumsulfid nicht lösen, getrennt wird. Wie man das Arsen trioxyd als Anhydrid der arsenigen Säure auffaßt, kann man das Arsentrisulfid in entsprechender Weise von der sulfarsenigen Säure ableiten:



Die Lösung des Arsentrisulfids in Schwefelammonium und in Ammoniak vollzieht sich nach den Gleichungen:



Durch Zusatz von Salzsäure wird aus dieser Lösung das Arsentrisulfid wieder gefällt:



oder als Ionengleichung:

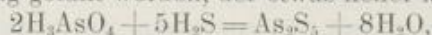


Die Ausfällung erfolgt also, weil die beiden Ionen  $\text{AsS}_3'''$  und  $\text{H}'$  nicht nebeneinander bestehen können, sondern sich zunächst zu der sehr wenig dissoziierten Sulfosäure  $\text{H}_3\text{AsS}_3$  vereinigen, die aber sofort in  $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zerfällt.

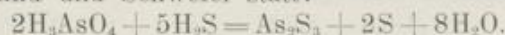
Konzentrierte Salpetersäure löst das Arsentrisulfid beim Kochen allmählich zu Arsensäure. Das Arsentrisulfid findet in der Ölmalerei als Königsgelb Verwendung, im Gemisch mit Ätzkalk dient es als Enthaarungsmittel (Rhusma).

Säuren, die sich, wie die sulfarsenige Säure, von sauerstoffhaltigen Säuren durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel ableiten, nennt man Sulfosäuren, ihre Salze Sulfosalze. Ein solches Sulfosalz ist das als Mineral vorkommende Rotgültigerz,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ .

**Arsenpentasulfid**,  $\text{As}_2\text{S}_5$ , entsteht ebenfalls aus den beiden Elementen durch Zusammenschmelzen im entsprechenden Verhältnis. Aus einer Lösung der Arsensäure in konzentrierter Salzsäure kann es in der Kälte durch einen schnellen Strom von Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag gefällt werden, der etwas heller ist als das Trisulfid:



doch findet hierbei leicht Reduktion der Arsensäure und Ausfällung von Arsentrisulfid und Schwefel statt:

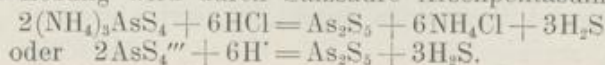


Welche von beiden Reaktionen überwiegt, hängt von der Salzsäurekonzentration und der Temperatur ab.

Das Ammoniumsalz einer der Arsensäure entsprechenden Arsen-sulfosäure,  $\text{H}_3\text{AsS}_4$ , erhält man beim Auflösen des Arsentrisulfids in gelbem Ammoniumsulfid, das neben dem normalen Ammoniumsulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , auch Polysulfide des Ammoniums enthält (S. 126):



Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure Arsenpentasulfid gefällt:





Auch das Arsenpentasulfid löst sich in Alkalien und Schwefelalkalien leicht auf unter Bildung der betreffenden Sulfarseniate.

### Kolloide Lösungen.

Daß das in Wasser unlösliche Arsentrisulfid beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung der arsenigen Säure nicht ausfällt, sondern sich nur durch seine gelbe Farbe bemerkbar macht, sich hingegen auf Zusatz von Salzsäure sofort als flockiger Niederschlag ausscheidet, ist ein einzelner Fall einer sehr verbreiteten Erscheinung. In einer typischen Lösung sind die Molekeln des gelösten Stoffes entweder einzeln oder doch nur in solchen Aggregaten vorhanden, daß sie die Durchsichtigkeit des Lösungsmittels nicht beeinflussen. Ballen sie sich in größeren Mengen zusammen, so entsteht eine Suspension, d. h. die einzelnen Partikelchen werden sichtbar und scheiden sich schließlich als Niederschlag ab. Bei den kolloiden Lösungen handelt es sich um Stoffe, die sehr große Molekeln oder ganz feine Suspensionen bilden, so daß sie den Übergang von den eigentlichen Lösungen zu den Suspensionen darstellen. Durch sie wird die Grenze zwischen Lösungen und Suspensionen verwischt. Unsere Kenntnisse über Kolloide gehen auf GRAHAM zurück, der 1862 zuerst die bis dahin bekannten Fälle von Löslichkeit solcher Niederschläge, die sonst als unlöslich gelten, von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachtete. Auf Grund seiner Untersuchungen über die Diffusion gelöster Stoffe durch Membranen (S. 73) teilte er die gelösten Substanzen in zwei Klassen: in solche, die aus der Lösung durch die Membran in reines Wasser diffundieren, zu denen die Salze, Säuren und Basen, also alle Elektrolyte gehören, aber auch viele Nichtelektrolyte, wie Zucker, und in solche, die die Eigenschaft der Dialyse nicht besitzen. Die dialysierbaren Substanzen nannte er Kristalloide, die andern Kolloide (von kolla, Leim). Die Lösungen der Kolloide wurden als keine wahren, sondern als Pseudolösungen betrachtet, doch fand schon GRAHAM, daß jedes Kolloid neben der Form, in der es eine Pseudolösung zu bilden vermag, auch eine unlösliche Modifikation besitzt, in der es aus der Pseudolösung durch Zusatz eines Elektrolyten, z. B. eines Salzes, als meistens gelatineartige Masse gefällt werden kann. Die in Wasser lösliche Form eines Kolloids nennt man Hydrosol (von solutum), die ausgefällte und nicht mehr lösliche Form Hydrogel (von gelatum). Die Unfähigkeit der Kolloide zu diffundieren, rührt offenbar daher, daß ihre Molekeln oder die Aggregate, zu denen sich die Molekeln zusammenballen, zu groß sind, um die Poren der Membran zu durchdringen, sie sind aber klein genug, um durch die Poren des Filtrierpapiers zu gehen, kolloide Lösungen lassen sich daher ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung filtrieren. Sie sind mehr oder weniger trübe, häufig nicht im zerstreuten Licht, die Trübung macht sich aber bemerkbar, wenn ein intensiver Lichtstrahl durch die Lösung fällt. Die größte Neigung zur Bildung kolloider Lösungen werden Substanzen mit sehr großen Molekeln besitzen, wie die Eiweißkörper, doch scheint es, daß die meisten Stoffe kolloide Lösungen bilden können. In neuerer Zeit ist es gelungen, auch eine Anzahl von Metallen in kolloiden Zustand überzuführen. Wenn das Arsentrisulfid durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, so beruht das mithin darauf, daß es kolloid



gelöst bleibt, auf Zusatz eines Elektrolyten, wie Salzsäure, fällt es aus. Da die kolloid gelösten Substanzen das Bestreben besitzen, sich zusammenzuballen, so flockt nach einiger Zeit das Kolloid von selbst aus, durch Kochen wird die Ausfällung sehr beschleunigt. Die aus ihren Lösungen ausgefällten Kolloide besitzen keine Kristallgestalt, sie sind amorph, sie haben zum Teil die Fähigkeit, sich in reinem Wasser zu lösen, verloren, manche aber behalten sie bei, namentlich in frisch gefälltem Zustande sind die meisten mehr oder weniger löslich, und es ergibt sich daraus die für die Analyse wichtige Regel, zum Auswaschen solcher Niederschläge nicht reines Wasser zu verwenden, sondern solches, das einen Elektrolyten gelöst enthält.

### Antimon, Sb.

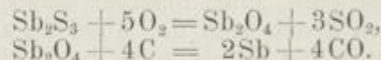
Atomgewicht 120,2.

Das vierte Element der Stickstoffgruppe, das Antimon, nähert sich in seinen Eigenschaften noch mehr den Metallen als das Arsen, dem es in der Zusammensetzung und den Eigenschaften seiner Verbindungen sehr nahe steht. Es findet sich, allerdings selten, gediegen, hingegen sind seine Verbindungen ziemlich verbreitet. Das wichtigste und technisch allein in Betracht kommende Antimonerz ist der Grauspießglanz, der aus kristallisiertem Antimontrisulfid,  $Sb_2S_3$ , besteht. In Verbindung mit den Sulfiden anderer Metalle, wie Blei, Kupfer, Silber, kommt es in den Fahlerzen vor. Der Grauspießglanz war schon im Altertume bekannt und wurde von den Frauen zum Dunkel färben der Augenbrauen benutzt. Daher rührt der lateinische Name des Elements Stibium (von stibo, ich stoße, weil das Erz erst gepulvert werden mußte, ehe es zur Spießglanzsalbe Verwendung finden konnte).

Um aus dem Spießglanz elementares Antimon zu gewinnen, trennt man ihn durch einen Schmelzprozeß, Aussaigern, von der beigemengten Gangart. Das abfließende Antimonsulfid, „Antimonium crudum“, wird mit Eisen zusammengeschmolzen, das ihm den Schwefel entzieht:



oder es wird durch Rösten in Oxyde übergeführt, die durch Kohle reduziert werden. Es bildet sich bei dem Röstprozeß im wesentlichen Antimontetroxyd:



Um das zu medizinischen Präparaten verwandte Antimon völlig von Arsen zu befreien, schmilzt man es mit dem anderthalbfachen seines Gewichts Natronsalpeter und dem halben Gewicht Soda, dabei geht das Arsen in das leicht lösliche Natriumarseniat,  $Na_3AsO_4$ , das Antimon in schwer lösliches Natriumpyroantimoniat über, die durch heißes Wasser leicht getrennt werden können. Das Antimoniat wird durch Glühen mit arsenfreier (durch Verkohlen von Weinstein erhaltener) Kohle wieder zu elementarem Antimon reduziert.

Das reine Antimon ist silberweiß, glänzend, hart und sehr spröde. Es leitet Wärme und Elektrizität, besitzt also die Eigenschaften eines Metalls. Sein spezifisches Gewicht beträgt 6,5, es schmilzt bei  $630^{\circ}$