

Phosphorsulfochlorid, PSCl_3 . Aus PCl_3 und S bei 130° im geschlossenen Rohr; am bequemsten bei 150° nach der Gleichung: $\text{P}_2\text{S}_5 + 3\text{PCl}_5 = 5\text{PSCl}_3$. Leicht bewegliches, farbloses, stark die Schleimhäute angreifendes Oel. Siedep. 125° . Specif. Gew. 1.168 bei 0° . Wird durch Wasser langsam zersetzt.

Phosphorsulfobromid, PSBr_3 . Man löst am besten gleiche Theile Schwefel und Phosphor für sich in CS_2 auf und lässt zu der Mischung 8 Theile Brom zufließen. Gelbe reguläre Octaeder, Schmp. 38° , die durch Wasser nur langsam zersetzt werden.

13. Arsen.

$\text{As} = 75.1$.

Das Arsen gehört zu den in der Natur sehr verbreiteten Elementen. Gediegen findet es sich als sogenannter Scherbenkobalt, gewöhnlich in feinkörnigen Massen mit nierenförmiger, durch Suboxyd geschwärzter Oberfläche, seltener in hexagonal rhomboedrischen Krystallen. Die natürlich vorkommenden Sulfide des Arsens, Realgar, AsS und Auripigment, As_2S_3 , waren schon im Alterthum bekannt und wurden von den Schriftstellern ohne besondere Unterscheidung als *ἀρσενικόν* bezeichnet. Häufiger noch trifft man Arsen in Verbindung mit Metallen, besonders als Arseneisen, FeAs_2 , Arsennickel, NiAs_2 , Speiskobalt, $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_2$. Dabei können sich eigenthümlicherweise die sonst so verschiedenen Elemente Schwefel und Arsen in wechselnden Verhältnissen ohne Aenderung der Krystallform ersetzen, ganz so, wie dies etwa die untereinander sehr ähnlichen Metalle Co, Ni, und Fe im Speiskobalt (s. o.) thun, z. B. im Arsenkies, $\text{Fe}(\text{S}, \text{As})_2$, Kobaltglanz, $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{S}, \text{As})_2$. Kleine Mengen von Arsen findet man in vielen Mineralien, namentlich auch in allen Schwefelkiesen, aus denen es in die Schwefelsäure und in die Präparate, für deren Darstellung letztere dient, übergeht. Arsen ist auch in den meisten Mineralquellen und im Meerwasser spurenweise aufgefunden worden.

Der weisse Arsenik, Arsentrionyd As_2O_3 , der als Mineral sowohl in regulären (Arsenikblüthe oder Arsenolith), wie monoclinen Krystallen (Claudetit) auftritt, wurde künstlich zuerst von Geber (8. Jahrhundert) durch Rösten von Schwefelarsen dargestellt. Die Reduction des Arseniks zu „metallischem Arsen“ lehrte zuerst Albertus Magnus (13. Jahrhundert). Auch Salze der Arsensäure AsO_4H_3 finden sich, obwohl seltener, in der Natur.

Das Arsen wurde früher aus Arsentrionyd durch Reduction mit Kohle gewonnen; jetzt stellt man es nur noch durch Erhitzen in thönernen Röhren aus Arsenkies dar, welcher in zurückbleibendes Schwefeleisen und übersublimirendes Arsen zerfällt. Zur Reinigung sublimirt man das Arsen nochmals, nachdem man etwas pulverisirte Kohle zugegeben hat. Man erhält es so in stahlgrauen, glänzenden, spitzen Rhomboëdern, die mit Antimon und Tellur gleiche Krystallform aufweisen (isomorph sind) und unter dem Namen Scherbenkobalt (s. o.) auch als Mineral auftreten. Sein spec. Gew. bei 14° ist 5.727. Es ist spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Arsen verflüchtigt sich unter gewöhnlichem Druck (sublimirt), ohne sich vorher zu verflüssigen; erhitzt man es aber etwa in

einem zugeschmolzenen Glasrohr, dann schmilzt es unter dem stärkeren Druck seiner eigenen Dämpfe bei ca. 450° . Verflüchtigt man Arsen in einer Glasröhre in einem raschen Wasserstoffstrom, so setzt es sich theilweise krystallinisch, theilweise amorph (oder mikrokrySTALLINISCH) als schwarze glasglänzende Masse oder graues Pulver wieder ab und hat dann das spec. Gew. 4.71; bei 360° geht das amorphe Arsen wieder in krystallisirtes über. Der Dampf des Arsens ist citronengelb und hat bei 560° bis 860° das spec. Gew. 10.6 bis 10.2, woraus folgt, dass das Arsenmolekül, wie dasjenige des Phosphors, aus 4 Atomen besteht: As_4 , wofür sich 10.4 berechnet; bei 1700° nähert sich die Dichte dem Werth für As_2 .

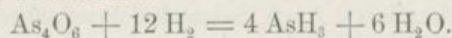
In seinem chemischen Verhalten schliesst sich das Arsen ganz an den Phosphor an, zeigt indessen schon in mehrfacher Hinsicht Annäherung an die Metalle. An der feuchten Luft überzieht sich das Arsen oberflächlich rasch mit einer schwarzen Oxydationsschichte, die man indessen leicht z. B. durch Erwärmen in einem Probirrohr verjagen kann. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich zu weissem Arsen trioxyd, und in Sauerstoffgas verbrennt es zu demselben mit glänzendem Licht. Mit Chlor verbindet es sich gleichfalls unter Feuererscheinung. Salpetersäure und Königswasser oxydiren es höchst energisch zu arseniger Säure und Arsensäure. Mit Metallen wie K, Na, Mg, Cu, Ni lässt sich das Arsen zu Arsenmetallen zusammenschmelzen.

Das Arsen und die meisten seiner Verbindungen sind sehr giftig; weshalb im Hinblick auf seine weite Verbreitung sein scharfer Nachweis für den Chemiker von grossem Interesse ist. Derselbe wird namentlich auch mit Hilfe des gasförmigen Arsenwasserstoffs ausgeführt.

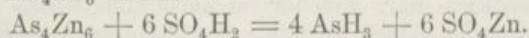
Arsenwasserstoffgas (Arsin), AsH_3 .

Dem gasförmigen Ammoniak NH_3 und dem Phosphin PH_3 entspricht in mehrfacher Hinsicht der Arsenwasserstoff AsH_3 .

Zuerst beobachtete Scheele 1775, dass ein Gemisch von Wasserstoff mit Arsenwasserstoff, wie man es bei der reducirenden Einwirkung von Zink auf Arsensäure erhält, beim Verbrennen Arsenik As_2O_3 absetzt; desgleichen wurde darauf die Bildung des arsenhaltigen Gases beim Zusammenbringen von Zink und verdünnter Schwefelsäure mit weissem Arsenik beobachtet:

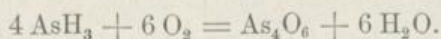


Soubeiran lehrte später die Reindarstellung dieses furchtbaren Gifts aus Arsenzink (aus den Elementen durch Zusammenschmelzen bei Luftabschluss) As_4Zn_6 kennen:



Der Arsenwasserstoff, AsH_3 , ist ein farbloses, selbst bei starker Verdünnung sehr widerlich riechendes Gas, dessen Einathmen Icterus (bösaartige Gelbsucht) und Tod zur Folge hat. Durch sehr starke Abkühlung condensirt er sich zu einer Flüssigkeit, die bei -55° siedet; bei -120° erstarrt er krystallinisch und schmilzt wieder bei -113.5° . In Wasser löst sich etwa das fünffache Volum des Gases; in Lösung wird es durch den Sauerstoff der Luft zersetzt.

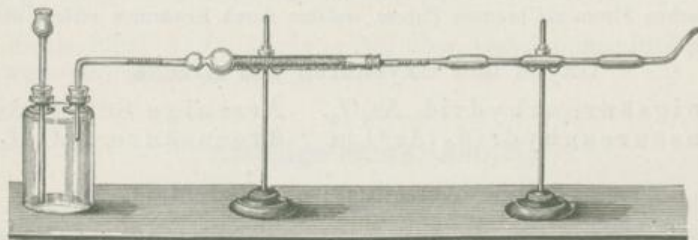
Entzündet, verbrennt der Arsenwasserstoff mit bläulicher Flamme zu Arsentríoxýd:



Auf höhere Temperatur erhitzt, zerfällt er oberhalb 230° in die Elemente: $4 \text{AsH}_3 = \text{As}_4 + 6 \text{H}_2$.

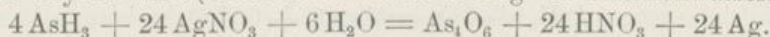
Der Nachweis des Arsenwasserstoffs und dadurch in vielen Fällen auch derjenige des Arsens, lässt sich mit grösster Empfindlichkeit mittelst des Marsh'schen Verfahrens geben. In einer Gasentwickelflasche (Fig. 105) übergiesst man reines gekörntes Zink mit etwas Wasser, setzt die auf Arsen zu prüfende Substanz zu, nachdem man sie vorher

Fig. 105.



nöthigenfalls (z. B. aus Arsensulfid) durch Eindampfen mit reiner Salpetersäure auf dem Wasserbad in Arsensäure übergeführt hat (organische Substanzen sind gleichfalls ganz zu zerstören). Sodann giesst man durch die Trichterröhre etwas verdünnte reine Schwefelsäure (1:3 Wasser) zu dem Zink, worauf die alsbald beginnende Wasserstoffentwicklung alle Luft aus dem Apparat verdrängt, während der nascirende Wasserstoff allmählich die Arsensäure oder arsenige Säure in Arsenwasserstoffgas überführt. Zum Trocknen leitet man das Gemisch der entweichenden Gase zunächst durch eine Röhre mit Chlorcalcium und lässt dasselbe hierauf in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase treten, welche in eine feine Spitze ausgezogen ist. Wird die letztere Röhre an einer Stelle durch die Flamme eines Gasbrenners zum Glühen erhitzt, so zersetzt sich der Arsenwasserstoff und das Arsen scheidet sich als braunschwarzer, stark glänzender Anflug vor der Flamme ab (Arsenspiegel). Entzündet man das dem Apparat entströmende Gas, dann verbrennt der Wasserstoff zu Wasser und der Arsenwasserstoff mit graublauer Flamme zu Arsentríoxýd und Wasser; beschränkt man jedoch den Zutritt des Luftsauerstoffs zur Flamme, indem man eine kalte Porzellanschale schräg geneigt in letztere hineinhält, so verbrennt in Folge seiner grösseren Verwandtschaft zum Sauerstoff nur der Wasserstoff, der Arsenwasserstoff wird durch die Hitze dissociirt und das Arsen scheidet sich auf der kalten Porzellanfläche ab (Arsenflecken). In Natriumhypochlorit lösen sich diese braunschwarzen Flecken in Folge von Oxydation auf (Unterscheidung von den ähnlichen Antimonflecken). Zum Nachweis kann man den Arsenwasserstoff auch in eine mässig concentrirte Lösung von Silbernitrat leiten, wodurch er unter Aus-

scheidung von metallischem Silber vollständig zu gelöster arseniger Säure oxydirt wird (Unterschied und Trennung von Antimonwasserstoff).



Die basischen Eigenschaften des Arsins AsH_3 treten noch mehr zurück, wie bei der entsprechenden Phosphorverbindung, so dass man z. B. Salze der Halogenwasserstoffsäuren mit dem Arsin nicht mehr kennt.

Fester Arsenwasserstoff, As_4H_2 .

Ein dem flüssigen P_2H_4 entsprechender As_2H_4 ist nicht bekannt, wohl aber Derivate desselben, die sog. Kakodylverbindungen, z. B. $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$. Dagegen hat man als Analogon des festen P_4H_2 einen festen Arsenwasserstoff As_4H_2 . Derselbe entsteht aus Arsenmetallen, besonders Arsenkalium oder -natrium mit Wasser neben dem gasförmigen AsH_3 , und aus diesem letzteren durch manche oxydirende Substanzen und auch durch den elektrischen Strom als braunes Pulver, welches durch Erwärmen zerlegt wird.

Oxyde und Oxysäuren des Arsens.

Arsenigsäureanhydrid, As_4O_6 . Arsenige Säure, AsO_3H_3 .
Arsensäureanhydrid, $(\text{As}_4\text{O}_5)_n$. Arsensäure, AsO_4H_3 .

Arsentrioxyd, Arsenigsäureanhydrid, As_4O_6 .

Diesen Körper, das Verbrennungsproduct des Arsens an der Luft oder in Sauerstoff, dessen Moleculargrösse, vermittelt der Dampfdichte, bei ca. 500° zu As_4O_6 bestimmt wurde (Mitscherlich), kennt man schon seit langer Zeit als „weissen Arsenik“. Er wurde auch als „Hüttenrauch“ bezeichnet, weil er beim Rösten von Arsenmetallen als weisser Rauch entweicht, der sich zu einem weissen Pulver verdichtet.

Auf diesem letzteren Wege wird das Arsenigsäureanhydrid im Grossen gewonnen, indem man die Arsenerze (Arsenkies u. s. w.) in Flammöfen röstet und das Product in langen gemauerten Canälen oder Kammern sich absetzen lässt. Der so erhaltene pulverförmige weisse Arsenik („Giftmehl“) wird häufig nochmals in cylindrischen gusseisernen Kesseln sublimirt, wobei man es durch rasche Abkühlung regulär krystallinisch (s. u.), durch langsame Abkühlung aber als durchsichtiges amorphes „Arsenglas“ erhält, welches das spec. Gew. 3.74 hat, und beim Erhitzen schmilzt, bevor es sich verflüchtigt.

Durch längeres Aufbewahren wird dieses Arsenglas undurchsichtig und porzellanartig, indem es in die krystallinische Modification übergeht; die Umwandlung schreitet von der Aussenfläche allmählich nach dem Innern fort, wovon man sich durch Zerschlagen eines Stücks leicht überzeugen kann. Nach dem Auflösen in heissem Wasser, von dem es freilich nur wenig aufgenommen wird, oder besser in heisser Salzsäure scheidet das Arsenigsäureanhydrid sich, ohne in ein Hydrat AsO_3H_3 überzugehen, in farblosen durchsichtigen regulären Oktaedern wieder aus. Interessant ist die im Dunkeln wahrnehmbare starke Lichtentwicklung beim Auskrystallisiren des in Salzsäure gelösten amorphen Arsenglases, die vermuthlich vom Uebergang der amorphen in die krystallisirte Modification herrührt. Die regulär oktaedrische Form ist auch diejenige des natürlich vorkommenden Arsenoliths (Arsenikblüthe).

Das spec. Gew. dieser Krystalle ist 3.69. Zu seiner Lösung braucht das krystallinische Arsenigsäureanhydrid 80 Theile kalten Wassers, während das amorphe sich schon in 25 Theilen löst; Alkohol löst es noch weit weniger. Das krystallisirte Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich ohne zu schmelzen.

Das Arsenigsäureanhydrid findet sich krystallisirt auch in monoklinen Prismen, welche Wöhler zuerst in einem Röstofen für Kobalterze beobachtete. Als Mineral wurde diese Form (Claudetit) in Portugal entdeckt. Man erhält sie durch Auflösen von viel amorphem As_4O_6 in kochender Kalilauge, beim Erkalten.

Schmilzt man Arsenigsäureanhydrid in eine Glasröhre ein und taucht dieselbe in Sand, den man auf 400° erhitzt, so findet man nach dem Erkalten unten Arsenglas, in der Mitte monocline und oben oktaedrische Krystalle.

Kohle führt As_4O_6 leicht in As_4 über, Oxydationsmittel in AsO_4H_3 , Chlorwasserstoffsäure in AsCl_3 .

Arsenige Säure, AsO_3H_3 .

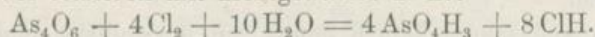
Aus der sauer reagirenden wässrigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids lässt sich arsenige Säure AsO_3H_3 , als Hydrat nicht isoliren, sondern nur das Anhydrid. Dagegen kennt man sehr gut charakterisirte arsenigsaure Salze oder Arsenite von der Formel AsO_3M , so das gelbe in Wasser unlösliche Silbersalz AsO_3Ag ; ausserdem gibt es „Metallsalze“, welche einer Hydratform AsO_3H entsprechen, wie AsO_3K , und andere Salze von noch complicirterer Form. Wie die freie arsenige Säure gehen auch die Arsenite, speciell die wasserlöslichen der Alkalien, unter Sauerstoffaufnahme leicht in Arseniate über und werden daher als Reductionsmittel benutzt. Arsenigsäureanhydrid und Arsenite sind sehr giftig; schon wenige Milligramme bewirken Vergiftungssymptome und 0.1 g wirkt meistens tödtlich; als Gegengift benutzt man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat (zu 6 Theilen einer Lösung von normalem Ferrisulfat setzt man 12 Theile Wasser und hierauf eine Mischung von 0.7 Theilen schwach gebrannter Magnesia mit 12 Wasser), welches den Arsenik in unlösliche und unschädliche Form umwandelt; merkwürdigerweise kann der Organismus sich durch Gewöhnung gegen die Wirkung des Gifts bis zu einem gewissen Grade abstumpfen. Tapeten sind mitunter in Folge grüner arsenhaltiger Farben giftig und schaden hauptsächlich durch ihren Staub.

Arsensäureanhydrid, $(\text{As}_2\text{O}_5)_n$.

Arsensäure (s. u.) gibt bei starkem Erhitzen alles Wasser ab und es bleibt das Anhydrid von der empirischen Formel As_2O_5 zurück. Dasselbe bildet eine weisse Masse (spec. Gew. 3.734), die in Wasser schwer, aber schliesslich sehr reichlich löslich ist, und an feuchter Luft nach einiger Zeit unter Rückbildung von Arsensäure zerfliesst. $2 \text{As}_2\text{O}_5$ zerfällt bei hoher Temperatur in As_4O_6 und 2O_2 .

Arsensäure, AsO_3H_3 .

Scheele erhielt 1775 die Arsensäure durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von Wasser mit weissem Arsenik As_4O_6 , ferner durch Behandeln des letzteren mit Königswasser z. B.:



In grösserem Maassstabe wird Arsensäure durch Erwärmen von Arsenik mit starker Salpetersäure dargestellt. Sie bildet durchsichtige, krystallwasserhaltige rhombische Prismen oder Tafeln $2\text{AsO}_3\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$, die an feuchter Luft zerfliessen.

Die Arsensäure schmeckt sauer und metallisch; als Gift wirkt sie etwas weniger heftig wie die arsenige Säure, in concentrirter Lösung auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie findet Verwendung in der Farbenindustrie (ältere Fuchsindarstellung). Die arsensauren Salze oder Arseniate sind isomorph mit den analog zusammengesetzten Phosphaten. Wie letztere geben auch die löslichen Arseniate der Alkalien mit Ammoniak, Salmiak und Magnesiumsulfat (Magnesiainmixtur) einen krystallinischen Niederschlag $\text{AsO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$ und mit einer Lösung von Ammoniummolybdat eine gelbe Fällung; dagegen ist das Silberarseniat, AsO_4Ag_3 , dunkelrothbraun. Den sichersten Unterschied für Phosphor und Arsen bietet aber die Fällbarkeit des letzteren durch Schwefelwasserstoff (s. u. Arsensulfide). Um Arsensäure und Arseniate auf trockenem Wege zu Arsen zu reduciren, erhitzt man sie mit Soda und Cyankalium (wobei das Cyanid, CNK, in Cyanat, CNOK, übergeht).

Bei 100° entweicht das Krystallwasser der Arsensäure und es bleibt Orthoarsensäure, $\text{AsO}(\text{OH})_2$, als krystallinisches Pulver zurück; dieses gibt bei $140\text{--}180^\circ$ unter Wasserabspaltung ein inneres Anhydrid, Pyroarsensäure, $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4 = \text{AsO}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$, harte glänzende Krystalle, die bei 200° unter plötzlicher Entwicklung von Wasserdampf erweichen und alsdann zu einer farblosen, perlmutterglänzenden Masse von Metaarsensäure, AsO_3H , erstarren; in diesen Beziehungen verhält sich mithin die Arsensäure der Phosphorsäure vollkommen ähnlich. Ein Unterschied von der letzteren, deren anhydrische Formen auch in wässriger Lösung existiren können, ist jedoch der, dass die Hydratformen der Arsensäure sich in Wasser unter Erhitzung zu gewöhnlicher (Ortho-) Arsensäure lösen.

Als dreibasische Säure bildet die Arsensäure drei Reihen von Salzen; von den normalen sind nur diejenigen der Alkalien in Wasser löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen geht das einfach saure Natriumarseniat, $\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H}$, in Natriumpyrarseniat, $\text{As}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, über, und das zweifach saure Natriumarseniat AsO_4NaH_2 liefert Natriummetarseniat, AsO_3Na ; wie die Hydrate existiren diese Salze nur im festen Zustande und gehen mit Wasser sofort wieder in die betreffenden Orthoarseniate über.

Halogenverbindungen des Arsens.

Arsentrifluorid, AsF_3 . Aus CaF_2 , SO_4H_2 und As_4O_6 . Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, von sehr giftigen Eigenschaften. Erstarrt bei -8.5° zu einer Krystallmasse. Sdp. 63° . Specif. Gew. 2.73.

Arsenpentafluorid, AsF_5 . Nur in Form von Doppelverbindungen bekannt, die sich beim Auflösen von Kaliumarseniat in Fluorwasserstoff bilden, z. B. $\text{AsF}_5 + 2\text{FK} + \text{H}_2\text{O}$.

Arsenrichlorid, AsCl_3 . Arsen verbindet sich selbst bei einem Chlorüberschuss nur mit 3 Cl zu AsCl_3 , welches so dargestellt und durch Rectificiren über Arsen gereinigt wird. Der mehr metallische Charakter des Arsens gegenüber dem Phosphor zeigt sich jedoch auch darin, dass man Arsenrichlorid schon beim Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit starker wässriger Salzsäure erhält ($\text{As}_2\text{O}_3 + 12 \text{ClH} = 4 \text{AsCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$); am bequemsten gewinnt man es, indem man zu einer Mischung von 4 Theilen weissem Arsenik mit 10 Theilen Schwefelsäure, in einer tubulirten, mit gut gekühlter Vorlage verbundenen Retorte, nach und nach durch vorherige Schmelzung entwässertes Chlornatrium zufügt. Arsenrichlorid bildet eine farblose, ölige, an feuchter Luft rauchende, sehr giftige Flüssigkeit. Von überschüssigem Chlor frei, erstarrt es bereits bei -18° zu weissen glänzenden Nadeln; es siedet bei 134° . Spec. Gew. 2.205 bei 0° . — Mit wenig Wasser geht es in Arsenhydroxychlorid $\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (kleine Krystallnadeln) über, durch mehr Wasser wird es in Salzsäure und schwer lösliche Arsenigsäureanhydrid zerlegt, welches letzteres sich theilweise als krystallinisches Pulver am Boden absetzt:



trotzdem verflüchtigt sich Arsenrichlorid als solches beim Kochen mit einer selbst sehr verdünnten Salzsäure.

Arsentribromid, AsBr_3 . Direct aus den Componenten. Farblose, zerfliessliche und durch Wasser zersetzliche Krystalle. Smp. ca. 20° ; Sdp. 220° ; spec. Gew. 3.66.

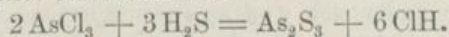
Arsendijodid, As_2J_4 . Entsteht am leichtesten beim 8stündigen Erhitzen von 1 Theil Arsen mit 2 Theilen Jod auf 230° . Dunkelrothe krystallinische Masse. Beim Erhitzen gibt $3 \text{AsJ}_3 = \text{As} + 2 \text{AsJ}_3$.

Arsentriiodid, AsJ_3 . Aus berechneten Mengen der Bestandtheile in CS_2 -Lösung. Rothe, glänzende hexagonale Tafeln. Sublimirbar.

Schwefelverbindungen des Arsens.

Arsendisulfid, As_2S_2 . Kommt natürlich unter der Benennung Realgar in rubinrothen, monoclinen Prismen von spec. Gew. 3.6 vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in Röhrenöfen als „Arsenrubin“ oder „Rothglas“ (ältere Malerfarbe; es wird mit 12 Theilen NO_3K und 3.5 Theilen Schwefel zum indischen Weissfeuer benutzt).

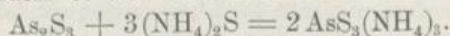
Arsentrisulfid, As_2S_3 . Das in kurzen rhombischen Säulen auftretende gelbe Auripigment, vom spec. Gew. 3.5 ist ein mineralisches Vorkommen des Arsentrisulfids. Man kann dieses auf trockenem Wege wie in wässriger Lösung darstellen. Aus den mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösungen des Arsenigsäureanhydrids fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff citronengelbes, in Wasser und Salzsäure unlösliches amorphes Arsentrisulfid:



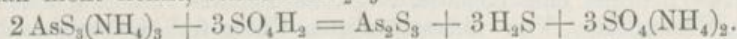
Man erhält das Trisulfid aus den Lösungen der Arsensäure erst, nachdem man durch schweflige Säure die Reduction derselben zu arseniger Säure bewirkt hat. H_2S reducirt in der Kälte nur äusserst langsam, etwas besser bei $60-70^\circ$, ohne Ueberschuss und bei möglicher Abwesenheit von Salzsäure angewendet. Jedoch gelingt es nicht,

die Arsensäure vollständig zu reduciren, so dass der aus Arsensäure mit H_2S erhaltene Niederschlag ein Gemisch von As_2S_3 , S_2 und As_2S_5 ist. Unter Umständen erhält man so wohl reines As_2S_3 (s. d.), dagegen niemals von diesem freies As_2S_5 . — Das Arsentrisulfid schmilzt zu einer rothgelben Flüssigkeit, die bei etwa 700° sich unzersetzt verflüchtigt.

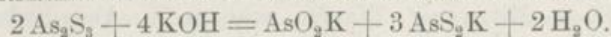
Gegenüber Schwefelalkalien verhält sich das Arsentrisulfid wie ein Säureanhydrid, indem es sich zu Sulfarseniten auflöst:



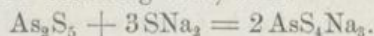
Auf Säurezusatz fällt aus solchen Lösungen nicht sulfarsenige Säure, die man nicht kennt, sondern As_2S_3 :



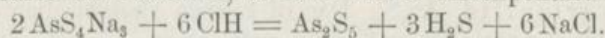
Arsentrisulfid löst sich in Alkalien zu Arsenit neben Sulfarsenit:



Arsenpentasulfid, As_2S_5 . Sättigt man eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung von Arsensäure oder arsensaurem Alkali in luftfreiem Wasser mit Schwefelwasserstoff und erwärmt bei Luftabschluss (in verstopfter Flasche) 1 Stunde im Wasserbad, so erhält man Arsenpentasulfid. Zunächst gibt der Schwefelwasserstoff mit Arsensäure Sulfoxyarsensäure: $\text{AsO}_4\text{H}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{AsO}_3\text{SH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, welche in's Pentasulfid übergeht, wenn die Lösung mit H_2S gesättigt gehalten wird: $2\text{AsO}_3\text{SH}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$. Findet dagegen ein Theil der Sulfoxyarsensäure Gelegenheit, sich zu zerlegen: $2\text{AsO}_3\text{SH}_3 = \text{As}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, dann ist dem Niederschlag Schwefel und As_2S_3 beigemengt (s. o.). Durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile gewinnt man auch As_2S_5 . Es ist hellgelb, leicht schmelzbar und sublimirt bei Luftabschluss ohne Zersetzung. In Alkalien und Schwefelalkalien ist Arsenpentasulfid leicht löslich; mit den letzteren ebenso beim Sättigen von Alkaliarseniat mit Schwefelwasserstoff bilden sich Thioarseniate, von welchen besonders diejenigen mit Alkalimetallen gut krystallisirbar und beständig sind, z. B.



Thioarseniate entstehen auch aus As_2S_3 und Polysulfiden, wie z. B. Mehrfachschwefelammonium. Setzt man zu der verdünnten Lösung von Natriumthioarseniat Salzsäure, so fällt wieder Arsenpentasulfid aus:



14. Antimon.

$\text{Sb} = 119.9.$

In der Natur findet sich gediegenes Antimon (lat. Stibium) nur an vereinzelten Orten in rhomboedrischen Krystallen; sein Hauptvorkommen ist das Grauspiessglanzerz (auch Antimonglanz oder Stibnit) = Schwefelantimon, Sb_2S_3 , welches bereits im Alterthum bekannt war und schon damals das Ausgangsmaterial für reines Antimon wie für die Darstellung und Untersuchung der Antimonverbindungen gebildet hat. Ausserdem aber finden sich schwefelhaltige Anti-