

Brechstein. Das unverfälschte Präparat erfordert 76,4 cg Jod, da $76,4 \times 1,309 = 100$.

Antimonblei (Hartblei) s. Blei.

Sonstige Beispiele für die Analyse antimonhaltiger Substanzen s. „E. F. Kammelsberg, Zeit-

faben für die quant. chem. Analyse 2c., 4. Aufl., Berlin 1886“ u. A.: Letternmetall S. 77, Britanniametall S. 79, Antimonglanz S. 86, Rothgültigerz S. 99, Bournonit S. 100, Fahlerz S. 101, Blei S. 204, Bleistein S. 88. Kerl.

Arsen.

As. Atomgewicht 75 (74,9 nach W. Meyer und Seubert.)

Geschichtliches. Das metallische Arsen, obgleich dasselbe in der Natur im gediegenen Zustande vorkommt, scheint den Alten nicht bekannt gewesen zu sein, sondern nur arsenige Säure und das gelbe und rothe Schwefelarsen, welche schon Aristoteles unter dem Ausdruck *σανδαράχη* und dessen Schüler Theophrastos als *ἀρσενικόν* oder *ἀρσενικόν* erwähnt. Ausführliche Berichte giebt aber erst Dioskorides über diese von ihm *σανδαράχη* genannten Verbindungen, welche von den Alten in der Heilkunst und in der Malerkunst benutzt wurden. Dieser Schriftsteller erwähnt auch, daß man durch Rosten des Arsens (resp. der obigen Arsenverbindungen) einen ganz neuen Körper erhalte, führt aber nichts, wie auch ebenso wenig Plinius, über die giftigen Eigenschaften des neu entstandenen Körpers an, spricht aber schon von *Sperment* oder *auripigmentum* und *Sandaracha* (Realgar); erst Geber (im 8. Jahrhundert n. Chr. Geb.) redet vom weißen Arsenik, welchen er durch Verbrennen des Schwefelarsens erhalten zu haben scheint. Albertus Magnus kannte im 13. Jahrhundert schon das Metall, Hencfel lehrte es 1725 durch Sublimation herstellen, nachdem es schon 1694 von Schröder aus arseniger Säure, die Avicenna im 11. Jahrh. schon als giftiges *arsenicum album* beschreibt, dargestellt worden. Brandt untersuchte das Arsen näher (1733) und erkannte dasselbe als einfachen Körper.

Weitere Untersuchungen über die Eigenschaften desselben stellten dann Macquer 1746, Cadet 1760, Monnet 1773, Scheele 1775, Bergmann 1777, Hahnemann 1786, Proust 1801 und W. Rose 1806 an. Scheele entdeckte 1775 die Arsensäure und das Arsenwasserstoffgas.

Vorkommen des Arsens. Das Arsen findet sich namentlich im Mineralreiche, theils im metallischen Zustande, theils in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel und anderen Körpern. Zur Darstellung der Arsenikalien (gediegen Arsen, arsenige Säure, rothes und gelbes Schwefelarsen, arsensaures Kalium) dienen hauptsächlich nachstehende Erze und Kunstproducte:

1) Gediegen Arsen, Scherbenkobalt, Fliesenstein, Nüpfchenkobalt, krystallinirt hexagonal mit rhomboedrischem Typus, aber selten, meist feinkörnige

bis dichte kugelige, nierenförmige oder traubige, oft krummschalige Massen; spec. Gew. 5,7 bis 5,8; Härte 3,5; spröde, mit unebenem und feinkörnigem Bruche, metallisch glänzend, aber an der Luft die weißlich bleigraue Farbe durch eine graulichschwarze Anlauffarbe schnell verlierend; entwickelt beim Zerbrechen Knoblauchgeruch; enthält zuweilen mehr oder weniger Eisen, Kobalt, Nickel, Antimon und Silber. Vor dem Löthrohr auf Kohle unter Entwicklung von Knoblauchgeruch stark dampfend, die Kohle in großer Entfernung von der Probe weiß beschlagend und häufig einen Rückstand hinterlassend, welcher mit Glasflüssen auf die oben genannten Metalle reagieren kann. Niedrigere Arsenicirungsstufen der Metalle geben diesen Geruch minder deutlich als höhere. Erstere behandelt man zweckmäßig mit Soda zuerst in der äußeren Flamme, um arsenige Säure zu bilden, dann in der Reductionsflamme, worauf sich Knoblauchgeruch entwickelt. Oder man röstet die Verbindung, erhitzt sie dann auf Kohle im Reductionsfeuer und führt die Probe rasch unter die Nase. Aber sehr kleine Mengen Arsen entziehen sich auch bei diesem Verfahren der Wahrnehmung durch den Geruch, namentlich wenn sie mit viel Eisen, Nickel oder Kobalt verbunden sind, und müssen auf nassem Wege nachgewiesen werden. Der Beschlag auf Kohle ist sehr flüchtig und verschwindet beim heftigen Daraufblasen mit der Reductionsflamme mit schwachem hellblauen Schein. In der offenen Glasröhre erhitzt, verflüchtigt sich arsenige Säure als deutlich krystallinisches weißes Sublimat, welches beim Erhitzen leicht von seiner Stelle getrieben werden kann. Wird der weiße Beschlag über Jodphosphor (dargestellt durch Zusammenschmelzen von 8 Th. Jod mit 1 Th. Phosphor, und Aufbewahren in einem Glase) gehalten, so wird er canariengelb, durch darauf geblasenes Schwefelammon citrongelb. Mit Jodtinctur befeuchtet oder mit Jodschwefel auf einem Gipsplättchen erhitzt (S. 1081) wird er röthlichorange. Mit Schwefel oder unterschwefligsaurem Natrium im Glasrohre zusammengeschnolzen, entsteht ein zu Tropfen schmelzendes Sublimat, in der Hitze braunroth, kalt rothgelb. Auf Aluminiumblech mit Kohlenunterlage (S. 1081) bildet sich ein starker weißer Beschlag, dem bei wachsender Temperatur ein brauner folgt. In der peroxydirenden

Flamme werden beide Theile augenblicklich rothbraun, in der reducirenden der ganze Beschlag schwarz, und es treten an den dicksten Stellen kleine schwarze Metallkügelchen hervor, mit Hülfe der Lupe deutlich zu sehen. In der einseitig geschlossenen Glasröhre giebt Arsen ein schwarzes Sublimat, welches bei größerer Menge Metallglanz zeigt (Arsenspiegel). Nach Bunsen's Methode (s. Löthrohranalyse) ist von Arsen der Metallbeschlag und Ausflug schwarz mit braunem Saum, der Drydbeschlag weiß, ohne sich durch Zinnchlorür mit oder ohne Natronhydrat zu verändern; mit salpetersaurem Silber nimmt der Drydbeschlag eine gelbe oder braunrothe Farbe an, in Ammoniak löslich; Jodidbeschlag eigell und vorübergehend verhauchbar, mit Ammoniak bleibend verhauchbar; Sulfidbeschlag citronengelb, mit Schwefelammonium vorübergehend verschwindend. In Salzsäure und Königswasser ist das Mineral auflöslich.

Von ähnlichen Mineralien unterscheidet sich der Scherbenkobalt durch das schnelle Schwarzanlaufen, namentlich an frisch angeschlagenen Stellen, von dem ebenfalls schwarz anlaufenden Silberglanz, sowie von Magneteisen, Eisenglanz, Chromeisenstein, Kupferglanz, Wolfram, Speis- und Glanzkobalt und Fahlerz durch die Flüchtigkeit und den Arsengeruch.

Das gediegene Arsen kommt besonders auf Gängen, vorzüglich im krystallinischen Schiefer- und Uebergangsgewirge in untergeordneten Mengen in Begleitung von Silber-, Blei-, Kobalt- und Nickelzerzen vor, z. B. zu Andreasberg am Harze; zu Annaberg, Schneeberg, Marienberg und Freiberg in Sachsen; zu Joachimsthal in Böhmen; zu Kapnik in Siebenbürgen; zu Drawiza im Banat; zu Allemont in der Dauphiné; zu Kongsberg in Norwegen u. — Im Joachimsthaler Arsenik fand John 2 bis 3 Proc. Antimon und 1 Proc. Eisenoryd und Wasser, im gediegenen Arsen von der Grube Palmbaum bei Marienberg Schulz 7,97 Proc. Antimon.

Das gediegene Arsen geht entweder als Fliegenstein bei hinreichender Reinheit unter dem Namen Cobaltum ordinarium im Gegensatze zu dem künstlichen Cobaltum crystallisatum in den Handel, oder wird zuvor sublimirt. Sind Silbererze in größerer Menge eingesprengt, so wird dasselbe abgeröstet und arsenige Säure als Nebenproduct daraus gewonnen (Andreasberg).

2) Arsenkies, Mißpiktel, Giftkies¹⁾, Arsenopyrit, $\text{FeAsS} = \text{FeS}_2 + \text{FeAs}_2$, mit 34,4 Eisen, 46 Arsen und 19,6 Schwefel. Krystallisirt orthorhombisch, Krystalle meist kurz säulenförmig, auch gestriekt, derb krystallinisch, körnig oder stänglich, eingesprengt. Spec. Gew. 6 bis 6,2; Härte 5,5 bis 6, spröde, Bruch uneben, silberweiß bis lichtstahlgrau, Strich schwarz. Giebt in der geschlossenen Glasröhre zuerst ein rothes oder braunes Sublimat von Schwefelarsen, dann ein schwarzes, glänzendes, krystallinisches von metallischem Arsen. Auf Kohle schmilzt er unter Entwicklung von starkem Arsenrauch und Knoblauchgeruch, die Kohle weiß beschlagend, zu einer magnetischen Kugel. In der offenen

Glasröhre bilden sich je nach der angewandten Temperatur Sublimat von arseniger Säure oder von Arsenfuboxyd und metallischem Arsen neben schwefeliger Säure. Salpetersäure zerlegt ihn unter Abscheidung von Schwefel und arseniger Säure, Königswasser unter Abscheidung des ersteren, wenn man nicht lange genug erhitzt. Unterscheidet sich von ähnlichen Mineralien im derben Zustande durch den Arsengeruch beim Zerbrechen und vor dem Löthrohr; von Speiskobalt und Nickelglanz durch das magnetische Korn auf Kohle; Antimon Silber giebt auf Kohle ein Silberkorn, während Arsenkies zu einer schwarzen Kugel schmilzt und ein größeres specifisches Gewicht hat. Zuweilen ist der Arsenkies goldhaltig (Goldkronach).

Der Arsenkies findet sich hauptsächlich auf Lagern und Gängen im krystallinischen Schiefergebirge, dann im Kohlengebirge, in der Zechsteinformation, auch im Syenit und Serpentin in Begleitung von mannigfaltigen Erzen und anderen Lager- und Gangossilien, z. B. auf den meisten Zimmerlagerstätten des Erzgebirges in Sachsen¹⁾ und Böhmen; in Schlesien bei Altenberg mit Schwefelkies, Kupferkies, Blende, Bleiglanz, Fahlerz und Antimonglanz auf einer gangartigen Lagerstätte an der Scheide von Thonschiefer und Porphyr, bei Rothzechau unfern Schmiedeberg auf einem Lager im Glimmerschiefer, der Scheide des Granits nahe; zu Goldkronach auf Gängen im Thonschiefer mit Schwefelkies und Antimonerz; zu Andreasberg am Harze auf Gängen mit Silbererzen im unteren Devon; mit Bleiglanz und Blende auf Lagerstätten im mittleren Devon bei Aßinghausen im Kreise Brilon; im Serpentin bei Reichenstein; im Kupferschiefer bei Wettin; ferner in Ungarn, Siebenbürgen, im Banat, auf den Zingängen Cornwalls, bei Sala, Nora und Norberfa in Schweden, zu Deloro²⁾ bei Hastings County in Ontario u. a.

Analysen von Arsenkies.

	Schwefel	Arsen	Antimon	Eisen
1)	20,38	44,83	—	34,32
2)	19,60	45,74	—	33,98
3)	18,52	42,04	1,10	37,65
4)	20,08	45,46	—	34,46
5)	19,17	45,94	—	33,62
6)	21,14	41,91	—	36,95
7)	20,25	43,78	1,05	34,35
8)	19,77	44,02	0,92	34,83
9)	22,63	39,86	—	37,51

- 1) Von Freiberg, spec. Gew. 6,043, nach Behnke. 2) Aus Schweden, nach Thomson. 3) Von Sala, spec. Gew. 5,82, nach Behnke. 4) Von Ehrenfriedersdorf, spec. Gew. 6,3, nach Plattner. 5) Von Reichenstein, spec. Gew. 5,896, nach Weidenbusch. 6) Von Melchiorstollen bei Zauerink in Oesterreichisch-Schlesien, derb, nach Freitag. 7) Von Altenberg bei Kupferberg in Schlesien, große Krystalle, spec. Gew. 6,043, nach Behnke. 8) Von Rothzechau bei Landshut in Schlesien, spec. Gew. 6,067, nach Demselben. 9) Von Wettin, kleine Zwillingkrystalle, spec. Gew. 5,365 und 5,657, nach Bantisch.

¹⁾ Rammelberg, Krystallogr. u. chem. Beziehungen der natürlichen Schwefel-, Arsen- und Schwefelarsenverbindungen in Ver. d. deutsch. chem. Ges. 7, 152.

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1881, S. 394.

²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1886, S. 266.

3) Arsenikalkies, weicher Giftkies, Arsenikeisen in zwei Verbindungen, als Fe_2As_3 mit 66,80 Arsen und 33,20 Eisen und als FeAs_2 mit 72,84 Arsen und 27,16 Eisen; das Reichensteiner Mineral ist bei ersterer Zusammensetzung derb (Völlingit), bei letzterer krystallin (Lenkoppyrit). Krystallin orthorhombisch, meist derb und eingesprengt, körnig oder stänglich; spec. Gew. 7 bis 7,3, Härte 5,5; spröde, silberweiß ins Stahlgraue, dunkler anlaufend; Bruch uneben; giebt in der geschlossenen Glasröhre ein Sublimat von Arsen, in der offenen viel arsenige Säure, auf Kohle Arsengeruch und Beschlag, im Reductionsfeuer zur magnetischen, auf Eisen (Reichensteiner) oder auch auf Nickel und Kobalt (Schladminger) reagirenden Kugel schmelzend. Entwickelt sich in der offenen Glasröhre auf blaues Lackmuspapier reagirende schweflige Säure, so sind dem Arsenikalkiese Magnetkies oder Wispickel beigemischt. In Salpetersäure unter Abscheidung von arseniger Säure, in Königswasser vollständig löslich.

Findet sich unter ähnlichen Verhältnissen wie der Arsenkies, z. B. auf Gängen zu Andreasberg mit Silbererzen, zuweilen Kalkspatkrusten bekleidend oder umwachsene Kalkspatkrystalle überziehend und von der äußeren Masse sondernd, oder auch im innigen Gemenge mit Antimon Silber; auf Lagern in der Völling bei Hüttenberg in Kärnten, im Kalkstein mit Spatheisenstein und zuweilen mit Glimmer, Chalcedon, Schwerepath und Skorodit; zu Schladming in Steyermark finden sich bis 8 Klafter mächtige, fallbandartig mit Eisenkies imprägnirte Zonen im Glimmerschiefer, welche von Gängen durchsetzt in den Paarungsräumen Kobalt- und Nidelerze mit Arsenkies und Fahlerzen enthalten. Das Hauptvorkommen, welches zur Gewinnung von Arsenikalien Veranlassung giebt, ist zu Reichenstein¹⁾ in Schlesien, wo die vorherrschende Gebirgsart Glimmerschiefer mit körnigen Kalksteineinlagerungen ist. An der Grenze einer solchen Einlagerung tritt eine stockförmige Serpentinmasse von etwa 167 m Mächtigkeit auf, welche von goldhaltigem Arsenikalkies durchdrungen ist und noch Magnetkies, Zinkblende, Speckstein, Quarz, Kalkspat, Aesest, Tremolit zc. führt. Nach Güttler hält das Reichensteiner Mineral 0,0022 bis 0,0024 Proc. Gold, welcher Gehalt den durchschnittlichen des Urals übersteigt und 20- bis 30 mal größer ist, als der ärmste dort vorkommende noch nutzbare Goldsand. Schon seit 1200 bis 1699 wurden die Erze auf Gold ausgebeutet, von 1699 auch Arsenikalien daraus gewonnen. Behuf der Goldgewinnung verschmolz man das Erz anfangs mit Kalk oder Bleischlacken auf Kohstein, röstete diesen, verschmolz das Röstgut mit bleisichigen Substanzen und trieb das erfolgende Werkblei auf güldisches Silber ab. Seit 1772 fing man zeitweise Versuche mit Verwaschen, Schmelzen und Amalgamiren an und führte zuletzt den Plattner'schen Goldextractionsproceß für die Arsenikrückstände ein. Nachdem dieselben aufgearbeitet, hat auch letzterer Proceß bis zur Ansammlung hinreichender neuer Vorräthe aufgehört.

Analysen von Arsenikalkies.

	Schwefel	Arsen	Antimon	Eisen	Gebirgsart	Arsenikies
1)	1,09	65,61	—	31,51	—	5,50
2)	0,83	61,52	—	29,83	6,07	—
3)	1,02	66,58	—	31,08	0,92	—
4)	—	67,40	—	32,60	—	—
5)	6,07	58,94	1,37	32,92	—	30,83
6)	1,94	65,99	—	28,06	2,17	9,87
7)	1,93	66,59	—	28,28	2,06	—
8)	1,97	67,81	—	28,19	1,14	—
9)	—	71,37	—	28,63	—	—
10)	1,31	70,16	—	27,77	—	6,43
11)	0,10	72,18	—	26,48	—	3,60
12)	1,10	69,85	1,05	27,41	—	5,58
13)	1,65	70,59	—	28,67	—	8,40

1 bis 3 = Fe_2As_3 . 1) Von Reichenstein nach Weidenbusch, theils derb, theils krystallinisch. 2) und 3) Ebend. nach Güttler, daraus durchschn. Nr. 4. 5) Von Geyer im Erzgebirge, derb mit Arsenkies in kleinen Krystallen, nach Behnke, spec. Gew. 6,24 bis 6,32.

6 bis 13 = FeAs_2 . 6) Von Reichenstein, nach Hoffmann. 7) und 8) Ebend. nach Güttler, Nr. 8) reine Substanz. 10) Von Fossum in Norwegen, nach Scheerer, spec. Gew. 7,09. 11) Von Schladming, nach Weidenbusch, spec. Gew. 8,67 bis 8,71. 12) Von Breitenbrunn in Sachsen, nach Behnke, spec. Gew. 7,28. 13) Von Andreasberg am Harz, nach Zilling, spec. Gew. 6,80.

4) Nickel-, Kobalt- und Zinnerze, welche entweder das Arsen als wesentlichen Bestandtheil (Speiskobalt, Kupfernichel) oder als Arsenkies beigemischt enthalten (Zinnstein), liefern bei Darstellung des Hauptproducts aus denselben arsenige Säure als Nebenproduct.

Häufig enthalten Schwefelkiese¹⁾ Arsen, z. B. spanische 0,21 bis 1,74, belgische Spur bis 0,94, westphälische Spur bis 1,88, norwegische 0 bis 1,71 Proc. Das Arsen läßt sich bestimmen, indem man die Kiese mit Salpeter und Soda schmilzt, die Schmelze mit Wasser auskocht, die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und das Arsen durch Schwefelwasserstoff fällt. Bei Benutzung der Kiese zur Schwefelsäurefabrikation geht das Arsen zum Theil in die Säure über und haftet dann hartnäckig den Producten an, welche mittelst der Säure erzeugt sind. So enthielt norwegischer Kies vor dem Rosten 1,649, nach demselben 0,465, in Schwefelsäure 1,051, im Flugstaubeanal vor der Bleikammer 46,36, auf der Sohle der Bleikammer 1,857, Salzsäure 0,691, schwefelhaures Natrium 0,029, Sodarückstand 0,442, kohlensaures Natrium 0, Mondischer Schwefel 0 Arsen. Bei Anwendung arsenhaltiger Schwefelsäure zum Reinigen von Mineralölen²⁾ geht Arsen in letztere nicht über, wohl aber bei Darstellung von Phosphor in diesen, in künstlichen Düngern, in Schwefel³⁾ zc. Bei Behandlung von Kochsalz mit arsenhaltiger Schwefelsäure entsteht

¹⁾ Berggeist 1871, Nr. 89. Erkennung geringer Mengen Arsen in Kiesen, in Ztschr. f. analyt. Chem. 5, 312. Entfernung aus Pyriten in Polyt. Journ. 261, 212.

²⁾ Chem. Ztg. 1886, Nr. 82 (Krey).

³⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 21, 564.

¹⁾ Güttler, Ueber die Formel des Arsenikalkieses in Reichenstein und dessen Goldgehalt. Breslau 1870.

Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

Chlorwasserstoffgas und Chlorarsen, welches letztere eigentlich in Berührung mit Wasser zerlegt werden sollte, theilweise sich aber dieser Zerlegung entzieht und aus den Kohlstürmen der Sodafabriken mit einem geringen Antheil von Chlorwasserstoff entweicht. Nach Hjelt gaben spanische Kiese mit 0,91 Proc. Arsen Kammerfäure mit 0,202, Säure aus dem Gloverthurm mit 0,331 und aus dem Gay-Lussac-Thurm mit 0,344, Kiesabbrände mit 0,19, Pfannensalzfäure des Sulfatofens mit 0,066, Herbfäure desselben mit 0,014 Proc. Arsen, im Sulfat und Chloralkali nichts.

5) Arsenrückstände der Anilinfabriken. Diese enthalten entweder arsenicaures und arsenigicaures Calcium oder arsenicaures Natrium (siehe Anilin- und sonstige Theerfarbstoffe, S. 962) und geben Material für die Arsengewinnung¹⁾.

Außerdem findet sich das Arsen, ohne Gegenstand der Gewinnung zu sein, in Verbindung mit Metallen, wie Silber, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Antimon u. s. w.; oxydirt als Arsenblüthe (Arsenit, Arsenolyth), As_2O_3 mit 75,7 Arsen; an Schwefel gebunden als Realgar, AsS mit 70 Arsen und Raufschgelb, As_2S_3 mit 61 Arsen; in Verbindung mit den Schwefelmetallen des Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers, Silbers und Antimons; als arsenicaures Salz, worin als Basen Kalk, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Blei- und Kupferoxyd auftreten. Ferner wird es im Schwefel der Sulfataren (z. B. bis zu 18 Proc. in denen Neapels), in Mineralwassern und deren Dchern getroffen, z. B. fand Audouard im Mineralwasser von Billecelle im Departement des Herault 0,0024 g arsenige Säure in 100 l; Cassaigne im Dcher der Mineralquelle Wattweiler, Departement des Oberrheins, 2,8 Proc. Arsen als arsenicaures Eisenoxyd und von Koyat, Departement Puy de Dome, 0,3 Proc. Arsen; Fresenius im Abfalle des Kochbrunnens in Wiesbaden 0,0495 bis 1,736 Arsenfäure und in der Elisabethquelle in Homburg v. d. Höhe im Wasser eine geringe Spur, im Dcher derselben 0,081 Proc. Arsenfäure; Blum und Leddin in 1000 Th. Karlsbader Sprudelstein 2,72 Th. Arsen; Braconet im Dcher der Quelle von Luxeuil 2,772 Proc. arsenicaures Eisenoxyd. Becker fand im angeschwemmten Lande in der Nähe des Wesergebirges Arsen; Stein in der Ackererde (Arsen in irgend einer Verbindung in wässriger Lösung verwandelt sich mit Thon-, Kalk- oder eisenhaltiger Erde zusammengebracht, in unlösliche, dem Boden anhaftende Verbindungen), in gewissen Theilen der Bogesen, in Asche von Holzkohlen, Steinkohlen und verschiedenen Pflanzen, z. B. in 10000 Th. Strohasche 2 Th. Arsen, nach Daubrée bis 2 g Arsen in 1 kg Steinkohlen, in rheinischen Schieferen, in Destillationsproducten von

Lignit zc. Im Basalt vom Kaiserstuhl entdeckte derselbe in 1 kg 0,01 g Arsen und 0,03 g Antimon, sowie in 1 kg Abdampfreststand von Meerwasser 0,009 g Arsen; Otto fand dasselbe im Kesselstein aus einem Theekessel. Das Arsen findet sich ferner in manchen Kunstproducten, z. B. im Glase fast immer bis zu 0,2, in Soda, im Steinkohlenruß bis zu 0,001, im amorphen Phosphor bis 1 Proc., wo dann damit hergestellte schwedische Zündhölzer, welche öfter noch 2 Proc. gewöhnlichen Phosphor enthalten, giftig wirken können. Clouet und Ritter fanden im Stärkezucker 0,0025 bis 0,1094 g Arsen im Kilogramm, von der Fabrication mit arsenhaltiger Schwefelsäure herrührend. Im Schwefel findet sich Arsen häufiger als arsenige Säure, wie als Schwefelarsen und giebt dann ersteren Falls die bei der Digestion mit Ammonial erhaltene Flüssigkeit mit Salzfäure keine Trübung.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, ist das Arsen ein sehr verbreiteter Körper, aber bei hüttenmännischen Processen als Begleiter der Erze, wie auch das Antimon, meist nur ungerne gesehen. Bei seiner Flüchtigkeit nimmt dasselbe andere nutzbare Metalle mit fort (daher von den Alten Räuber der Metalle genannt) und bildet den Dfen-gang störende Dfenbrüche, giebt zur Bildung arsenhaltiger Zwischenproducte (Speisen) Veranlassung, aus denen sich die damit verbundenen nutzbaren Metalle (Silber, Gold, Kupfer, Blei) nur mit den größten Verlusten wiedergewinnen lassen, und ertheilt, da es sich nur sehr schwer von manchen Metallen trennen läßt, denselben unerwünschte Eigenschaften, macht sie namentlich brüchig (Gold, Silber, Kupfer), so daß ihr Handelswerth dadurch sinkt. Nur bei wenigen Processen (Smaltbereitung, Zugutemachung nickelhaltiger Schlacken) dient das Arsen zur Ausziehung des Nickels.

Docimastische Proben. Um zu ermitteln, wie viel Arsen aus einem Arsenerz zu gewinnen steht, erhitzt man 20 bis 50 g Arsen- oder Arsenikaltes, je nachdem Schwefel vorhanden ist oder nicht, mit oder ohne einen Zuschlag von Potasche in einer Thonretorte 1 bis 1½ Stunde lang allmählich bis zur Rothgluth und läßt das sublimirte Arsen sich auf einem in die Retortenhalsmündung gesteckten, spiralförmig zusammengewickelten Eisenbleche absetzen. Das im Halse nicht Condensirte wird in einer als Vorlage dienenden Kupfertute verdichtet, in welche der bis auf eine kleine Oeffnung lutirte Retortenhals einmündet. Das metallisch glänzende krystallinische Arsen wird gewogen. Man kann auch als Sublimationsapparat einen Tiegel anwenden, auf welchen ein anderer Tiegel als Vorlage gedeckt ist.

Bei Anwendung von arseniger Säure zur Darstellung von Fliegenstein mengt man derselben 16 bis 20 Proc. Holzkohlenpulver bei.

Ueber Bestimmung des Arsens auf nassem Wege siehe später.

Arsenikalien. Aus den Arsenhütten gehen als technisch wichtige Producte (Arsenikalien) hervor: metallisches Arsen (Fliegenstein, graues Arsen, Kobaltum), arsenige Säure (als weißes Arsen-

¹⁾ Darstellungsmethoden in Polyt. Journ. 168, 51. (Volley); 184, 145 (Randu u. Stopp, Labourin u. Lemaire); 226, 317; Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbsteißes, 1876, S. 211 (Winkler); ebend. 1877, S. 155 u. Polyt. Journ. 226, 317 (Martius); Ver. d. deutsch. Chem. Ges. 10, 1908 (Parnell); 12, 308; D. R. P. Nr. 3216 (Leonhardt); Chem. Ztg. 1881, S. 622 (Gans).

glas oder als Gistmehl), Schwefelarsen, und zwar als höhere Schwefelungsstufe (Kauschgelb, Pyment, gelbes Arsen glas) und als niedere Schwefelungsstufe (Realgar, rothe Arsenblende, Kauschroth, rothes Arsen glas), zuweilen auch arsen saures Kalium. Den Hauptfabrikationszweig bildet die Darstellung der arsenigen Säure, welche bei Röstprocessen entweder als Hauptproduct (zu Reichenstein aus Arsenkalkies) oder als Nebenproduct (zu Andreasberg aus silberhaltigem Scherbenkobalt, in Cornwall und Sachsen aus Silber-, Kobalt- oder Zinnerzen) erfolgt.

Die Versendung der Freiburger Arsenikalien erfolgt in verlötheten Blechcylindern mit darüber gesteckten Holzmänteln, also in einer selbst bei übereisernem Transport alle Gefahr ausschließenden Weise.

Production¹⁾. Dieselbe betrug im Jahre 1885 in Schlesien auf drei Werken 1487 t Arsenkerze mit 97371 Mk. Productionswerth und 521,788 t Arsenikalien mit 114019 Mk. Productionswerth; in Sachsen 5605 t arsenikalische Erze und Producte und 655,3 t Arsenmehl, 270,7 t Weiß- und Gelbglas, 303,3 t Rothglas, 14,8 t Fliegenstein, zusammen 1244,1 t. — Im Jahre 1884 in Großbritannien 9667 t 12 ctws Arsenik, roh und raffinirt, und Arsenkiese im Werthe von 1179780 Mk., und zwar in Cornwall und Devonshire 2896 t 8 ctws Arsenikmehl, 5010 t 6 ctws Arsenitglas und 1761 t 18 ctws Arsenikfies.

Metallisches Arsen. Darstellung des Arsens im Großen. Das Material für die Gewinnung des Arsens im Großen liefern:

1) Das gediegene Arsen (Scherbenkobalt). Dasselbe wird seltener unsubstanzirt, als im rein geschiedenen Zustande ohne Weiteres in den Handel gegeben, insofern es nicht silberhaltig ist und dann geröstet wird.

2) Arsenkies und Arsenkalkies. Beide Erze geben beim Erhitzen unter Luftabschluß ein Sublimat von metallischem Arsen, indem bei Arsenkies Einfachschwefelarsen ($\text{FeAsS} = \text{FeS} + \text{As}$), beim Arsenkalkies niedriger arsenicirtes Eisen zurückbleibt ($\text{Fe}_2\text{As}_3 = 2\text{FeAs} + \text{As}$). Bei Anwendung des ersteren Minerals findet zu Anfang der Erhitzung eine geringe Sublimation von Schwefelarsen statt, welche aber dadurch zu vermeiden ist, daß man zum Erz etwas Pottasche oder gebrannten Kalk hinzufügt, wodurch der Schwefel gebunden wird.

Die Erhitzung der Erze geschieht ähnlich wie beim Realgarofen (S. 1195) in Thonröhren *a* von 0,66 bis 0,73 m Länge und 0,13 bis 0,18 m Durchmesser, welche zu beiden Seiten eines Galeerenofens über einer gemeinschaftlichen Feuerung *c* liegen. Um sicher zu sein, daß keine Dämpfe durch nicht sichtbare Poren und Risse entweichen, versteht man sie, ähnlich wie Gasretorten, mit einer halbglastirten Oberfläche, indem man die ungebrannten Röhren nach gehörigem Austrocknen außen möglichst ebnet, mit einem Brei von gebranntem

und ungebranntem Thon, oder auch mit gepulvertem Quarz oder Feuerstein einreibt und brennt. Es liegen 22 bis 26 solcher Röhren in zwei Reihen über einander und jede derselben enthält eine thönerne Vorlage *b*. Zwischen Vorlage und Röhre befindet sich ein spiralförmig zusammengewickeltes Eisenblech, welches in beide etwa 0,1 m hineinragt. Die Flamme entweicht durch Füchse *A* im Gewölbe in einen Schornstein. Nachdem die Röhren mit Arsen erz besetzt, feuert man anfangs ohne vorgelegte Vorlage, bringt letztere dann an, sobald Arsendämpfe kommen, und hält eine kleine eiserne Thür am Kopfe der Vorlage bis gegen das Ende der Operation so lange mit Lehm verschmiert, als ein Beobachten der Röhre nicht nöthig ist. Nach beendigtem Proceß wird die Blechspirale sorgfältig aufgerollt, um die Fliegensteinlamellen nicht zu schädigen, und man benutzt die ausgeräumten Rückstände noch durch Röstung auf arsenige Säure oder entzieht ihnen einen etwaigen Gold- oder Silbergehalt. Man erhält theils krystallinischen Fliegenstein, theils amorphes Arsen (S. 1160). In Freiberg¹⁾ (Muldner Hütten) erhitzt man die reichsten Kiese mit durchschnittlich 35 Proc. Arsen (entsprechend 76 Proc. Arsenkies) in einem Galeerenofen mit 13 Thonröhren (Krügen) zu beiden Seiten, 7 unten und 6 oben, an deren Ende ein eiserner Cylinder angebracht ist und an diesem wieder ein Rohr von feuerfestem Thon. Zwischen Krug und Eisencylinder kommt ein Eisenblech. Man beginnt schwach zu feuern, um das mehr, als Arsen, flüchtige Schwefelarsen in das Thonrohr überzuführen, während sich dann bei verstärkter Feuerung das Arsen vollständig schwefelfrei in der eisernen Vorlage absetzt. Man verarbeitet Chargen von etwa 350 kg Erz in 8 bis 12 Stunden und erhält von einem Ofen etwa 75 kg Fliegenstein in der Eisenspirale und 12 kg Schwefelarsen im Thonrohr. Die silberhaltigen Rückstände gehen mit etwa 3 Proc. Arsen in die Bleiarbeit.

Zu Reichenstein in Schlesien wird jeder Ofen mit 26 Röhren mit 250 kg rösem Erzschlick besetzt, wovon nach zehnstündigem Feuern durchschnittlich 50 kg, also 20 Proc., Arsen gewonnen werden. Davon sind 90 Proc. als Fliegenstein verwertbar, 10 Proc. erfolgen als Arsenpulver. Die Rückstände aus den Röhren geben beim Rösten im Muffelofen noch etwa 30 Proc. arsenige Säure. Weder durch die Sublimation, noch durch die Röstung läßt sich alles Arsen aus dem Erze gewinnen, die letzten Anttheile davon werden sehr hartnäckig in den Abbränden zurückgehalten, welche sich dann auch schwer und nur unvollständig entgolden lassen.

Zu Ribas in Spanien bringt man in 22 Röhren aus 400 bis 475 kg Erz in 9 Stunden etwa 100 kg Metall aus.

3) Arsenige Säure, welche, mit Kohlenpulver gemengt, einer Sublimation in vorhinniger Weise unterworfen wird.

Dieses Verfahren wird seltener angewandt, die arsenige Säure ist ein theureres Rohmaterial und liefert

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1886, S. 266 (England); S. 296 (Sachsen). — Amtl. Ber. über d. Wien. Weltausst. 1873 von Hofmann; 1875, S. 973 (Arsenhandel).

¹⁾ Preuß. Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 18, 189. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1871, S. 245; 1881, S. 332.

zum größten Theil ein mürbes, schwarzgraues Product, welchem arsenige Säure beigemischt ist.

4) Arsenrückstände aus Anilinfarbenfabriken. Winkler empfiehlt, die arsenisaures Natrium enthaltenden Laugen von der Fuchsinkrystallisation (S. 962) mit Soda zu neutralisiren, den ausgeschiedenen Farbstoff absetzen zu lassen und die geklärte Flüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction mit noch mehr Soda zu versetzen, wobei neben arsenigsaurem Natrium das sogenannte gesättigte arsenisaure Natrium entsteht. Die Flüssigkeit wird in einer eisernen Pfanne durch abgehende Hitze oder Oberfeuer bis zur Salzhaut eingedampft, die Masse in einen hölzernen Kasten abgelassen, auf 100 Th. mit 25 Th. Steinkohlenpulver und 25 Th. Kalkstein gemengt und auf dem oberen Herd eines zweierdigen Ruffelofens behufs des Austrocknens schwach erhitzt, dann aber auf den unteren Herd geschafft, wo sich in stärkerer Hitze Arsendampf entwickelt (durch Kohle allein ohne Kalkstein wird das arsenisaure Natrium nur unvollständig zerlegt, worauf schon Tabourin aufmerksam gemacht hat), welcher in Condensationskammern verdichtet werden kann. — Martius (S. 1155) hat auf die Schattenseiten dieses Verfahrens aufmerksam gemacht und das Verfahren zur Gewinnung von arseniger Säure aus den Rückständen empfohlen, welches zu Haan bei Elberfeld bereits längere Zeit mit Erfolg ausgeführt worden.

Eigenschaften. Das metallische Arsen ist in seinen Verbindungen dem Phosphor sehr ähnlich, aber auch isomorph mit Tellur und Antimon und dreierwerthig, indem dasselbe mit Sauerstoff H_3AsO_3 und H_3AsO_4 bildet. Man rechnet aus diesen Gründen Arsen und Antimon, obgleich ihre physikalischen Eigenschaften mit denen der eigentlichen Metalle übereinstimmen, zu den nichtmetallischen Elementen. Das Volumgewicht des Arsendampfes ist 150, mithin 1 Vol. = 2 At. und da 1 Mol. = 2 Vol., so ist das Molekül des Arsens = 4 At. Das metallische Arsen (Fliegenstein, graues Arsen) besitzt eine bläulichweiße Farbe und eine krystallinische Textur, krystallisirt aber selten in deutlichen, würfelförmigen Rhomboedern; sehr spröde; specifisches Gewicht des krystallisirten Arsens 5,709, des amorphen, schwarzen, wenig glänzenden 4,71 und des dampfförmigen 1,0362. Specif. Wärme 0,083. Ist sehr flüchtig und das amorphe Arsen sublimirt nach Engel¹⁾ bei 270 bis 370°, dabei zum Theil in das schwerer sublimirende, krystallinische Arsen übergehend. Nach Conechy²⁾ liegt der Verflüchtigungspunkt des Arsens bei 449 bis 450°. Der Dampf erscheint citrongelb. In einer geschlossenen Glasröhre schmilzt dasselbe zwischen den Schmelzpunkten des Antimons und Silbers³⁾, zeigt dann stärkere Cohäsion und läßt sich unter dem Hammer schwach ausplatten. Je nach den bei der Condensation des Dampfes angewandten verschiedenen Temperaturen erfolgt dasselbe in zwei allotropischen Modificationen. Läßt man den Arsendampf in einem Raume sich abkühlen, welcher nahe die Temperatur der Dampfes hat, so erfolgt ein weißes

stark metallisch glänzendes, schuppig-krystallinisches Product, welches sich an der Luft, selbst bei Temperaturen von 80° C. und etwas darüber, nicht oxydirt und unter dem Namen Fliegenstein Handelswaare ist. Hat dagegen der Condensationsraum eine niedrigere Temperatur und entwickelt sich der Arsendampf mit anderen erhitzten Gasen (z. B. bei Reduction von arseniger Säure durch Kohle mit Kohlenoxydgas und Kohlenensäure), so resultirt ein dunkelgraues, amorphes Pulver (graues Arsen¹⁾), welches sich an der Luft, namentlich bei erhöhter Temperatur, leicht oxydirt und meistens nicht in den Handel kommt, sondern auf den Hüttenwerken selbst wieder zur Darstellung anderer Arsenikalien, z. B. der farbigen Arsengläser, benutzt wird. Auf 360° C. erhitzt, geht die amorphe Modification wieder in die krystallinische über. Der Fliegenstein entfällt gewöhnlich Arsenisuboxyd und arsenige Säure und giebt reines Arsen beim Erhitzen mit etwas Jod, indem sich Jodid und Arsjodid verflüchtigen. Beim Sublimiren des Arsens in einem lebhaften Wasserstoffströme setzt sich in der Nähe der erhitzten Stelle metallisches hexagonales Arsen von 4,710 bis 4,716 spec. Gew. ab, dahinter amorphes schwarzes Arsen von 4,710 spec. Gew., unter dem Mikroskop aus kleinen perlsmurartig an einander gereihten Kügelchen bestehend und, bis 360° erhitzt, unter starkem Erwärmen in die krystallinische Modification übergehend. Auch beim Erhitzen von Arsenwasserstoff scheidet sich amorphes Arsen ab. Beim Anlaufen des Arsens an der Luft und bei dessen Sublimation in lufthaltigen Gefäßen bildet sich ein Suboxyd desselben, welches sich beim Erhitzen und beim Behandeln mit Säure in metallisches Arsen und arsenige Säure zerlegt, bei längerer Berührung mit lufthaltigem Wasser auch in letzteres übergeht. Auch an Ammoniak und verdünnte Säuren giebt das Suboxyd arsenige Säure unter Zurücklassung von Arsen ab. Ist käufliches Arsen mit einer grauen Haut überzogen, so kann man dieselbe dadurch beseitigen, daß man dasselbe mit einer mäßig concentrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kalium und etwas Schwefelsäure kocht, hierauf gut mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether abwäscht. Mit Wasser befeuchtet und der Luft ausgesetzt, erzeugt sich in Wasser lösliche arsenige Säure. Bei Luftzutritt über 180° C. erhitzt, verbrennt das Arsen zu flüchtiger arseniger Säure; der dabei entstehende Knoblauchgeruch wird meist der Bildung von Arsenisuboxyd oder arseniger Säure zugeschrieben. Nach K. Weber rührt der Knoblauchgeruch von verflüchtigtem, gelbe Dämpfe bildendem feinzerteiltem Arsen, nicht von einer Oxydation desselben her, indem der Geruch auch beim Verflüchtigen des Arsens in einer Atmosphäre von Wasserstoff entsteht und beim Durchleiten der Dämpfe durch eine mit Baumwolle angefüllte Röhre verschwindet, in welcher das Arsen zurückgehalten wird. Bei Vergrößerung der Wärme verbrennt es mit blaßbläulicher Flamme, in Sauerstoff mit intensivem Lichte. In Chlorgas entzündet es sich in gewöhnlicher Temperatur und verbrennt zu Chlorarsen. In Salzsäure bei Luftabschluß unlöslich, in geringer Menge bei Luftzutritt löslich; concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Arsen unter Ent-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1659.

²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 60.

³⁾ Polyt. Journ. 205, 575 (Landolt u. Mallet).

¹⁾ Berg. u. hüttenm. Ztg. 1868, S. 423; 1883, S. 314.

wickelung von ſchwefliger Säure in arſenige Säure; verdünnte Schwefelſäure wirkt nicht. Salpeterſäure und Königswaſſer löſen daſſelbe leicht, und je nach der Dauer der Einwirkung der Löſungsmittel bildet ſich arſenige oder Arſenſäure.

Nach Bettendorf wird das amorphe Arſen leicht, das kryſtalliſirte nur in der Hitze von Salpeterſäure angegriffen. Arſen und Weingeiſt ſind ohne Wirkung, manche fette Oele löſen daſſelbe in der Hitze. Arſen zerſetzt ſelbſt bei ſtarker Hitze Waſſerdampf nicht. Das Arſen giebt beim Zuſammenschmelzen mit Alkalihydraten unter Waſſerſtoffentwicklung arſenigſaures Salz, welches beim Glühen in arſenſaures Kalium übergeht. Beim Behandeln der Schmelze mit Waſſer entwickelt ſich Arſenwaſſerſtoffgas. Mit concentrirter Kalilöſung gekocht, giebt pulverförmiges Arſen Waſſerſtoff und arſenigſaures Kalium. Mit Salpeter und chloreaurem Kalium zuſammengerieben, explodirt das Arſen, mit letzterem ſchon durch einen Schlag. Das Löthrohrverhalten des Arſens ſiſt S. 1150 angegeben.

Mit Metallen verbindet ſich das Arſen zu meiſt ſpröden Verbindungen; 0,05 bis 0,08 Proc. Arſen machen beſpielsweiſe Gold ſchon ſpröde. Decamp¹⁾ ſtellt Arſenmetalle von Ni, Pb, Cd, Zn, Fe, Sn, Bi, Sb her mittelſt Reduction der betreffenden Arſeniate durch Erhitzung mit Cyankalium, oder durch directe Einwirkung von metalliſchem Arſen auf andere Metalle im Waſſerſtrome, oder durch Ausfällung der Arſenmetalle von Gold, Silber und Kupfer aus ihren Löſungen durch metalliſches Arſen. Die Arſenmetalle ſind in Chloraſenſäure entweder unlöslich (Arſenmetalle des Nickels, Kobalts, Kupfers, Eisens) oder löſen ſich darin unter Entwicklung von Waſſerſtoff und Arſenwaſſerſtoff auf (wie Arſenmetalle von Zink und Zinn). Königswaſſer, ſowie chloreaures Kalium nebst Salzfäure zerlegen die Arſenmetalle leichter als Salpeterſäure, welche je nach dem Grade der Stärke arſenige Säure oder Arſenſäure bildet.

Beim Röſten geben Arſenmetalle arſenſaure Metalloxyde, indem die frei werdende arſenige Säure Sauerſtoff aus der Luſt und den gebildeten Metalloxyden aufnimmt, ſich auch theilweiſe in Arſen und Arſenſäure zerſetzt. Beim chlorirenden Röſten der Arſenmetalle entſteht höchſt flüchtiges Arſenchlorid. Höhere Arſenmetalle geben bei Luſtabſchluß erhitzt ein Sublimat von metalliſchem Arſen, ohne bei den höchſten Temperaturen das Arſen vollſtändig fahren zu laſſen, wie namentlich die Verbindungen des Arſens mit Nickel, Kobalt, Eiſen und Kupfer.

Keines oder mit Metallen verbundenes Arſen löſt ſich bei Einwirkung von ſauren, alkaliſchen und ſalzigen Flüſſigkeiten und die Löſung erhält giftige Eigenſchaften. Mit Eſſig behandeltes Fleiſch der durch Schrotkörner getödteten Thiere kann Arſen- und Bleigift enthalten.

Das metalliſche Arſen ſcheint in Subſtanz nicht giftig zu ſein, wird es aber in Folge ſeiner leichten Verdaubarkeit bei längerem Aufenthalt im thieriſchen Körper.

Anwendung. Das metalliſche Arſen dient zur Fabrikation von Legirungen (Schrot, Spiegelmetall

aus Kupfer, Zinn und Arſen, Weißkupfer durch Glühen von Kupfer mit arſeniger Säure und ſchwarzem Fluß früher dargeſtellt), von Kealgar und Kaulſchgelb, zur Extraction des Nickels aus dieſem Metall enthaltenden Zwiſchenproducten und Abfällen der Hüttenwerke; wird als Fliegengift in wäſſriger Abkochung (Fliegenwaſſer) benutzt. Die Anwendung zu letzterem Zwecke beruht darauf, daß das Arſen unter Bildung von Suboxyd an der Luſt anläuft. Beim Beſeuchten mit Waſſer wird von letzterem arſenige Säure aufgelöſt, wodurch die giftig einwirkende Flüſſigkeit entſteht. Danach ſcheint das Suboxyd, wie bemerkt, ein Gemenge von arſeniger Säure mit metalliſchem Arſen zu ſein. Beim Erhitzen zerfällt das Suboxyd in dieſe beiden Körper und beim Behandeln mit Säure löſt ſich unter Zurücklaſſung von metalliſchem Arſen arſenige Säure auf. Man ſetzt Fliegenpulver ſonſt noch zweckmäßig zuſammen aus 50 feingepulverter arſeniger Säure, 50 Weizenmehl, 125 feingepulvertem Zucker, 2 Riebruß, 6 Eiſenvitriol, 12 Galläpfel und 4 Natriumbicarbonat. Die letzten drei Ingredienzien verhindern die Auslaugung der arſenigen Säure durch Waſſer, Wein oder andere Flüſſigkeiten. Fliegenpapier enthält arſenſaures Kalium.

Verbindungen. Das Arſen iſt in ſeinem Verhalten gegen andere Elemente dem Antimon ſehr ähnlich. Wie dieſes (S. 1088) bildet es zwei Reihen von Verbindungen, in denen es als dreiwerthiges und als fünfwerthiges Element fungirt. Zu der erſten Reihe gehören:

- As H₃, Arſenwaſſerſtoff,
- As Cl₃, Arſenichlorid,
- As (OH)₃, Arſenigſäurehydrat, im freien Zuſtande nicht bekannt,
- (AsS)SH, Arſenſulphydrat, im freien Zuſtande nicht bekannt,
- As₂ O₃, Arſenigſäureanhydrid,
- As₂ S₃, Arſenſulfid,
- SAs—AsS, Arſenbiſulfid, Kealgar.

Zu der zweiten Reihe exiſtiren die dem Antimonpentachlorid entſprechenden Verbindungen nicht. Dagegen kommen Sauerſtoff- und Schwefelverbindungen vor, von denen die erſteren den Phosphorsäuren entſprechen:

- AsO(OH)₃, normales dreibaſiſche Arſenigſäurehydrat,
- (AsO)₂O(OH)₂, Pyroarſenſäure, Diarſenſäure,
- (AsO₂)OH, einbaſiſche Metaarſenſäure,
- As₂ O₅, Arſenſäureanhydrid,
- (AsS)(SH)₃, Sulfarſenſäure, im freien Zuſtande nicht bekannt.
- As₂ S₅, Arſenpentasulfid.

Arſenige Säure (weißer Arſenit, Arſenigſäureanhydrid, Acidum arsenicosum), As₂ O₃ mit 75,81 As. Darſtellung. Alle Methoden laufen darauf hinaus, das Arſenerz vorſichtig abzuroſten, dabei arſenige Säure zu bilden, welche ſich bei etwa 190° C. verflüchtigt, und dieſelbe in geeigneten Condensationsräumen zu einem Pulver (graues Giftmehl) zu verdichten. Letzteres wird nochmals umſublimirt (raſſi-

¹⁾ Liebig's Jahresber. 1878, S. 231.

nirt) und dabei weiße arsenige Säure in zwei verkäuflichen Producten, als weißes Arfenglas und weißes Arfenmehl (Giftmehl, Rattenpulver), erhalten. Die Rückstände vom Rösten werden zuweilen noch auf nutzbare Metalle verarbeitet, z. B. zu Andreasberg auf Silber, zu Reichenstein auf Gold; die Rückstände von der Raffination geben beim Rösten noch arsenige Säure.

I. Die Gewinnung der arsenigen Säure aus Erzen zerfällt in nachfolgende beiden Hauptproceffe:

A. Röftung der Erze¹⁾ und Condensation der arsenigen Säure. Die hierbei vorkommenden Abweichungen liegen in der verschiedenen Einrichtung der Röstöfen und Condensationsräume. Hinsichtlich der Röstöfen unterscheidet man:

1) Muffelöfen (Gefäßöfen), die am gewöhnlichsten angewandt, wobei das Erz in einem muffelförmigen

Raume erhitzt wird, den man von außen in Gluth setzt. Bei derartiger Einrichtung kommt die Flamme des Brennmaterials mit dem Erze und der gebildeten arsenigen Säure nicht in Berührung und kann letztere also weder mechanisch verunreinigen, noch theilweise reduciren. Dagegen wird das Brennmaterial unvortheilhaft ausgenutzt und bei der Erhitzung der Erze von unten tritt leichter eine dessen Abrostung störende Einwirkung ein.

Da das Röstgut durch Drydation seiner Bestandtheile selbst Wärme entwickelt, so ist der Brennmaterialverbrauch verhältnißmäßig gering.

Ein Verlust an edlen Metallen ist bei einer derartigen Röftung weniger zu fürchten (Andreasberg), als bei einer anderen Röstmethode.

Zu Reichenstein¹⁾, auf sächsischen Hütten u. hat ein solcher Röstofen nachstehende Construction:

Fig. 205.

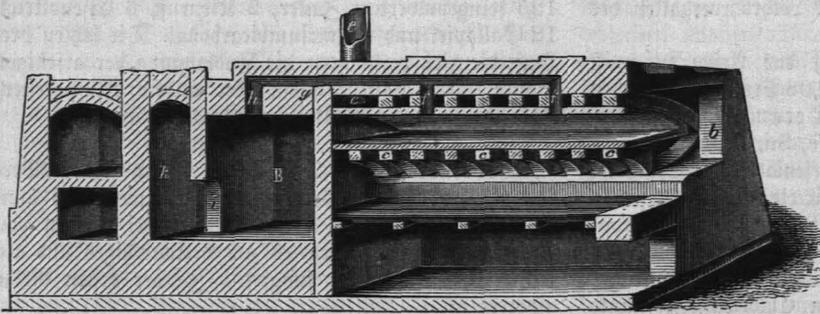


Fig. 206.

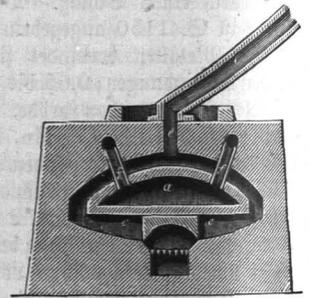
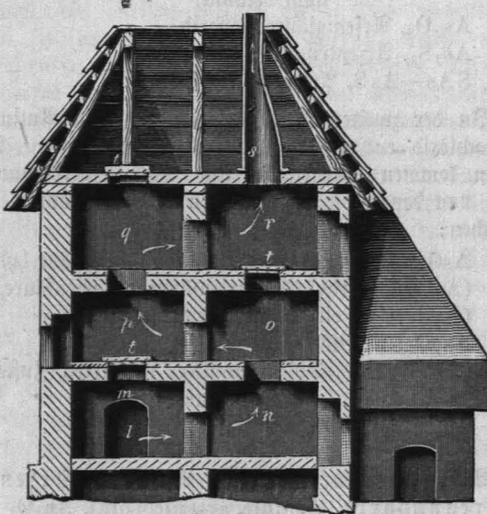


Fig. 205 giebt einen Längens- und Fig. 206 einen Querdurchschnitt des Ofens, in denen dieselben Buchstaben dieselben Theile bezeichnen. Die Muffel des Ofens, wo das Erz zum Rösten beschickt wird, durch a

Fig. 207.



bezeichnet, ist 3,45 m lang, 2,2 m breit und 0,23 m hoch, während b eine Thür vorn an der Muffel darstellt, durch welche der Arbeiter die Schliechcharge einbringt

und das erschöpfte Material wieder ausziehen kann. Die Buchstaben *ccc* stellen um die Muffel herumlaufende Züge dar, mit deren Hülfe der Rauch und die Steinkohlenflamme vom Feuer zu dem Hauptzuge *e*, welcher in den Schornstein führt, geleitet wird. Von der Muffel führen zwei Canäle *ff* zu zwei anderen *g*, welche in einen größeren *h*, in die für die Condensation der Säure bestimmte Kammer *B* auslaufenden münden. Durch die Deffnung *i* gehen die in *B* nicht condensirten Säuredämpfe in den Canal *k* und von da durch *l*, Fig. 207, in die untere Abtheilung der Kammern *mno*, welche den sogenannten Giftthurm bilden, wo die größte Menge der aus der Muffel entweichenden arsenigen Säure verdichtet wird, während die durch Drydation eines Theils Schwefel bei Arsenties gebildete aufsteigende schweflige Säure durch die Esse *s* entweicht.

Etwa 500 kg des Erzes machen eine Füllung aus, welche, durch die Deffnung *b* eingetragen, auf dem Herde des Ofens ungefähr 50 bis 150 mm hoch ausgebreitet werden.

Im Anfange muß das angewandte Feuer aufmerksam regulirt werden, bis die Masse in der Muffel der Rothglühhitze nahe kommt, wonach man die Temperatur bis zu einem gewissen Grade erniedrigen und auf diesem Punkte erhalten muß, bis die ganze Masse abgeröstet worden ist, welches in etwa 12 Stunden erreicht wird. Das erschöpfte Erz wird alsdann vorn herausgezogen

¹⁾ Plattner's Röstproceffe. Freiberg 1856, S. 350.

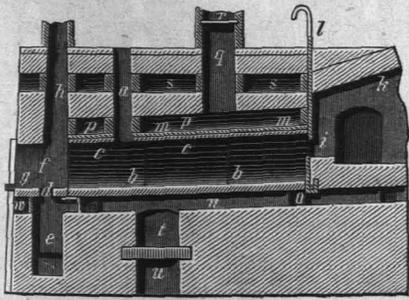
¹⁾ Kerl, Handbuch d. Metallurgie 1, 728. Karsten's Metallurgie 4, 584.

und wie zuvor eine neue Füllung eingetragen. — Während der Röstung muß jedoch die Thür *b* offen gehalten werden, damit die Luft eintreten und die Metalle, besonders das Arfen, vermöge ihres Sauerstoffs oxydiren kann. Der Luftstrom wird zwar in Folge der in dem Ofen erzeugten Hitze und der Neigung des Herdes gegen das Vordertheil der Muffel hin verstärkt, aber dennoch ist ein öfteres Umkrählen der Masse erforderlich, um ihre vollständige Oxydation zu bewerkstelligen.

Fig. 207 stellt einen Durchschnitt des Giftthurms dar, in welchem die arsenige Säure in den Condensationskammern *mnoqr* zu einem feinen kristallinischen Pulver (Giftmehl) condensirt wird; die Dämpfe treten, wie oben erwähnt, bei *l* ein und folgen dann der Richtung der Pfeile, bis endlich die nicht condensirbaren Dämpfe durch die Esse *s* entweichen. In den letzten Kammern des Thurmes findet man das reinste Arfenmehl, wogegen das in den unteren Räumen unreiner ist. Von Zeit zu Zeit werden die Deckel *ttt* weggenommen, um die ganze Menge der condensirten arsenigen Säure in den unteren Kammern zu sammeln, welche nach je zwei Monaten nur einmal ausgeleert werden.

Die Reichensteiner Gruben (S. 1153) liefern als Erze Arsenitalkies, weniger Arsenkies, welche 16 bis 61 Proc., im Durchschnitt 24 Proc. Erzschlich geben, der

Fig. 208.



52 bis 70 Proc., durchschnittlich 63 Proc. arsenige Säure enthält. Ein Posten Schlich von 400 kg ergibt durchschnittlich 60 Proc. arsenige Säure, wovon etwa 20 Proc. als gutes Mehl verkäuflich sind. Die Rückstände von der Röstung (Arsenitabbrände) enthalten 0,0022 bis 0,0024 Proc. Gold und man hat daraus jährlich nach der Plattner'schen Methode durch Extraction mittelst Chlorgases früher 10 bis 10,5 kg Gold gewonnen (s. Gold).

Zu St. Andreasberger Silberhütte¹⁾ im Harze wird silberreicher Scherbenkobalt (S. 1149) in einem nach dem Reichensteiner Ofen eingerichteten Muffelofen (Fig. 208) geröstet, wobei das Silber im Rückstande bleibt und durch Verbleibung desselben gewonnen wird, während arsenige Säure als Nebenproduct erfolgt. Der Andreasberger Ofen hat eine gußeiserne, aus mehreren Theilen zusammengeschobene Muffel, während der Reichensteiner einen gemauerten, muffelförmigen Raum enthält, dessen Wände der besseren Haltbarkeit wegen mit den Ofenwänden thunlichst verbunden

sind. *a* Füllcanal. *b* gemauerter Röstherd. *c* gußeiserne Muffel, 3,14 m lang, 2,28 m breit und 0,63 m hoch. *d* Schlic, durch welchen das abgeröstete Erz in den Raum *e* behuf des Erhaltens gezogen wird. *f* Arbeitsöffnung. *g* Walze, auf welcher das Erz aufliegt. *h* Esse hinter der Arbeitsöffnung zum Schutze der Arbeiter. *i* Oeffnung zum Austritt der arsenigen Säure in die gemauerten Giskammern *k*, durch einen Schieber *l* im Querschnitt zu verändern, von da in den Giftthurm mit 14 Kammern. *m* Barnsteine. *n* Züge zur Flammenleitung, mit Querzügen *o* in Verbindung und mit dem Raume *p* communicirend, aus welchem die Feuerluft in die mit einem Schieber *r* versehene Esse *q* tritt. *s* hohler Raum, um das Mauerwerk weniger massiv zu machen. *t* Feuerung. *u* Aschenfall. *w* Oeffnung zum Reinigen der Züge *n*.

Ein Posten von 225 kg Scherbenkobaltschlich röstet etwa 19 Stunden und es erfolgen von 100 Schlich etwa 49 graues Arsenitmehl und 51 Rückstand. Man feuert anfangs mäßig, rührt vorsichtig und anfangs nicht zu oft um, feuert dann gegen das Ende stärker und mengt zuletzt, zur Reduction gebildeter arseniger Salze, Kohlenklein ein. Wegen Mangels an Erz ruht die Gewinnung von Arsenikalien gegenwärtig.

2) Röstflammenöfen mit directer Feuerung. Dieselben gestatten zwar eine vollkommenere Ausnutzung des Brennmaterials, geben aber eine durch kohlige Theile stark verunreinigte arsenige Säure und, wenn edle Metalle im Erze vorhanden sind, großen Verlust daran. Sie kommen selten und nur da in Anwendung, wo arsenige Säure als Nebenproduct gewonnen wird und es hauptsächlich auf die Abröstung des Erzes ankommt, z. B. bei Nickel-, Kobalt- und Zinnerzen. Man pflegt dann auch gewisse, beim Rosten der Zinnerze in Sachsen (s. Zinn) angeordnete Vorsichtsmaßregel zu beobachten, um möglichst reines Arsenitmehl zu erhalten. Statt gewöhnlicher Flammenöfen mit festem Herde wendet man auf englischen Zinnhütten sog. Oxland and Hoeking Calciners¹⁾ an, aus einem mit feuerfestem Futter versehenen geneigten, rotirenden Blechcylinder von 3,5 m Länge bestehend, an dessen unterem Ende die Feuerung, am oberen ein mit den Giftfängen communicirender Canal sich befindet. Das allmählich nach unten rutschende Erz gelangt zuletzt in ein unter dem Ofen befindliches Gewölbe. Mit wenig Brennstoff hat man großes Ausbringen.

3) Röstflammenöfen mit Gasfeuerung. Dieselben sind den Muffelöfen vorzuziehen, weil sie eine vortheilhaftere Ausnutzung eines geringeren Brennmaterials zulassen; eine Verunreinigung der arsenigen Säure ist dabei nicht zu befürchten. Solche Gasöfen, wie sie z. B. zu Ribas²⁾ in Spanien in Anwendung stehen, haben eine ähnliche Einrichtung, wie die in Freiberg angewandten Gasöfen. Während man im Muffelofen in 24 Stunden 1000 kg Erz mit 6,2 hl Steinkohlen abbröstet und die Kosten für Brennmaterial auf 100 kg Erz 60 Pf. betragen, so lassen sich im Gasröstofen in derselben Zeit 3000 kg Erz mit 200 kg Kohls abrösten

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1875, S. 384; 881, S. 394.

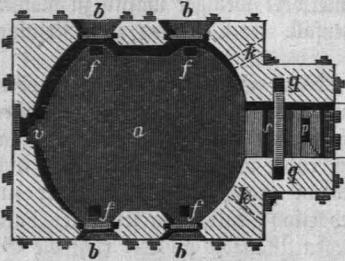
²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, S. 767, 770.

¹⁾ Kerl, Oberharzer Hüttenprocesse 1860, S. 701.

und die K6stkosten f6ur Brennmaterial betragen pro 100 kg Erz nur 20 Pf.

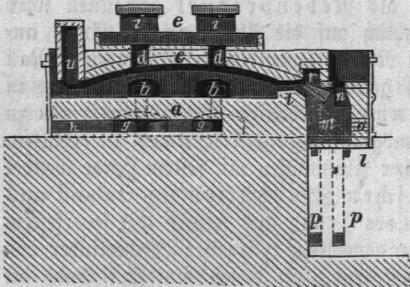
In Freiberg¹⁾ verwendet man zur Darstellung von arseniger S6ure: a) arsenhaltige Erze, n6amlich Arsenkies, arsenikalische Bleierze mit bis 20 Proc. Blei und 12 Proc. Arsen (wegen Leichtschmelzigkeit nicht zur Realgarbereitung geeignet) und Kupferkiese mit 10 bis 40 Proc. Arsen; b) Flugstaub aus den Condensationskammern der Kilns, Gersteh6fer6fen und Bleierzr6st6fen mit mehr als 25 Proc. und bis 75 Proc. arseniger S6ure. Der arsen6rmere Flugstaub der Schmelz6fen (Pilz6fen), sowie der an arseniger S6ure arme, aber an arsenfauren

Fig. 209 a.



Salzen reichere Flugstaub aus dem den K6st6fen zun6achst befindlichen Canal kommt zur Bleiarbeit. Das K6st6n geschieht bei Einf6agen von 26 Ctr. in einem von Kohl6gasen geheizten Flamm-

Fig. 209 b.

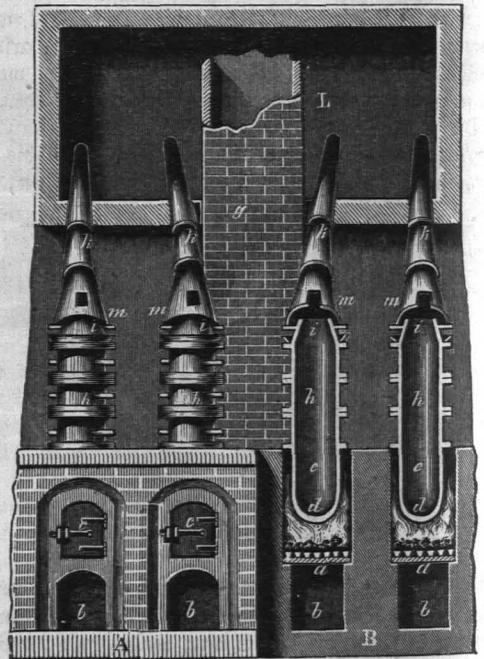


ofen (Fig. 209 a u. b) mit 4 m langer und 2,83 m breiter Sohle a mit zwei Arbeitsth6ren b an jeder Seite zur Einf6uhrung der Kr6hle. c Gew6lbe mit Trockenherd e dar6uber und Chargircan6len d; f Deffnungen in der Herdsohle, w6ahrend des K6st6ns mit eisernen Platten bedeckt, durch welche das abger6stete Erz in die Gew6lbe g und von da in eiserne Karren gezogen wird. h Can6le zur Abf6uhrung der Feuchtigkeit. i Essen 6ber den Arbeits6ffnungen. k Can6le zur Zuf6uhrung von Oxydationsluft auf den Herd. l Kost. m Gasgenerator mit Sch6urloch n. o R6um6ffnungen. p Luftzuf6uhrungscan6le, die sich bei q in einem Canal vereinigen, welcher in den Luftzuf6uhrungscanal r m6undet. s Luftzuf6uhrungscanal. t Feuerbr6cke. u Fuchs. v zum Fuchs f6uhrende Th6r. W6ahrend des Chargirens schliesst man den zu den Condensationskammern f6uhrenden Canal u und 6ffnet die Fehlesse, dann aber den Hauptcanal, indem man so feuert, da6 die Flamme vollkommen hell und aschen- und rufsfrei ist, und langsam r6stet, um m6glichst alles Arsen zu oxydiren. Von Zeit zu Zeit wird das K6stgut vorsichtig umgef6ahrt. Nach etwa achtst6undiger Feuerung ist der Proce6 beendet und

es hat sich wei6es Arsenmehl in dem 250 m langen Netz von Condensationskammern, die mit einer besonderen Esse in Verbindung stehen, abgef6etzt. Die R6ckst6nde mit etwa 1,5 Proc. Arsen, etwas Blei und Silber kommen zur Bleiarbeit. Das unreine, graue Arsenitmehl aus der N6he des Ofens wird nochmals im Flammofen umsublimirt (dublirt), indem man unter 6fterem Umkr6hlen 12 Ctr. in 6 Stunden fertig macht, bei einem Ergebn6is von 85 Proc. arseniger S6ure vom Gehalte der Beschickung. Verbrauch von 12 hl Kohls in 24 Stunden bei Darstellung des Arsenitmehls.

Die zur Condensation der D6mpfe von arseniger S6ure angewandten Vorrichtungen sind entweder gemauerte oder h6lzerne 6ber einander liegende Kammern (Giftth6rme, z. B. zu Reichenstein, Fig. 210, Andreasberg) oder lange, in Kammern m6n-

Fig. 210.



dende, h6ufig im Zickzack laufende Can6le (s. den s6achsischen Zimmerzr6stofen im Artikel Zinn). Liegende Can6le gestatten eine vollst6andigere Condensation als die Giftth6rme, indem die Kammern, die im Inneren des Geb6udes unter dem gemeinschaftlichen Dache sich befinden, sich sehr erhitzen. Bei Muffel6fen ist der Zug in den Th6rmen unbedeutend, die hei6en D6mpfe bewegen sich langsam, k6hlen sich nicht schnell genug ab und geben dadurch Veranlassung zur Bildung gr66erer Krystalle, was, da man im Handel Mehl verlangt, unerw6nscht ist. Bei liegenden Can6len und Gasflamm6fen str6men die D6mpfe schneller nach den k6lteren Theilen und werden rascher condensirt. Um die arsenige S6ure aus der Luft fern zu halten, kann man die aus den Condensationskammern abziehenden D6mpfe mittelst Ventilators durch einen mit Reifig, Kohls zc. versehenen mit Kalkmilch berieselten Thurm saugen, in welchem sich arsenigsaure Kalk niederschl6gt.

¹⁾ Berg- und h6ttenm. Jtg. 1853, S. 761; 1871, S. 245; 1876, S. 81; 1881, S. 342, 382; 1886, S. 296; Preu6. Jtshr. f6ur Berg-, H6tten- und Salinenwesen 18, 188; Merbach, Freibergs Berg- u. H6ttenm. 1883, S. 253.

B. Raffination des Arsenikmehls, zur Entfernung der dem Mehle eine graue Farbe ertheilenden Beimengungen, sowie zur Umwandlung desselben in eine im Handel verlangte glasige Masse (weißes Arsen = glas). Den zu diesem Zwecke in Keichenstein vorhandenen Apparat stellt die Fig. 210 dar. Es zeigt *A* die Vorderansicht der einen Hälfte und *B* einen Querdurchschnitt der anderen Hälfte, *aa* die Feuerroste, *bb* die Aschenlöcher, *cc* die Thüren und *dd* den Raum an, welcher für das angewandte Feuer erforderlich ist, um den Boden der Sublimirkessel gehörig umspielen zu können, während der Rauch durch den Schornstein *g* entweicht. Die Sublimirkessel *ee* sind gewöhnlich aus Gußeisen verfertigt und werden mit dem rohen zu sublimirenden Arsenikmehl gefüllt. Das Gußeisen muß möglichst graphitarm sein, weil sonst Arsensuboxyd entsteht, welches das Glas dunkel färbt. Unmittelbar über den Kessel befinden sich breite eiserne Ringe oder Cylinder *hh*, welche als Condensatoren dienen und mit den Hauben *ii*, sowie mit den etwas schief stehenden trichterähnlichen Röhren *kk* bedeckt sind, deren engere Enden in die Condensationskammer *L* hineinragen. In diesen Röhren sind ferner Oeffnungen *mm* angebracht, welche das Einführen eines Drahtes gestatten, um sie, sobald sie durch das sublimirte Material verstopft sind, mit dessen Hilfe zu reinigen.

Ein jeder Kessel, von 0,73 m Tiefe und 0,58 m Durchmesser, wird mit 225 kg roher arseniger Säure gefüllt; die Cylinder *hh* (Trommeln) werden alsdann mit Hilfe der an ihnen befindlichen Handhabe in die gehörige Lage gebracht und die Vereinigungspunkte mit einem aus Lehm, Haaren und Blut zusammengesetzten Kitt gut verkittet; hierauf werden die Hauben *ii*, sowie auch die Röhren *kk* aufgesetzt und das Feuer angezündet. $\frac{1}{2}$ Stunde lang wendet man eine sehr mäßige Hitze an, die später bis zu einem höheren Grade gesteigert werden kann, der ausreicht, um die Operation, ohne eine rasche Wirkung zu äußern, auszuführen. Die arsenige Säure steigt nun hierdurch theils als staubiger, weißer Körper auf, theils nimmt sie eine krystallinische Gestalt an; aber beide Formen schmelzen durch weiteren Einfluß der Wärme zu einer glasigen Masse. Ein Sublimat der Säure wird nur erhalten, wenn die Hitze zu schwach ist, während auf der anderen Seite, wenn die angewandte Wärme die gehörigen Grenzen überschreitet, viel arsenige Säure in die Röhren *k* und den Condensator *L* getrieben wird. Nach Verlauf von 12 Stunden läßt man das Feuer erlöschen und löst, nachdem der Ofen erkaltet und die Cylinder abgenommen worden sind, die glasige Masse der arsenigen Säure ab. Zuweilen ist dieselbe mit dunklen Flocken von metallischem Arsen vermischt, in welchem Falle die ganze Masse von Neuem sublimirt oder wenigstens die unreinen Theile herausgesucht werden müssen, d. h. wenn diese letzte Operation sich auf zweckmäßige Weise anwenden läßt. Das Sublimationsproduct erfolgt in farblosen oder gelblichen, fast durchsichtigen Stücken und wird beim Liegen an der Luft von außen nach innen trübe, porzellanartig, indem die amorphe arsenige Säure in die krystallinische Modification übergeht.

Das metallische Arsen, wenn es sich im Glase nach-

weisen läßt, ist entweder schon im Mehle enthalten oder entwickelt sich aus beim Rösten mit übergerissenem, nicht vollständig abgeröstetem Erzschiech. Wohl schwerlich dürfte eine Reduction im Glase selbst vor sich gehen, da ein Eindringen reducirender Gase in die Trommeln kaum möglich ist. Auch eine gelbe Färbung, welche wohl irrthümlich einem Schwefelgehalte zugeschrieben wird, kann durch das metallische Arsen herbeigeführt werden.

Die Raffinirkessel, welche in einem Stücke gegossen sind, werden nicht etwa durch Bildung von Arseneisen zerflört, sondern nur durchgebrannt an der Stelle des Bodens, der von der Flamme zumeist getroffen wird. Eine Schicht von Arseneisen bildet sich nur bei den ersten Chargen in der Dicke von etwa 2 mm und schützt das darunter liegende Eisen vor fernerer Einwirkung. Man gewinnt beim Raffiniren im Durchschnitt 90 Proc. gutes Glas. Daneben erhält man in den Condensationskammern weißes Sublimat, welches entweder in den Handel geht oder abermals beim Raffiniren zugesetzt wird.

Zu Andreasberg geschieht das Raffiniren in ähnlicher Weise. Die Kessel von Gußeisen mit angeschobenem und auszuwechselndem Bodenstück haben 0,73 m Tiefe und 0,58 m Durchmesser und fassen 125 kg Siftmehl, welches nach 8 bis 10 Stunden bearbeitet ist. Man erhält etwa 89 Proc. Arsen = glas, 4 Proc. Sublimat und 7 Proc. Kesselrückstand, welcher wieder zur Röftung kommt. Das Arsen = glas enthält nach Streng 1,68 Proc. Antimonoxyd. Es erfolgte z. B. von 16,34 Tonnen Scherbenkobalt und 0,6 Tonnen Arsenfies 7,5 Tonnen weißes Arsenikmehl und 10,8 Tonnen Rückstand mit 9,55 Tonnen Steinkohlen; 5,3 Tonnen Arsenikmehl zweimal raffinirt gaben 4,5 Tonnen weißes Glas mit 6 Tonnen Steinkohlen. Die Rückstände vom Raffiniren enthielten 0,0001 bis 0,0005 Proc. Silber. In Freiberg¹⁾ werden die im Gifcanal befindlichen, halbgeschmolzenen, gröbereren Stücke in eisernen Kesseln von 54 cm Durchmesser und 47 cm Tiefe mit 141,5 cm hohem Hut — bis zu 94 cm Höhe 56,6 cm weit, von da conisch bis auf 14 cm Weite zulaufend — bei Chargen von 125 bis 150 kg in 8 bis 12 Stunden sublimirt, wobei $\frac{7}{8}$ des Vorlaufens Glas mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ hl Steinkohlen erfolgen. Das gemahlene Arsen = glas wird dem Arsenikmehl wegen größerer Dichtigkeit vielfach vorgezogen.

II. Gewinnung der arsenigen Säure aus Rückständen von der Anilinfarbenfabrikation. Die nach Winkler's Verfahren (S. 1159) erhaltenen Arsendämpfe werden unter Zuführung von Luft durch einen Schütz im Abzugscanale oxydirt und die arsenige Säure in Condensationsräumen aufgefangen. — In der Praxis bewährt gefunden ist das Verfahren von Leonhardt (S. 1155). Die festen arsenhaltigen Rückstände, welche aus organischer hartharziger Masse (S. 962) bestehen und außerdem einige unlösliche Kalkverbindungen der Arsen- und arsenigen Säure enthalten, werden auf dem hinteren Herde eines doppelherdigen Flammofens im Gemisch mit Rohsflein verbrannt und die dabei erzeugten Gase erwärmen den nebenliegenden vorderen Herd.

1) Preuß. Zeitschr. 18, 108.

Das Residuum von den harzigen Substanzen und harzfreie Rückstände werden mit Kohlsklein auf letzterem erhitzt. Die Gase und Dämpfe von beiden Herden passiren einen Siemens'schen Regenerator zur völligen Verbrennung und Erzeugung weißer arseniger Säure, dann gehen sie unter einer Haupt- und einer Vorwärm-pfanne durch, in welcher ersterer die flüssigen Rückstände (Arsenlaugen) zur Trockne gebracht und dann auf dem vorderen Flammofenherd mit Kohls erhitzt werden. Die mit arseniger Säure beladenen Verbrennungsproducte setzen erstere in Condensationskammern ab.

III. Sonstige Darstellungsmethoden. Arsenige Säure entsteht u. A. noch durch Erwärmen von Arsen mit concentrirter Schwefel- oder Salpetersäure, in letzterem Falle mit Arsensäure gemengt, durch Mischen von Chlorarsen mit Wasser zc.

Das Arsen-glas wird durch Beimengung von Schwefelarsen und metallischem Arsen (erzeugt durch Reduktion mittelst übergerissener Kohlentheilchen oder des Graphits der Raffinirkeffel) gelblich oder schmutzig bis grau gefärbt erscheinen, und in dem Arsenikmehl kommen als Verfälschungsmittel Gips, Schwerpath, Zucker zc. vor.

Eigenschaften. Die arsenige Säure wird als Anhydrid, As_2O_3 , in Gestalt eines Glases (weißes Arsen-glas) oder als Pulver (Giftmehl) in den Handel gegeben und kommt in der Natur als secundäres Erzeugniß, indeß selten als Arsenikblüthe vor, ist aber in vielen Mineralwässern enthalten. Die arsenige Säure entspricht dem Antimonoxyd; während letzteres jedenfalls eine sehr schwache Säure ist und aus seinen Verbindungen mit Alkalien schon durch Kohlensäure gefällt wird, so kommen der arsenigen Säure entschieden saure Eigenschaften zu, indem sie lösliche kohlen-saure Salze mit Leichtigkeit zerlegt. Ebenso wie Antimon-oxyd sich mit manchen Säuren verbindet, so thut dieses auch die arsenige Säure, z. B. mit Schwefelsäure, $3As_2O_3 + 3SO_3 + H_2SO_4$ mit 27,81 SO_3 und 72,13 As_2O_3 . Reich und Kosmann¹⁾ beobachteten Krystalle von dieser Verbindung in Röstcanälen. K. Weber²⁾ stellte Verbindungen von $As_2O_3 + 6SO_3$ und $As_2O_3 + 3SO_3$ her. Auch giebt sie beim Erwärmen mit saurem wein-saurem Kalium einen Brech-weinstein, in welchem Antimon durch Arsen vertreten ist. In den Salzen zeigt sich die arsenige Säure dreibasisch, einbasisch oder vierbasisch.

Die arsenige Säure kommt in zwei verschiedenen Modificationen, krystallisirt und amorph, vor und die krystallisirte Säure ist dimorph oder nimmt zwei Krystallformen, das Octaeder und Tetraeder (Fig. 211 und 212), sowie die Form sechs-seitiger, aus dem rhombischen Prisma entstandener Tafeln an.

Wöhler entdeckte die rhombische Gestalt zuerst an Krystallen aus einem Kobaltofen zu Schwarzenfels; dann beobachtete sie Ulrich in Rösthausen der Okerhütte; später fand sie sich in einem Freiburger Schacht-ofen, in in Selbstentzündung gerathenen Riesen der Grube San Domingo in Portugal und in dem zu einer Schwefelsäurekammer führenden Canal eines Riesofens.

Während die octaedrische Form vorwiegend entsteht bei Verflüchtigung von arseniger Säure, beim Abscheiden derselben aus reinem, salzsaurem oder ammoniakalischem Wasser, sowie beim Uebergang der glasigen Säure in die opake, so entstehen die rhombischen Krystalle nach Debray, wenn die verflüchtigte arsenige Säure sich auf Wänden absetzt, welche heißer als 200° sind. Druck scheint dabei ohne Einfluß zu sein. Die rhombischen Krystalle aus dem Freiburger Schacht-ofen sind von

Fig. 211.

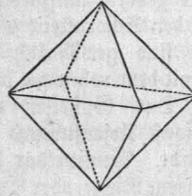
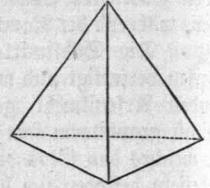


Fig. 212.



Groth näher untersucht. Krystallisirt arsenige Säure aus einer wässerigen Lösung, welche Farbstoffe (z. B. Fernambuck, Curcuma, Indigschwefelsäure) enthält, so erfolgen nach Scheurer-Kestner¹⁾ gefärbte Krystalle, während, wenn noch andere Salze vorhanden sind, diese farblose Krystalle geben.

Die amorphe arsenige Säure stellt, wenn sie frisch bereitet ist, große glasige, farblose, durchscheinende Stücke dar; zuweilen ist sie von einer gelblichen Farbe — welche nicht, wie man gewöhnlich annimmt, von einem Schwefel-gehalte herrührt, sondern nach Georgi durch eine mechanische Beimengung von metallischem Arsen oder Erzschliedch veranlaßt wird — und bildet concentrische Lagen, welche durch allmälige Sublimation entstanden sind. Setzt man aber diese durchscheinenden Stücke der Luft aus, so werden sie rasch mit einem weißen Ueber-zuge bedeckt und verlieren ihre frühere Durchsichtigkeit. Diese Veränderung dehnt sich in Folge einer eintretenden Krystallbildung nach und nach bis zum Centrum hin aus, so daß der Bruch ein emailähnliches Ansehen hat; endlich aber zerkrümeln sie zu einer zerbrechlichen Masse. Specifisches Gewicht der amorphen Säure 3,738, der krystallinischen 3,699, Volumgewicht des Dampfes 198, Entwicklung von 2652 Wärmeinheiten beim Uebergange von 1 Mol. der amorphen in die kry-stallinische Modification.

Pereira bewahrte glasige, arsenige Säure in einer hermetisch verschlossenen Röhre zwei Jahre hindurch auf, ohne daß irgend eine Veränderung bemerkt worden wäre, aber beim Zerbrechen der Röhre ging die Durchsichtig-keit nach sehr kurzer Zeit verloren. Bei gänzlichem Abschluß der Luft oder unter Wasser und Alkohol behält die Säure ihre glasige Beschaffenheit. (L. Winkler²⁾ hat ersteres Verhalten bestätigt; die Umwandlung der glasigen in die krystallinische Säure ist nach demselben kein physikalischer Act, sondern hat darin seinen Grund, daß sich das in freier Luft befindliche Arsen-glas bei passender Temperaturänderung mit Feuchtigkeit überzieht; es geht dann eine geringe Menge arseniger Säure in Lösung, diese gelangt zum Auskrystallisiren und vermag

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1863, 90, 176.

²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 19, 3186.

¹⁾ Jahresber. d. Chem. Technol. 1862, S. 331.

²⁾ Z. f. prakt. Chem. [2] 31, 247.

in Folge hiervon wieder ihre lösende Wirkung auf eine neue darunter liegende Schicht Arfenglas auszuüben, welche wieder in krystallisirte Säure übergeht. Selbst durch Trocknung der Luft durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium wird die Trübung des Arfenglases nicht gänzlich verhindert und gewährt nur hermetischer Abschluß durch Einschmelzen unbedingten Schutz. Man müßte danach das Arfenglas in Blechbüchsen einlöthen, um ihm seine ursprüngliche Beschaffenheit zu erhalten.

Die Säure löst sich leichter in kochendem als in kaltem Wasser ¹⁾, ist aber im Allgemeinen schwer löslich, so daß sie, mit Wasser übergossen, anfangs auf demselben schwimmt, und zwar die krystallinische schwerer als die amorphe. 100 Th. Wasser von 13° lösen 4 Th. amorphe und erst nach längerer Zeit 1,2 bis 1,3 Th. krystallinische Säure, welche bei längerem Kochen in amorphe übergeht und löslicher wird. Nach Buffy löst sich 1 Th. krystallinischer Säure in 80 Th. kaltem Wasser, 1 Th. amorpher in 25 Th. kaltem und 9 Th. heißem Wasser. Nach Buchner ²⁾ bedarf, einen Tag mit Wasser von 15° in Berührung, 1 Th. krystallisirte Säure 355 Th., 1 Th. amorphe 108 Th. Wasser zur Lösung; sättigt man Wasser in der Siedehitze damit und läßt dann die Lösung ca. 24 Stunden bei 15° stehen, so enthält dieselbe auf 1 Th. Säure resp. 46 und 45 Th. Wasser. Nach Winkler lösen 100 Th. Wasser von mittlerer Temperatur etwa 3,7 Th. amorphe und 1,7 Th. krystallinische arsenige Säure; 100 Th. Wasser hatten bei Siedetemperatur gelöst nach dreistündigem Kochen 11,460 Th. und nach zwölfstündigem Kochen 11,856 Th. der glasigen Säure, und unter denselben Bedingungen 10,140 und 10,176 Th. der emailartigen arsenigen Säure. Wegen des leichten Ueberganges der einen Modification in die andere findet keine constante Löslichkeit statt. Die Lösung reagirt schwach sauer, hat einen scharfen Geschmack mit süßlichem Nachgeschmack und stark reducirende Eigenschaften, reducirt z. B. Goldchlorid, übermangan-saures Kalium, Salpetersäure etc. Die Säure ist in Aether unlöslich, dagegen wenig löslich in absolutem Alkohol. Bei 15° C. lösen 400 und 94 Th. davon resp. 1 Th. krystallinische und amorphe arsenige Säure. Mit fetten Oelen giebt sie eine schwarze pflasterartige Masse. Der Verflüchtigungspunkt der arsenigen Säure liegt nach Thenard bei Rothgluth, nach Würtz bei 200°, nach Watts bei 218°, nach Wormly bei 190° C. Die Verflüchtigung kann schon bei 100 bis 125° C. eintreten, wenn eine Flüssigkeit verdampft, welche arsenige Säure enthält. Nach Selmi verflüchtigt sich trockenes Anhydrid schon bei 100° C.

Die arsenige Säure ist leicht löslich in Chlorwasserstoffsäure und die glasige krystallisirt aus einer heißen Lösung unter Lichterscheinung größtentheils in Octaedern aus, nicht die porzellanartige oder schon einmal durch Krystallisation erhaltene. Der Destillation mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure unterworfen, geht anfangs wenig Arsenchlorid über, bei concentrirter Säure läßt

sich die arsenige Säure, namentlich wenn man zuletzt stark erhitzt, völlig in flüchtiges Arsenchlorid verwandeln. Fügt man zu Salzsäure Eisen (Zink wirkt weniger) und eine Lösung von arseniger Säure, so entwickelt sich neben Wasserstoff Arsenwasserstoff und es scheidet sich Arsen aus. Kupfer scheidet die Verbindung von Cu_3As_2 als grauen Ueberzug auf dem Metall ab. Löslich in Weinstein. Durch concentrirte Salpetersäure, Königswasser, Mangan- und Chromsäure, Chlor oder chlor-saures Kalium und Chlorwasserstoffsäure wird arsenige Säure in Arsen-säure verwandelt. Je nachdem mehr oder weniger arsenige Säure durch die Salpetersäure oxydirt wird, entstehen nach Poly ¹⁾ verschiedene Verbindungen von arseniger mit Arsen-säure, z. B. $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Aq.}$ in rechteckigen Blättchen, wenn arsenige Säure theilweise ungelöst bleibt, oder $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + \text{Aq.}$ in feinen Nadeln, wenn Arsen-säure im Ueber-schuß. Behandelt man 100 g arsenige Säure mit 25 bis 30 cem concentrirter Salpetersäure, so entsteht $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ in Nadeln. Verdünnte Schwefelsäure löst weit weniger als Chlorwasserstoffsäure. Trockne Säure giebt mit Chlor und Salzsäuregas Chlorid, mit concentrirter Salzsäure und Eisenchlorid bei der Destillation Arsenchlorid (abweichend von Arsen-säure). Nach Selmi löst sich die glasige Säure in Terpentinöl, nicht aber die porzellanartige; letztere ist in Benzol und Petroleumäther kaum löslich, löslicher in Methylalkohol, Amylalkohol und Chloroform.

In wässerigen und kohlen-sauren Alkalien löst sich die arsenige Säure weit leichter auf, als in Wasser; die alkalische Lösung bildet beim Stehen an der Luft etwas Arsen-säure und die ammoniakalische Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle von arseniger Säure. Beim Glühen mit wasserfreien alkalischen Erden oder kohlen-sauren Alkalien entstehen arsen-saure Salze und sich verflüchtigendes Arsen.

Beim Erhitzen auf Glas oder Platinblech verflüchtigt sich die arsenige Säure ohne zu schmelzen als weißer, krystallinischer Rauch ohne Geruch, schmilzt aber in einer geschlossenen Glasröhre erhitzt unter dem von ihrem eigenen Gase ausgeübten Druck. Beim Erhitzen mit reducirenden Agentien (Kohle, Kohle und Soda, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Phosphor, Kalium, Baryt, Zink, Eisen, klee-saures Kalium, namentlich völlig trockenem Cyankalium) entsteht Knoblauchgeruch und, wenn das Erhitzen mit den festen Reducionsmitteln in einer einseitig geschlossenen Glasröhre vorgenommen wird, ein Arsen-spiegel. Zweckmäßig verwendet man zur Hervorbringung eines Arsen-spiegels ein Gemenge von 3 Th. Soda und 1 Th. Cyankalium, welche man im bedeckten Porzellantiegel anhaltend zusammenschmilzt, wo dann ein etwaiger Arsen-gehalt der Soda entweicht; die Schmelze wird in einen Porzellan-scherben ausgegossen, zerrieben und in einem gut schließenden Glase aufgehoben. Die Reduction von arseniger Säure mittelst Cyankalium findet nach folgender Formel statt: $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{KCy} = 2\text{As} + 3\text{KCyO}$. Ein Arsen-spiegel erfolgt auch leicht und sicher, wenn man eine kleine Menge arseniger Säure in eine auf der einen Seite capillar ausgezogene

¹⁾ Polyt. Journ. 211, 248; J. f. prakt. Chem. [2] 8, 234; Jtschr. f. analyt. Chem. 19, 351.

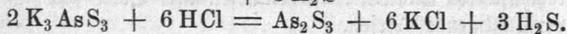
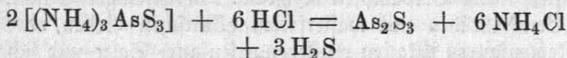
²⁾ Polyt. Journ. 211, 248.

¹⁾ Polyt. Journ. 262, 551

Glasröhre thut, einen Kohlensplitter vorlegt und zum Glühen erhitzt, wo dann die Dämpfe der Säure die glühende Kohle überstreichen und an dem oberen, kalten, weiteren Theil der Röhre ein Arsen Spiegel entsteht. Ein solcher Spiegel entsteht aber nur in vermindertem Maße oder gar nicht, wenn das reducirte Arsen von einem gleichzeitig reducirten Metall gebunden wird, z. B. von Kupfer, Blei, Silber, Kobalt, Nickel, Eisen, Zinn, Zink, weniger bei Wismuth und Antimon. Höhere Oxydationsstufen vieler Metalle, z. B. Kupfer, werden durch eine wässerige Lösung der arsenigen Säure reducirt.

Die arsenige Säure giebt in Auflösungen nachstehende Reactionen, welche durch Anwesenheit organischer Substanzen verändert werden können, was bei gerichtlich chemischen Untersuchungen von Wichtigkeit ist.

Schwefelwasserstoff bringt in den mit Salzsäure versetzten Lösungen der arsenigen Säure einen citrongelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen hervor, welcher für Erkennung des Arsens sehr charakteristisch ist. Die Fällung ist nur dann eine vollständige, wenn anhaltend Schwefelwasserstoff in die heiße, mit Salzsäure versetzte Lösung geleitet wird. Die gelbe Färbung wird schon bemerkt, wenn $\frac{1}{640000}$ der Säure vorhanden ist, und ein Niederschlag wird in einer angesäuerten Lösung von einem Theil arseniger Säure in 80 000 Th. Wasser sichtbar. Von dem ähnlichen Schwefelcadmium unterscheidet sich der Niederschlag durch seine Löslichkeit in farblosem und gelbem Schwefelammonium, in Kalihydrat, Ammoniak und kohlenstoffsaurem Ammonium, sowie in borsaurem beim Erhitzen. Aus den Lösungen der Schwefelalkalien wird das Schwefelarsen durch verdünnte Säuren im Ueberschuß wieder gefällt, z. B.:



Beim Kochen mit saurem schwefelsaurem Kalium löst sich das Schwefelarsen unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Ausscheidung von Schwefel. (Antimontrisulfid ist in Ammoniak, kohlenstoffsaurem Ammonium und saurem schwefelsaurem Kalium unlöslich, dagegen löslich in farblosem und gelbem Schwefelammonium; Zinntrisulfid ist unlöslich in kohlenstoffsaurem Ammonium, saurem schwefelsaurem Kalium und farblosem Schwefelammonium, aber löslich in gelbem Schwefelammonium.) Während aus der Lösung des Schwefelantimons in Schwefelammonium ersteres durch Säuren vollständig ausgeschieden wird, ist die Ausscheidung aus der Lösung in Aetzkali und kohlenstoffsauren Alkalien keine vollständige. Frisch gefälltes Schwefelarsen ist beim Kochen in Schwefelalkalien bei Zusatz von schwefeliger Säure löslich, indem sich arsenigsaures Kalium bildet (Unterschied von Zinn und Antimon). Das Schwefelarsen ist selbst in erhitzter Schwefelsäure und Salzsäure unlöslich (Unterschied von Zinn und Antimon) und giebt mit Soda oder Chantkali im Kölbchen, am besten im Kohlen säure strome erhitzt, einen Arsen Spiegel. Mit Chantkali erfolgt aber ein solcher nicht, wenn das Schwefelarsen mit viel Schwefel oder mit bedeutenden Mengen anderer Schwefelmetalle vereinigt ist, welche sich reduciren und das Arsen

binden (Schwefelungen von Blei, Kupfer, Eisen etc.). Schwefelantimon in größeren Mengen schadet der Reaction nicht.

Aus Goldchlorid reducirt arsenige Säure rasch das Gold ($4\text{AuCl}_3 + 3\text{As}_2\text{O}_3 + 15\text{H}_2\text{O} = 4\text{Au} + 12\text{HCl} + 6\text{AsH}_3\text{O}_4$).

Zinnchlorür, mit dem doppelten Volum concentrirter Salzsäure versetzt, reducirt braunes bis schwarzes Arsen.

Jodlösung wird durch arsenige Säure entfärbt ($2\text{J} + \text{Na}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{AsO}_4 + 2\text{HJ}$).

Ein Ueberschuß von Kalkwasser veranlaßt in einer Flüssigkeit, welche $\frac{1}{5000}$ Th. arsenige Säure enthält, einen weißen Niederschlag.

Schwefelsaures Magnesium giebt bei Zusatz von Ammoniak einen in letzterem nicht löslichen, aber in viel Chlorammonium und in viel Wasser löslichen, weißen Niederschlag (Unterschied von Arsen säure).

Essigsaures Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat fällen arsenige Säure rothbraun, Eisenchlorid und schwefelsaures Eisenoxyd nur arsenigsaure Alkalien.

Schwefelsaures Kupfer-Ammonium verursacht in einer Lösung von arseniger Säure einen apfelgrünen Niederschlag (CuAsHO_3), löslich in überschüssigem Ammoniak und in Säuren, welcher noch etwa $\frac{1}{12000}$ Th. der Säure anzeigt; nach Reinsch wird, wenn man ein Stückchen blankes Kupferblech in einer wässerigen Lösung, welche mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, kocht, ein schwarzer Ueberzug von Arsen am Kupfer abgelagert, welcher die Gegenwart von weniger als $\frac{1}{250000}$ Th. Arsen anzeigt. Fügt man zu einer mit überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung der arsenigen Säure einige Tropfen Kupfervitriollösung, schüttelt um und erwärmt die entstandene klare, schwach blaue Lösung, so scheidet sich orangegelbes Kupferoxydul ab, $\text{K}_3\text{AsO}_3 + 4\text{KHO} + 2\text{CuSO}_4 = \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Unterschied von Arsen säure).

Salpetersaures Silber liefert in einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung von arseniger Säure einen käsigen, gelben Niederschlag (Ag_3AsO_3) bei $\frac{1}{200000}$ Arsen noch deutlich; leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, Ammoniak (Jodsilber ist in Ammoniak schwer löslich, phosphorsaures Silberoxyd ist blässer gelb und in Essigsäure schwieriger löslich) und salpetersaurem Ammonium. Der Niederschlag schwärzt sich beim Kochen und geht in arsenisaures Silber und metallisches Silber über. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird beim Kochen Silber durch arsenige Säure reducirt ($\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{Ag}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{Ag}$). Elektrolytisch¹⁾ läßt sich nach Ludo w Arsen aus Trichlorid, je nach der Concentration der Lösung, als dunkelbrauner bis schwarzer, graphitglänzender Niederschlag abscheiden, der sich in Salzsäure selbst beim Erhitzen nicht, in concentrirter Salpetersäure, sowie in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium aber leicht löst. Nach Classen und Reiß läßt sich Arsen durch

¹⁾ Polyt. Journ. 177, 231; 178, 42 (Ludo w); 242, 440 (Classen u. Reiß); 259, 92; Pharm. Centr. Halle 1886, S. 608 (Wolff).

Electrolyse weder aus wässriger, noch aus salzsaurer, noch aus mit Ammoniumoxalat versetzter Lösung quantitativ abscheiden; aus ersterer und letzterer wird ein Theil zu Metall reducirt, in salzsaurer Lösung bei genügender Dauer der Stromwirkung alles Arsen als Arsenwasserstoff verflüchtigt.

Die arsenige Säure hat die Eigenschaft, mit vegetabilischen und animalischen Körpern Verbindungen zu erzeugen, wodurch dieselben den Charakter der Unverwestlichkeit oder der Unfähigkeit zu faulen erhalten. In Folge dieser Verbindungen verlieren die lebenden Organe den Zustand ihres Lebens, indem dadurch ihre Haupt-eigenschaft, Metamorphosen zu bewirken und zu erleiden, zerstört wird. Deshalb wirkt die arsenige Säure giftig ¹⁾ und zwar schon in geringen Mengen, da sich 1 Mol. davon mit 6361 Mol. Faserstoff zu verbinden mag, oder 100 Th. Eiweiß mit $1\frac{1}{4}$ Th. arseniger Säure. 0,02 bis 0,03 g arsenige Säure vermögen schon das Wohlbefinden zu stören, Dosen über 0,06 g sind fast immer gefährlich und solche von 0,125 bis 0,250 g fast immer tödtlich. Nach der Pharmacopoea germanica beträgt die als Arznei zu gebende größte Dosis arseniger Säure 0,005, per Tag 0,02 g. In Lösung sind diese Dosen tödtlicher als in Substanz; in letzterem Zustande sind schon bis 7 g ohne Schaden verschluckt worden. Nach neueren Untersuchungen von Binz und Schulz wird arsenige Säure durch das lebende Eiweiß des Thieres und der Pflanze leicht in Arsensäure und diese durch Eiweiß überhaupt wieder in arsenige Säure übergeführt. Diese Umwandlung beider Säuren in einander bedingt innerhalb der sie vollziehenden lebenden Eiweißmoleküle heftiges Hin- und Herschwingen von Sauerstoffatomen (ähnlich wie bei phosphoriger Säure und Stickoxydgas), wodurch die Gewebe bis zur völligen Zerstörung ausgenutzt werden, daher die giftige Wirkung des Präparates. Dogiel hat die Binz'schen Versuche theils mit negativem, theils mit zweifelhaftem Erfolge wiederholt und glaubt, daß die giftige Wirkung der arsenigen Säure auf Bildung von Eiweißverbindungen beruht. Nach demselben fällt arsenige Säure Eiweißlösungen in der Kälte nicht und ist auch ohne Einwirkung auf Blut, dagegen löst Arsensäure die Blutkörperchen und zerstört das Hämoglobin, fällt aber Eiweißlösung nicht. Nach Husemann ist Arsen in Verbindung mit Fuchsin giftiger als Arsen und arsenige Säure. Mit der arsenigen Säure können leicht unabsichtliche, wie absichtliche Vergiftungen vorkommen, weil sie sich weder durch Geruch, noch Farbe, noch auffallenden Geschmack zu erkennen giebt. Lassen dann die Wirkungen die An-

wesenheit von Arsen im thierischen Körper erkennen, so kommt meist die Hülfe zu spät.

In gewissen geringen Dosen genossen, wirkt die arsenige Säure auf die Gesundheit mancher Thiere ¹⁾, z. B. der Ochsen und Pferde, sehr vortheilhaft ein, dieselben werden bald abgerundet, kräftig, erhalten einen vortrefflichen glänzenden Haarwuchs, und letztere zeigen das beliebte Schäumen, indem die arsenige Säure eine vermehrte Speichelabsonderung herbeiführt. Schafe sollen Dosen von 15 g und mehr ohne Nachtheil ertragen. Die Säure erregt, nach Vogt, in geringer Dosis (0,0030 bis 0,0035 g) einmal genossen, ein behagliches Wärmegefühl im Magen, steigert die Eplust und fördert die Darmsecretion; vom Darmcanal aus verbreiten sich diese erregenden Wirkungen auf den Gesamtorganismus. Die Arsenikesser in Nieder-Oesterreich, in Steyermark und namentlich in dem Hügellande nach Ungarn, welche mit dem Genusse von 0,030 g anfangen und es durch allmähliche Steigerung auf 0,240 g täglich bringen, zeichnen sich durch Körperfülle, weiche und reine Haut, eine schöne und frische Farbe aus und fühlen eine Erleichterung des Athmens beim Bergsteigen, lassen aber eine gewisse Heiserkeit wahrnehmen. Sobald sie den Genuß des Arsens unterlassen, zeigen sich Abgespanntheit und Krankheits Symptome, gegen welche es keine andere Hülfe giebt, als erneuerter Arsenikgenuß. Nach Ableitner bewirken im thierischen Organismus kleine Gaben von arseniger Säure eine Einschränkung des Drydationsprocesses und Hemmung des Stoffwechsels, womit ein Mittel gegeben ist, den Fleisch- und Fettansatz zu befördern. Größere Gaben der Substanz haben eine Verlangsamung und Schwächung des Herzschlages zur Folge. Da das Arsen noch Wochen lang nach dem Aufhören der letzten Gaben im thierischen Körper verweilt und weder durch Kochen noch Braten der Fleischtheile zu vernichten ist, so muß man, wenn der Gebrauch der arsenigen Säure behufs Thiermästung nicht ganz unterlassen werden soll, nach deren Anwendung längere Zeit warten, bevor die Thiere geschlachtet werden. Große Dosen, 0,1 g und mehr, erzeugen acute Vergiftung, die in einigen Stunden, oft erst nach einigen Tagen und Wochen tödtlich verläuft. Während in Substanz schon bis 7 g Arsen ohne Schaden verschluckt sind, wirkt die Dosis von 0,1 g in Lösung fast stets tödtlich. Vergiftungserscheinungen, Hautausschläge etc. bei der Theerfarbenverwendung rühren nach Kayser wahrscheinlich von einem Antimon- oder Arsengehalt der Beizen her.

In dem Rauche der Arsenikhütten ist bei zweckmäßiger Einrichtung und Größe der Condensationsvorrichtungen der Arsengehalt in solcher Verdünnung vorhanden, daß derselbe weder auf die benachbarte Vegetation, noch auf den thierischen Organismus schädlich einwirkt. So zeigt z. B. in der Umgebung der Reichenssteiner Arsenik-Hütte in Oberschlesien die Vegetation nichts Abnormes. Wo dieses der Fall ist, pflegen gleichzeitig vorhandene Bleidämpfe, schweflige Säure etc. die Veranlassung zu sein (Andreasberger Hütte).

¹⁾ Lolliot, étude physiologique de l'arsenic, applications therapeutiques. Paris, Asselin, 1868; Duflös, Prüfung chemischer Gifte etc. Breslau 1867; Dragendorff, gerichtlich chemische Ermittlung von Giften in Nahrungsmitteln etc. Petersburg 1868; Wandlin, die Gifte und ihre Gegengifte. Basel 1869; Schmitz, desgl. Petersburg 1868, S. 29; Otto, Ausmittelung der Gifte. 6. Aufl. Braunschw.; Binz u. Schulz, Ver. d. deutsch. chem. Ges. 12, 2199; Hager, Handb. d. pharm. Praxis Bd. 1 u. 2, nebst Ergänzungsband. Berlin; Eulenberg, Gewerbehygiene, 1876, S. 290; Löwig, eine Arsenitvergiftung, Breslau 1886; Pettenkofer und v. Ziemssen, Handb. d. Hygiene u. Gewerbkrankheiten, Leipzig 1886.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1875, S. 777; Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 570 (Weiste); 1881, S. 840 (Ableitner).

Ueberall scheint die arsenige Säure als Dampf eingeathmet nicht so schädlich zu wirken, als man vermuthen sollte, da die häufig ein hohes Alter erreichenden Arbeiter in manchen unvorhergesehenen Fällen, z. B. beim Versten von Gefäßen, bei Ofenreparaturen, in dickstem Arsen dampfe sich befinden. Dagegen wirken arsenige Säure und andere Arsenverbindungen in pulverigem oder flüssigem Zustande auf den thierischen Organismus giftig und die arsenige Säure (Giftmehl, Erzstaub) veranlaßt, äußerlich mit Körpertheilen in Berührung gebracht, Erosionen, Hautreizungen (ekzema scroti, faciei, labiale). So haben die Arsenikarbeiter nicht selten schmerzhaftes Geschwüre unter den Armen, zwischen den Beinen und Fingern und in den Nasenlöchern. Als Schutzmittel gegen solche Erosionen werden angewandt: fleißiges Waschen mit reinem Wasser, Bestreichen der entzündeten Stellen mit dünnem Lehm- oder Feinlehm, Einreiben der Hände und namentlich der Fingerkuppen, wo sich die den Nagel umgebende Haut leicht entzündet, mit Fett, Schutz der Fingerkuppen durch lederne oder kautschukene Däumlinge, Verbinden jeder noch so leichten Fleischwunde, häufiger Genuß von Milch und Fetten, dagegen thunlichste Enthaltung von Essig und Branntwein. Die Arbeiter, welche mit dem Ausräumen der Giftkammern beschäftigt sind, verbinden sich Mund und Nase, versehen sich zweckmäßig mit doppelter Kleidung, an den Armen und Beinen dicht zugebunden, ziehen auch wohl eine sackähnliche leinene Kappe über den Kopf, welche mit einem in Blech und Blei gefaßten Glasfenster versehen ist und mittelst einer Schnur um den Hals zusammengezogen wird. Gute Ventilation der Hüttenräume ist wichtig. In Pappenheim's Handbuch der Sanitätspolizei 1868, Bd. I, S. 168, sind die sächsischen amtlichen Vorschriften für die Arsenik-Berg- und Hüttenarbeiter mitgetheilt, um der Arsenikvergiftung möglichst vorzubeugen. Arsenige Säure kann in Leichen durch entstehendes Schwefelwasserstoffgas und Ammoniak in Schwefelarsen übergeführt werden.

Neuerdings wird die arsenige Säure subcutan häufiger angewandt, besonders bei Beitzstanz, indem man innerhalb eines Monats etwa 15 bis 20 Injectionen von jedesmal 3 bis 5 Tropfen der 1 proc. Arsenigsäurelösung oder der Fowler'schen Lösung, mit der doppelten Menge destillirten Wassers verdünnt, macht. Auch hat man Injectionen von letzterer Lösung (0,6 bis 1,0) gegen Asthma nervosum angewandt, sowie auch gegen letzteres mittelst eines Verstäubungsapparates eine Lösung von 1 Th. arseniger Säure in 2000 bis 3000 Th. Wasser. Behufs Inhalation von Rauch wird Schreibpapier, auf welches 1 g oder etwa 18 Tropfen der Fowler'schen Lösung ausgegossen und welches getrocknet worden, angezündet.

Die Symptome bei einer Arsenikvergiftung¹⁾ sind: Uebelkeit, Aufstoßen, Speien, Brand im Magen, sodann heftiges Würgen und Erbrechen von schleimigen, blutigen Stoffen. Der Magen wird mehr und mehr aufgetrieben,

es stellt sich heftiger Durst ein und zuletzt werden die Eingeweide mit furchtbar schneidenden Schmerzen zusammengezogen. Das Erbrechen dauert fort, der Puls schlägt rasch aber schwach, wird immer kürzer, der Herzschlag rascher, der Körper mit kaltem Schweiß bedeckt, während im Inneren desselben die grimmigste Hitze vorhanden ist. Das Antlitz wird bei zunehmender Angst verzerrt, es treten Zuckungen, Ohnmachten, Irreden und endlich der Tod ein, was meist erst nach ein bis drei Tagen, seltener nach einigen Stunden der Fall ist. Da die Verbindung der arsenigen Säure nach chemischen Gesetzen vor sich geht, so muß bei Vergiftungen unausbleiblich der Tod erfolgen, wenn bei hinreichender Menge derselben Zeit vorhanden ist, daß sich Atom mit Atom verbindet. Die Kunst des Arztes bleibt deshalb darauf beschränkt, den noch unverbundenen Theil arseniger Säure dadurch unschädlich zu machen, daß er durch Brechmittel aus dem Körper geschafft wird, oder daß man ihm einen anderen Stoff darbietet, mit dem er eine unlösliche Verbindung eingeht. Ein solcher ist das von Bunsen und Berthold angegebene Eisenoxydhydrat, welches mit der arsenigen Säure unlösliches basisch arsenigsaures Eisenoxyd giebt und auch als ein roburirendes und absorbirendes Mittel die Aufhäufung der in dem Magen und Darmcanale befindlichen Chylus- und Blutgefäße mindert. Das Präparat (Ferrum hydricum in aqua, Ferrum oxydatum hydratum liquidum, Liquor ferri oxyd. hydr., nach der deutschen Pharmakopöe von 1882 Antidotum arsenici) ist eine frisch bereitete Mischung von 100 schwefelsaurer Eisenoxydlösung (mit einem Gehalt von 10 Proc. Eisen), verdünnt mit 250 Wasser, versetzt mit reiner Magesiamilch, worin 15 gebrannte Magnesia und 250 Wasser. Das Mittel ist auch wirksam, wenn die arsenige Säure an Alkalien gebunden war. Ist das Eisenoxydhydrat bei längerem Stehen unter Wasser dichter geworden, so muß man zur Erzielung gleicher Wirkungen die zwei- oder dreifache Menge von dem frischen anwenden. Erwachsene nehmen jede halbe Stunde einen Eßlöffel, Kinder von 11 bis 13 Jahren einen halben Eßlöffel voll und kleine Kinder verhältnißmäßig weniger. Nach zweimaligem Gebrauche kehrt oft schon die erloschene Lebenskraft zurück und nach Verlauf von 12 Stunden ist, wenn die Wirkung der Säure nicht zu lange gedauert hat, jede Gefahr verschwunden. In Ermangelung von Eisenoxydhydratflüssigkeit kann man sich des Schmelzschlammes bedienen.

Auf den sächsischen Arsenhütten wird das Eisenoxydhydrat in Form einer concentrirten Emulsion aufbewahrt. Eine gewöhnliche Weinflasche enthält 460 g solcher Emulsion, in welcher reichlich 30 g Eisenoxydhydrat vorhanden sind. Soll sie von gehöriger Güte sein, so müssen beim Abdampfen 30 g derselben etwa 1,8 g trockenes Hydrat geben. Beim Gebrauche wird die Emulsion verdünnt, und zwar zum Anfeuchten der Lehm- und Thonpflaster und zum Waschen der Hände mit 1 Volumtheil, zum Waschen des Gesichtes mit 2 und als Mundmittel mit 3 bis 4 Th. Wasser.

Nach Buffy ist reine, schwach gebrannte Magnesia, mit Wasser angerührt, auch ein sehr wirksames Gegenmittel gegen arsenige Säure, indem sie damit eine

¹⁾ Pharm. Centralhalle 1867, Nr. 3; Anhäufung des Arsens bei Vergiftungen in verschiedenen Körpertheilen in Ver. d. deutsch. chem. Ges. 8, S. 1195, 1349 (Gautier); Freisen. Ztschr. 20, 608 (Ludwig); Verhalten von Leichen nach Arsenikvergift. in Vierteljahr. f. ger. Medic., N. F. 44, 249.

selbst in kochendem Wasser unlösliche Verbindung von arsenigsaurem Magnesium eingeht. Da sich dieser Körper wahrscheinlich als treffliches Gegenmittel gegen Brechweinstein, Kupferfalze, Quecksilberfalze und Alkaloide anwenden läßt, so verfährt man damit um so sicherer, wenn etwa eine Täuschung in den Symptomen stattgefunden hat. Wenn Schwefelarsen vorhanden, so geht Magnesia theilweise in Lösung.

Sind die genannten Mittel nicht gleich zur Hand, so wendet man bei Arsenvergiftungen zur ersten Hilfeleistung lauwarmes dünnes Eiweißwasser, laue Milch, Seifen-, Honig- oder Zuckerswasser, sehr dünne Kalkmilch, Kalkwasser oder, wie bemerkt, Schlamm aus dem Kühtrog der Schmiede an.

Während concentrirte Lösungen von arseniger Säure der Wurzel dargeboten alle Pflanzen tödten, so scheinen sehr verdünnte Lösungen davon ohne Einfluß zu sein, und man will beobachtet haben, daß Arsen in lebende Pflanzen übergehen könne, ohne dieselben in ihrer normalen Entwicklung wesentlich zu stören. Die arsenige Säure ist durch ihre Disposition zur Sauerstoffaufnahme direct eine Nährsubstanz für Pilzvegetationen¹⁾ und sind die z. B. in der Fowler'schen Lösung vegetirenden Algen (*Leptothrix*-, *Hydrocrocis*- und *Anabaena*-Arten) und Pilze (*Hydrocrocis arsenicalis*) nach Bretet und Memière dieselben, welche sich auch auf Bier und schwachem Weinessig bilden. Zur Conservirung solcher Flüssigkeiten kann man 0,4 Proc. Borax oder 10 Proc. Weingeist hinzufügen. — Nach Hager ist die arsenige Säure weder ein Antisepticum, noch ein Antizymoticum, da sie weder die faulige Zersetzung, noch die Gährung zurückhält, letztere aber modificirt und in die faulige Gährung überführt, bei Begünstigung der bei letzterer auftretenden Pilze und Algen.

Die arsenigsauren Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze (R_3AsO_3 und $RAsO_2$) schwer- oder unlöslich in Wasser, aber löslich in Salzsäure; beim Glühen gehen sie unter Entweichen von Arsen in arsenigsaures Salz über oder es bleibt unter Verflüchtigung von arseniger Säure Metalloxyd zurück; bei Zusatz von Kohle mit oder ohne Vorsäure scheidet sich das Arsen meist vollständig ab. Durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Königswasser und Schmelzen mit Salpeter entstehen arsenigsaure Salze; Kohle und Cyantanium wirken in wie oben (S. 1174) angegebener Weise. Reagentien verhalten sich zu den Lösungen der arsenigsauren Alkalien ähnlich wie zur Lösung der arsenigen Säure (S. 1175). Aus einer Auflösung von 10 g Chlorkalium und 50 g arsenigsaurem Kalium in 200 Th. Wasser krystallisirt nach Rüdorff²⁾ $2KCl + 2As_2O_3 + H_2O$ aus. Mit Salmiak erhitzt, entweicht unter Entstehung von Chloralkalien arsenige Säure, und beim Erhitzen mit essigsaurem Alkali entwickelt sich Kalkoxyd oder Alkarsin, $As_2O_3 + 4C_2H_3KO_2 = As_2(CH_3)_4O$ (Kalkoxyd) + $2K_2CO_3 + 2CO_2$, eine farblose, höchst giftige, stinkende Flüssigkeit, welche sich an der Luft unter Selbstentzündung zu Kalkoxydsäure, $As(CH_3)_2O$, OH, oxydirt. Zu sonstigen Reagentien (Schwefelwasser-

stoff, Silber- und Kupferfalzen zc.) verhalten sich die arsenigsauren Salze ähnlich wie arsenige Säure.

Anwendung. Einige Anwendungen der arsenigen Säure sind folgende:

a) In der Medicin¹⁾ filtr sich (*Acidum arsenicosum*, *Arsenicum album*) oder in Verbindung mit Kali (*Liquor Kalii arsenicosi*, Fowler'sche Tropfen, eine Lösung von 1 Th. arseniger Säure und 1 Th. kohlensaurem Kalium in 1 Th. Wasser, dazu 40 Th. Wasser, 15 Th. Melissenspiritus und so viel Wasser, daß Alles 100 Th. wiegt; Dosen auf einmal höchstens 0,5, täglich 2 g), innerlich oder äußerlich bei Wechselstiebern²⁾ (anfangs 2 mg, dann 10 bis 12 mg arsenige Säure täglich), Fallsucht, Beistanz, Hundswuth, Krebs, Neuralgie, Chlorose, Hautausschlägen, Diabetes, Tuberculose, gegen den Biß giftiger Thiere. Die stärkste Dose, welche der Arzt ohne besonderen Vermerk beim Verschreiben zum innerlichen Gebrauche für einen erwachsenen Menschen nicht überschreiten darf, beträgt, wie bemerkt, als Einzelgabe 0,005 g, als Gesamttgabe auf einen Tag 0,02 g. Zum Aetzen der Zahnnerven dient *Pulvis arsenicalis Cosmi*, eine Mischung von arseniger Säure, Drachenblut, Thierohle und Zinnober.

Die Hellmund'sche Arseniksalbe (*Unguentum arsenicale Hellmundi*) entsteht durch Mischung von 1 Th. kosmischem Pulver (*Pulvis arsenicalis Cosmi*, hergestellt durch Mischen von 120 Th. Zinnober, 8 Th. Thierohle, 12 Th. Drachenblut und 40 Th. arseniger Säure) mit 8 Th. Hellmund'scher narkotisch-balsamischer Salbe (10 Th. essigsaures Blei mit 30 Th. Schierlingsextract gemischt, dann Zusatz von 240 Th. Wachs — 5 Th. Provencercöl und 2 Th. gelbes Wachs —, 30 Th. Perubalsam und 5 Th. safranhaltige Opiumtinctur — 16 Th. gepulvertes Opium, 6 Th. Safran, 1 Th. Gewürznelken, 1 Th. Zimmtkassie, 152 Th. Xereswein). Das Zerreiben der arsenigen Säure muß in einem Porzellanmörser unter Bestäubung mit verdünntem Weingeist geschehen. Das Stigmehl ist im Handel mit Gips verfälscht vorgekommen und verflüchtigt sich dann nicht vollständig. Von Schwefelarsen gelblich gefärbte oder von gelblichen Athern durchgezogene Stücke Arseniglas lösen sich nicht vollständig in Salzsäure.

b) Zur Darstellung von Malerfarben³⁾, als Schweinfurter Grün, $2Cu_2AsO_3 \cdot C_2H_3O_2$, Scheel'sches Grün, $AsO_3 \cdot HCu$, in den verschiedensten Farbetönen (Witis-, Wiener-, Kaiser-, Neugrün zc.). Solche Arsenikfarben zeichnen sich zwar vor allen Surrogaten durch Schönheit des Farbentons aus, wirken aber auf die Gesundheit der sie bereitenden Arbeiter, sowie der Bewohner von Zimmern höchst schädlich ein, welche mit Arsenfarbe bedruckte Tapeten (grüne, graue und besonders die leuchtenden dunkelrothen mit als pompejanisch bezeichneten Farben) enthalten, wenn die Farben nicht mit den kräftigsten Bindemitteln befestigt sind. Solche Tapeten wirken sowohl durch Ablösung von Farbestaub

¹⁾ Hager, *Handb. d. pharm. Praxis*, 1880, 1, 472.

²⁾ *Industr. Blätter* 1885, Nr. 25.

³⁾ Arsengehalt von Wasserfarben in *Chem. Ztg.* 1879, Nr. 19 (Fleck); 1880, S. 34.

¹⁾ Hager, *Pharm. Praxis*, Ergänzungsabb. 1883, S. 116, 119.

²⁾ *Ver. d. deutsch. Chem. Ges.* 19, 2668.

als durch Bildung von Arsenwasserstoff beim Feuchtwerden schädlich. Pappenheim macht in seiner Sanitätspolizei, Bd. I, S. 183, auf die Gefahren, welche bei der Fabrication und Anwendung der Arsenifarben zu befürchten, ausführlich aufmerksam. Es ist u. A. von Fleck¹⁾ und Hamberg dargethan, daß Schweinfurter Grün auf Tapeten unter Einwirkung von Feuchtigkeit und organischen Bindemitteln höchst schädliches Arsenwasserstoffgas entwickelt, in der Zimmerluft nachzuweisen. Durch Anwendung der Schnitzel von arsenhaltigen Tapeten zur Papierfabrication kann Arsen in das Papier übergehen oder dasselbe auch mit Arsenfarben gefärbt sein²⁾.

Von der Nachweisung des Arsens³⁾ in Tapeten, Zeugen &c. wird bei der Arsenbestimmung die Rede sein. Namentlich haben sich bedruckte Zeuge von allen Farben arsenhaltig erwiesen, von gefärbten meist nur die braunen und rothen und von Tapeten die grünen, gelbbraunen und grauen. Reichardt fand in Tapeten mit rothen Lackfarben 1,96 bis 2,49 Proc. arsenige Säure, Christel im rothen Anilinglanzpapier zum Leittren der Arzneiflaschen im Bogen 0,1229 g, im Kieß 60 g Arsensäure. Nach Gintl ist in elasser und englischen Fabriken das theure Albumin im Zeugdruck wohl durch Glycerinarsen und eßigsaure Thonerde ersetzt, wo dann schon beim Einlegen der Zeuge in Wasser deutlich wahrnehmbare Mengen arsenigsaurer Salze darin nachzuweisen sind.

c) Bei der Glassfabrication dient arsenige Säure als Entfärbungsmittel, indem sie färbende kohlige Theile oxydirt, Natriumsulfid zersetzt, und vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überführt. Da sich die Säure größtentheils verflüchtigt, so ist Vorsicht erforderlich und ist eine Untersuchung des an den Arbeitslöchern der Schmelzöfen erscheinenden weißlichen Anfluges öfters nöthig. Auch benutzt man sie zur Herstellung eines Emails (arsenigsaurer Kalk), welches in der Fabrication der Luxusgläser zum Ueberfangen von Krystallglas dient.

d) In der Färberei zur Fixirung der Thonerde- und Eisenbeizen für Rattendruck; die Hutmacher brauchen arsenige Säure zum Beizen der Haare beim Schwarzfärben, wodurch das Rothwerden der Hülte verhindert wird.

e) Als antiseptisches Mittel empfohlen für organische Stoffe, um sie gegen Fäulniß, Insectenfraß &c. zu schützen, z. B. Thierbälge. Nach Hager stört die arsenige Säure die Fäulniß aber nicht, sondern begünstigt die Pilzbildung (S. 1181). Nach demselben conservirt die Widerheimer'sche Conservirflüssigkeit (100 Maun, 25 Kochsalz, 12 Kalifaltpeter, 60 Potasche, 20 arsenige Säure in 31 Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit 1550 Glycerin und 300 Methylalkohol versetzt) Harn z. B. besser und länger, wenn die arsenige Säure ganz weggelassen wird. Eine zur Conservirung von Thier-

bälgen bestimmte Arsenikseife bereitet man nach Becour¹⁾ auf folgende Weise: Zu einer Lösung von 100 Th. Seife in Wasser setzt man 36 Th. Potasche und 12 Th. gebrannten Kalk, dann 100 Th. arsenige Säure und zuletzt 15 Th. gepulverten Kampher, wenn die Masse erkaltet ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit mit einem Pinsel in den Balg gestrichen. — Nach Kleiner werden 1 Th. arsenige Säure und 8 Th. gestiebter Gips mit Buchenaschenlauge angefeuchtet, innig zerrieben und Lauge nebst etwas Pfeisenerde hinzugefügt. — In Frankreich darf das Arsen und seine Verbindungen zu anderem, als medicinischem Gebrauche nur mit anderen Substanzen vermischt verbraucht werden. So besteht die vorgeschriebene Seife zum Bestreichen der Thierbälge aus: 100 Th. gepulverten arseniger Säure, 50 Th. getrocknetem kohlensaurem Kalium, 200 Th. destillirtem Wasser, 150 Th. marmorirter Marzeillesseife, 15 Th. gepulvertem Aegkalk und 5 Th. Kampher. Wasser, arsenige Säure und Potasche werden in einer Porzellanschale erwärmt, dann leicht gefocht, bis die arsenige Säure völlig aufgelöst ist, die feinzertheilte Seife hinzugefügt, die Masse vom Feuer genommen und nach dem Erkalten Kalkpulver und Kampher hinzugegeben, nachdem letzterer mit Alkohol zu Pulver gerieben worden. Das Ganze wird auf einer Porphyrplatte zerrieben und in einem verschlossenen Glase aufbewahrt. — Man bestreicht Schiffe mit einer Arseniksalbe, um das Ansehen von Seethieren zu verhindern, desgleichen Zuckerrohr zum Schutz gegen Thiere; Saatweizen²⁾ legt man in eine starke Arseniklösung, um ihn gegen Mäuse, Würmer und Brand zu schützen. Man läßt das Getreide 30 bis 40 Stunden an einem lauwarmen Orte in einer Lösung von 20 Th. arseniger Säure und 20 Th. Potasche in 333 Th. Wasser liegen und trocknet sie dann auf einem leinenen Tuche an der Sonne oder an einem warmen Orte. Ein gehäufter Theelöffel von Giftkorn (Fructus framenti venenatus) wird mittelst eines langstielligen Löffels in die Mäuselöcher gethan und diese zugetreten. Man denaturalisirt die arsenige Säure für diesen Zweck wohl mit Eisenvitriol und gelbem Blutlaugensalz, wo dann, einem flüssigen Nahrungsmittel zugesetzt, eine schmutzig blaue Farbe entsteht. Das Product der Saat ist nicht giftig, dagegen stirbt Geflügel, welches die Körner frißt. Der Genuß des Fleisches davon hat Vergiftungssymptome herbeigeführt. Kupfervitriol ist der arsenigen Säure vorzuziehen, schützt aber die Ernten nicht sicher gegen die Zerstörung durch Mäuse.

f) Als Ratten- und Mäusegift. Man denaturalisirt die für diesen Zweck anzuwendende arsenige Säure enthaltende Masse wohl durch Niesstosse, z. B. Anisöl, oder färbende Substanzen, welche durch Wasser von der arsenigen Säure nicht geschieden werden können. In dieser Beziehung ist Saftgrün aus den Beeren von Rhamnus cathartica dem Indigo vorzuziehen, von welchem letzteren sich die Säure durch Wasser leicht trennen läßt. Ein geeigneter Arsenteig besteht aus

¹⁾ Polyt. Journ. 207, 146; Jahresber. d. Chem. 1873, S. 232; 1874, S. 230.

²⁾ Badisches Gewerbebl. 1882, S. 361 (Herb); Jahresber. d. chem. Technol. 1881, S. 372; 1882, S. 456.

³⁾ Schwedische Methode zur Untersuchung arsenhaltiger Gegenstände in Rep. anal. Chem. 1885, 5, 200; Industr. Bl. 1885, Nr. 37.

¹⁾ Ind. Bl. 1886, Nr. 41, S. 328.

²⁾ Hager, Handb. d. pharm. Praxis 1880, 1, 471 (Giftweizen, Ratten- und Mäusegift); Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1886, S. 265.

1000 Th. geschmolzenem Talg, 1000 Th. Weizenmehl, 100 Th. feingepulverter arseniger Säure, 10 Th. Kienruß und 1 Th. Anisöl. Man läßt den Talg in einer Schüssel bei gelindem Feuer zergehen, setzt die anderen Substanzen hinzu und vermengt sie mit jenem. Die in Preußen polizeilich vorgeschriebene Mischung enthält: 96 Th. arsenige Säure, 2 Th. Kienruß, 2 Th. Saftgrün. Für den kleineren Verbrauch ist die arsenige Säure in Quantitäten von 2 bis 20 g mit 3 Proc. Kohlenpulver, Knochentohle oder Kienruß innig gemengt, auch wohl mit Anilinblau, Saftgrün u. gefärbt und mit einer Spur Moschus parfümirt. In Frankreich mischt man der arsenigen Säure für Veterinärzwecke 1 Proc. Eisenoxyd und 0,5 Proc. Aloe bei.

g) Zur Schrotfabrikation, wobei aber gewöhnlich das graue Arsenpulver und auch Schwefelarsen zur Anwendung kommen.

h) Zur Darstellung von Arsensäure für die Anilinfabrikation; in Salzsäure gelöst, zum Graubeizen von Messing und Bronze; zur Chlorometrie in alkalischer Lösung als Reduktionsmittel; zur Abscheidung von Eisen aus Aluminiumsulfat nach Chadwick (s. S. 835).

Arsensäure (Arsensäureanhydrid), As_2O_5 mit 65,3 As. Vorkommen. Die Arsensäure findet sich in vielen Mineralien, in Verbindung mit Kalterde als Pharmakolith, $Ca_2As_2O_7 + 6H_2O$, mit Kupferoxyd in verschiedenen Verbindungen (Divienit, Euchroit, Kupferschaum, Kupferglimmer, Einsenerz, Cornwallit u.), mit Eisenoxyd als Würfelersz oder Pharmakosiderit, $Fe_2As_2O_9 + 6H_2O$, und Skorodit, $Fe_2As_2O_8 + 4H_2O$; mit Bleioxyd im Buntbleiersz, mit Kobaltoxyd als Kobaltblüthe, $Co_2As_2O_8 + 8H_2O$, mit Nickeloxyd als Nickelblüthe, $Ni_3As_2O_8 + 8H_2O$ u. a.

Darstellung. Dieselbe wird seltener durch Einleiten von Chlor in eine salzsaure oder in eine alkalische Lösung von arseniger Säure, als durch die billigere Methode der Drydation der letzteren durch Salpetersäure dargestellt. Dabei entwickeln sich salpetrige und Untersalpetersäure, welche beim Mischen mit Luft wieder in der Condensationstöpfen aufzufangende Salpetersäure übergehen, so daß der Theorie nach durch eine gewisse Menge Salpetersäure beliebige Mengen arseniger Säure in Arsensäure verwandelt werden sollten. In Wirklichkeit muß ein Theil der Salpetersäure, etwa 25 Proc., wieder ersetzt werden, indem sich neben obigen Stickstoffverbindungen auch Sticfydul erzeugt, welches entweicht, da dasselbe durch Luft nicht in Salpetersäure verwandelt wird. Wendet man schwächere Säure, als von 1,35 spec. Gew. an, so entstehen nach Joly Verbindungen der Arsensäure mit arseniger Säure, z. B. $2As_2O_5, 3As_2O_3 + 3H_2O$, in kleinen Krystallen, $As_2O_5, 2As_2O_3$ und As_2O_5, As_2O_3 .

1) Die Drydation der arsenigen Säure wird entweder in Cisternen oder Trögen aus Steinplatten (Sandstein, Granit) vorgenommen oder in Töpfen (Entwicklern) aus Steingug. Nach Kopp läßt man

erstereu Falls auf 400 kg gepulverte arsenige Säure 300 kg Salpetersäure¹⁾ von 1,35 spec. Gew. in eine Cisterne von 1500 l Inhalt fließen. Die Reaction beginnt fast augenblicklich, und durch stete Erhöhung der Temperatur tritt ein lebhaftes Kochen ein, während sich eine bedeutende Menge salpetriger Säure und Untersalpetersäure entwickelt. Um diese wieder in Salpetersäure zu verwandeln und um den schädlichen Einfluß der Gase auf die Vegetation zu verhüten, leitet man die Dämpfe mit Luft und Wasserdampf gemischt durch einen langen Canal sehr weiter Steingugröhren und aus diesem in eine hohe stark ziehende Esse. Die Röhren sind mit Kohls gefüllt, die durch Wasser oder verdünnte Salpetersäure einer früheren Condensation stets feucht erhalten werden. Man gewinnt auf diese Weise zwei Drittel bis drei Viertel der angewandten Salpetersäure wieder, allerdings als eine verdünnte Säure von 1,15 bis 1,18 spec. Gew. Nach etwa 24 bis 36 Stunden ist die Drydation beendet, man kann dann die klare und flüssige Arsensäure, welche die Consistenz der concentrirten Schwefelsäure hat, mit einem Bleiheber abziehen; geringe Spuren von arseniger Säure, welche noch in der Flüssigkeit enthalten sein könnten, kann man durch Zusatz von 0,1 bis 0,2 Proc. Salpetersäure oxydiren.

In England bringt man die Reaction von Salpetersäure auf arsenige Säure in 1,65 m langen, 1,6 m breiten und 0,55 m hohen Trögen aus Steinplatten (Sandstein, Granit) hervor, welche auf Fundamenten in einer Vertiefung stehen, die mit Backsteinen und Chamotte gemauert und mit heißem Theer getränkt sind. Jeder Trog steht durch 8 cm weite (die erste Röhre ist 10 cm weit) Verbindungsrohren mit 30 bis 40 Vorlagetöpfen in Verbindung und der letzte derselben mit einem Thurm von 10 m Höhe und 1,25 m Durchmesser aus 1 m hohen Thonringen, oben mit einem Wasserreservoir versehen, dessen Inhalt langsam herabrieselt, während unten Dampf eingeleitet wird. Zwischen je zwei der 1 m hohen Thonringe befindet sich eine zwei- bis viermalig durchlöcherter Thonplatte mit 30 cm langen und 18 cm breiten Oeffnungen. Jeder Trog erhält 65 bis 70 kg arsenige Säure, täglich werden drei Chargen eingefüllt und in derselben Zeit verbraucht man 10 Ballons Salpetersäure, welche alle auf einmal eingegeben wird. Die in den ersten Vorlagetöpfen gewonnene Salpetersäure von 20 bis 30° B wird immer von Neuem zu dem Proceß verwendet, und sobald der Inhalt der Tröge Indigo nicht mehr entfärbt, wird er durch Bleiheber in bleierne Schwefelsäureabampfpfannen abgezogen, durch eine bleierne Schlange auf 72° B. eingedampft, in eine zweite Pfanne übergezogen und nach dem Klären in eisernen Fässern verhandt. Alle vier Monate werden die Tröge gereinigt, indem man den Bodensatz, zur Verhütung des Stäubens mit Arsensäure angefeuchtet, in einer Bleipfanne mit Dampf auskocht und das Zurückbleibende in der Erde vergräbt.

Bei einem zur Zeit noch häufig gebräuchlichen Ver-

¹⁾ Lunge, Verhalten der arsenigen Säure zu Salpetersäure in Ver. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1229; Schopp in Polyt. Journ. 259, 327.

fahren verwendet man Töpfe aus Steinzeug von etwa 76 cm Bauchweite und 80 cm Höhe mit drei mit Wasserverschluß versehenen Oeffnungen bei 300 l Fassungsraum. Die mittlere größere Oeffnung dient zum Einsetzen eines 22 cm weiten und 66 cm hohen Thoncyinders, welcher in seiner unteren Hälfte siebartig durchlöchert ist und in seinem Deckel eine kleinere mit Deckplatte zu schließende Oeffnung zum Einbringen der arsenigen Säure hat. Die zweite Oeffnung dient zum Eintragen der Salpetersäure und die dritte zur Abführung der Gase in Vorlagen, bei sechs Entwicklern z. B. in fünf Vorlagen, welche unter sich und mit den Entwicklern so combinirt sind, daß die Dämpfe je eines derselben zwei bis drei Vorlagen durchstreichen, bevor sie gegen 60 thönerne Condensationsgefäße von 60 cm Bauchweite und 75 cm Höhe, durch Krümmer mit einander verbunden, durchstreichen, um von da in den Schornstein zu gelangen. Die Vorlagen sollen hauptsächlich zur Aufnahme etwa übersäumender Masse dienen, damit diese nicht in die Condensationsgefäße gelangt. Erlangt die condensirte Säure in den Entwicklern zunächst stehenden Töpfen die Concentration von 1,32 bis 1,35 spec. Gew., so wird dieselbe mittelst eines Thonhahnes abgezogen und durch die gleiche Menge Flüssigkeit aus dem nächsten Topfe ersetzt, so daß, wenn man in den dem Kamine am nächsten stehenden Topfe Wasser eingießt, vom ersten Condensationsgefäße Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. abgezogen wird. Auch verwendet man wohl mit Ueberlauf- und Vertheilungsröhr versehene Condensationsgefäße (z. B. von Espenschied in Friedrichsfeld), in denen der ununterbrochene Strom in entgegengesetzter Richtung wie der Gasstrom läuft. Die Entwickler stehen in mit Wasser theilweise gefüllten, innen mit Theer überstrichenen Holzgefäßen und die Erhitzung des Wassers geschieht durch Dampf. Man trägt zunächst in jeden Entwickler 180 kg Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 spec. Gew. und in den durchlocherten Cylinder nach und nach 150 kg arsenige Säure ein und erwärmt das Wasser allmählig. Bei 65° beginnt die Hauptreaction, erreicht bei 70° die größte Festigkeit und nimmt darüber hinaus wieder ab; zuletzt wird stärker erhitzt und beträgt die Reactionszeit etwa 60 Stunden. Zur Erkennung des Endes derselben wird eine herausgenommene Probe in einem Platinschälchen über der Spirituslampe mit etwas arseniger Säure erhitzt und es ist der Proceß beendet, wenn sich nur noch spurenweise salpetrige Säure entwickelt. Nach etwas Erkalten wird sodann die Flüssigkeit mittelst Hebers in die Neutralisirspanne abgelassen. Enthält das Gemisch sämtlicher Entwickler noch etwas freie Salpetersäure, so füllt man Arsen zu, wenn überschüssige arsenige Säure, etwas Salpetersäure, in welchen beiden Fällen der Kesselinhalt so weit erhitzt wird, bis die Gasentwicklung vollständig aufhört. Die Concentration der Arsenensäure wird auf 70° B. gebracht und die syrupdicke Masse nach dem Erkalten in Fässer abgezogen. Man gewinnt etwa 75 Proc. Salpetersäure zurück, indem durch den lose aufliegenden Deckel die zur Oxydation der Stioxyde erforderliche Luft hinzutritt. Zeigt das Glasrohr vor der Esse gelbe Färbung, so ist entweder zu wenig Luft in den Condensationsgefäßen oder die Ein-

wirkung in den Entwicklern ist zu stürmisch in Folge zu hoher Temperatur und zu viel auf einmal eingetragener arseniger Säure. Die arsenige Säure wird durch Auflösen einer Durchschnittsprobe in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium und Titration mit Jodlösung auf ihren Gehalt untersucht.

2) Nach Hirschardin sättigt man reine Salzsäure in Siedehitze mit arseniger Säure, leitet in die heiße Lösung Chlorgas, bis eine mit Kali neutralisirte Probe eine Auflösung von doppeltchromsaurem Kalium nicht mehr grün färbt, destillirt in einer Retorte den größeren Theil der Salzsäure ab und dampft den Rückstand bis Syrupdicke ein. Aus der syrupdicken Lösung scheiden sich unter 15° C. Krystalle von $As_2O_5 \cdot 3H_2O$ aus. Statt Chlor kann man nach Wagner Brom anwenden, wo man dann an der entstehenden und nicht mehr verschwindenden gelblichen Färbung der Flüssigkeit das Ende der Reaction deutlich wahrnehmen kann ($As_2O_3 + 2Br_2 + 5H_2O = 2H_3AsO_4 + 4BrH$). Die Bromwasserstoffsäure läßt sich beinahe vollständig ohne Zersetzung von der Arsenensäure abdestilliren. — Aus einer Lösung von arseniger Säure kann man arsenigsauren Baryt fällen, diesen durch Glühen in arsenfauren Baryt überführen und daraus durch Schwefelsäure Arsenensäure abscheiden.

Zur Regeneration der Arsenensäure aus den Fuchsinrückständen (S. 962) sind nachstehende Methoden empfohlen: Stopp behandelt 100 kg Rückstände mit 70 bis 80 kg Salzsäure, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, sättigt die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Natrium, filtrirt den entstandenen dunkelgrünen Niederschlag ab, versetzt das arsenfaure und arsenigsaure Natrium enthaltende Filtrat mit Kalk, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und erhält so Arsenensäure. Arsenhaltige concentrirte Mutterlaugen von der Anilinbereitung, welche arsenige und Arsenensäure enthalten, zersetzen Tabourin und Lemaire durch Aetzkalk, glühen das gefällte, ausgewaschene und getrocknete Kalksalz mit Kohle, verbrennen das entwickelte Arsen in glühenden Defen und oxydiren die aufgefangene arsenige Säure mittelst Königswasser. Die arsenige Säure wird nur dann durch Kalk vollständig gefällt, wenn so viel davon zugefügt worden als nöthig ist, um alles Wasser zu absorbiren. Mittelstarke und schwache Laugen werden mit Kalkmilch und Manganchlorür versetzt, welches letztere zur Reduction der Arsenensäure dient. Der entstehende Niederschlag von arsenigsaurem Calcium giebt nach dem Trocknen beim Glühen arsenige Säure. Die Fällung durch die beiden obigen Agentien ist in der Kälte unvollständig, bei Anwendung von Siedehitze bedarf es einer kostspieligen Behandlung großer Flüssigkeitsmengen. — Zur Wiedergewinnung der in der Druckerei zum Fixiren (Kothen) der Beizen gebrauchten Arsenäuresalze wird nach Higgin und Steinhause das Abfluswasser mit einem Eisen- oder Mangansalz versetzt, Kalkmilch hinzugefügt, der Arsenensäure haltige Niederschlag decantirt, auf ein Tuchfilter gebracht, eine Probe desselben auf den Gehalt an Basen geprüft, die ganze Masse mit so viel Einfachschwefelnatrium versetzt, daß 1 Mol. desselben auf je 1 Mol. Basen kommt und

das Gemisch mit Wasser und Dampf zwei Stunden lang erhitzt, wobei neben etwas arsenigsaurem arsensaures Natrium erfolgt.

Eigenschaften. Die Arsensäure stimmt in ihrer Zusammenfegung mit der Antimonfäure überein, es unterscheiden sich aber beide durch ihre Basicität. Während letztere in zwei Modificationen, ein- und zweibasisch vorkommt, so ist die Arsensäure ein-, zwei- und dreibasisch, wie die Phosphorsäure. Die dreibasische Säure bildet drei Reihen Salze:

Basische (normale Arseniate) $3\text{RO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ oder R_3AsO_4 ,
 Neutrale (Monarfeniate) $2\text{RO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ oder R_2HASO_4 ,
 Saure (Diarfeniate) $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{RO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ oder RH_2AsO_4 .

Die Salze der einbasischen (Meta-) und vierbasischen (Pyro-) Arsensäure sind noch wenig untersucht.

In der nach Kopp's Verfahren bereiteten flüssigen Arsensäure bilden sich öfters bei einer Temperatur unter 15°C . klare durchsichtige Krystalle, wodurch die Säure halbflüssig erscheint. Diese Krystalle sind bald verlängerte Prismen, bald rhombische Blättchen. Sie sind äußerst zerfließlich und lösen sich außerordentlich leicht in Wasser, wobei die Temperatur und die Flüssigkeit öfters um 15°C . sinkt. Die Krystalle enthalten 24 Proc. Wasser, ihre Zusammenfegung ist daher $\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{H}_8\text{O}_9$. Es ist dies die dreibasische Arsensäure mit 1 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen der Krystalle auf 100° schmelzen dieselben und verlieren Wasser, während sich ein weißlicher Niederschlag bildet. Dieser besteht aus kleinen Nadeln und scheidet sich in Form eines dicken Rahms ab; er enthält ungefähr 19 Proc. Wasser und hat die Zusammenfegung $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{AsH}_3\text{O}_4$. Dieses Hydrat erhält man auch bei kleinen Mengen des Materials sehr leicht, wenn man irgend eine Arsensäurelösung lange Zeit im Wasserbade erhitzt. Es löst sich leicht in Wasser, ohne jedoch dabei die Temperatur merklich zu verändern.

Aus diesem Hydrat kann man auch die Säure $\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{H}_8\text{O}_9$ erhalten, deren Darstellung im Kleinen mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist. Verdampft man nämlich eine Arsensäurelösung im Wasserbade bis auf ein spec. Gew. von 2,2, so scheidet sich beim Erkalten die Säure $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{AsH}_3\text{O}_4$ als weißer Rahm ab, während sich darüber eine klare und fast ölige Mutterlange ansammelt. Nimmt man nun gleiche Theile dieser Flüssigkeit und des weißen Niederschlages, löst letzteren in etwas mehr als der Hälfte seines Volums Wasser und gießt diese Lösung zu der Mutterlange, so bilden sich nach einiger Zeit viele Krystalle von $\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{H}_8\text{O}_9$.

Dampft man eine Arsensäurelösung bei 140 oder 180° ab, so erscheinen nach und nach andere Krystalle (scheinbar gerade Prismen), welche hart und glänzend sind und stark an einander haften; sie enthalten 13,5 Proc. Wasser und haben die Zusammenfegung $\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{H}_2\text{O}_7$ (Pyroarsensäure).

Die Mutterlange dieser Krystalle hat bei 16° ein spec. Gew. von 2,365, bei 100° dagegen 2,277. Es ist dies also eine der schwersten Flüssigkeiten.

Dieses Bihydrat der Arsensäure löst sich leicht in Wasser und unter bedeutender Erhöhung der Temperatur. Erhält man dessen sehr concentrirte Lösung einige Zeit

auf 200° und steigert dann die Temperatur vorsichtig bis auf 206° , so beobachtet man bei einem gewissen Zeitpunkt die Umwandlung des Bihydrats in das Monohydrat $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{AsHO}_3$ (Metaarsensäure). Die Flüssigkeit, aus der bis dorthin kaum Wasserdampf entwichen ist, trübt sich dann plötzlich, wird teigartig und verwandelt sich in eine perlglänzende, weiße Masse. Zu gleicher Zeit bilden sich in der Masse Krater, aus welchen Wasserdampf mit großer Kraft entweicht. Diese perlglänzende Masse enthält 7,3 Proc. Wasser und ist das Monohydrat der Arsensäure, $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{AsHO}_3$. Dieses Hydrat, welches nicht ganz leicht frei von wasserfreier Säure erhalten wird, löst sich langsam in kaltem Wasser, in etwas erwärmtem Wasser löst es sich aber leicht und unter größerer Wärmeentwicklung. In allen solchen Auflösungen ist die Arsensäure als das gewöhnliche Trihydrat (Orthoarsensäure) enthalten, indem zum Unterschiede von den entsprechenden Phosphorsäuren der Pyro- und Metaarsensäure in wässriger Lösung unter starker Erhitzung in gewöhnliche Arsensäure übergehen. Alle diese verschiedenen Säuren liefern in der Dunkelrothglühhitze wasserfreie Säure (Arsensäureanhydrid) als weiße glasartige Masse. Diese hat nicht mehr die Eigenschaften einer Säure, sie ist ohne Reaction auf Lackmus, unlöslich in Wasser, Ammoniak &c. Sie kann ganze Tage der feuchten Luft ausgesetzt werden, ohne feucht zu werden; endlich aber zerfließt sie und geht in das Trihydrat über. In der Rothgluth zerfällt sie, ohne zu schmelzen, in Sauerstoffgas und arsenige Säure, auf Kohle wird sie unter starkem Arsengeruch reducirt. Die wasserfreie Säure kann jedoch zum Schmelzen gebracht werden, wenn man eine große Menge plötzlich zum Kirchrothglühen erhitzt, wobei sich der größte Theil zerlegt und verflüchtigt, während ein kleiner Theil von gelblichweißer Farbe zurückbleibt. Die Gegenwart von sehr wenig Alkali erhöht die Schmelzbarkeit außerordentlich.

Die Säure, welche zum Unterschiede von arseniger Säure keine Reductionerscheinungen hervorbringt, wird von schwefliger Säure¹⁾, Eisenchlorür, Oxalsäure und neutralem oxalsaurem Ammoniak zu arseniger Säure, von Kohle, Metallen und Cyankalium unter Entwicklung von Knoblauchgeruch zu Arsen reducirt; sie löst Zink und Eisen unter Entwicklung von reinem Wasserstoff, bei Gegenwart von Schwefelsäure entwickeln sich unter Abscheidung von Arsen Wasserstoff und Arsenwasserstoff. Mit Chlornatrium und Schwefelsäure erhitzt, entsteht neben freiem Chlor das der arsenigen Säure entsprechende Chlorid, AsCl_3 , indem kein der Arsensäure entsprechendes Chlorid vorhanden ist. Destillirt man nach Mairhofer reine Arsensäure mit reiner, rauchender Salzsäure, so enthält das Destillat von Anfang bis zu Ende Arsen neben Chlor und zwar wird die Arsensäure um so leichter zerlegt, je concentrirter die Salzsäure. Ist letztere verdünnt (1,04 spec. Gew.), so geht erst dann Arsen mit über, wenn bei fortgesetzter Destillation die Säure concentrirter wird. Trockene Arsensäure wird durch rauchende Salzsäure schon in der

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23, 389.

Kälte zersetzt, desgleichen durch Chlorwasserstoffgas ($\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl} = 2\text{AsCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}$). Beim Destilliren von Salzsäure, wenn solche arsenige Säure enthält, geht alles Arsen ins Destillat über.

Nach Schiff ist das specifische Gewicht der Lösungen der Arseniksäure bei 15° für eine Lösung, welche enthält:

67,4	Proc.	As_2O_5	=	1,7346
45,0	"	"	=	1,3976
30,0	"	"	=	1,2350
22,5	"	"	=	1,1606
15,0	"	"	=	1,1052
7,5	"	"	=	1,0495

Die zur Herstellung von Anilinfarbstoffen angewandte Arseniksäure enthält meist bei syrupartiger Consistenz etwa 75 Proc. Arseniksäure und ist mit Indigo und Schwefelsäure auf einen Gehalt an Salpetersäure zu prüfen.

Bevor die Darstellung der Arseniksäure den Arbeitern überlassen werden konnte, mußten Versuche über ihre Wirkung auf den Organismus gemacht werden, welche Folgendes ergeben haben. Wasserfreie Arseniksäure erzeugt, auf die Haut gebracht, bald Blasen, den Brandblasen ähnlich. Die entstehenden Geschwüre heilen leicht. Bringt man die Hände oft in Berührung mit einer bis zum Verschwinden der sauren Reaction verdünnten Arseniksäurelösung, so fühlt man anfangs keine Schmerzen, allmählig aber stellen sich besonders unter den Nägeln schmerzhaft empfindungen ein, welche immer stärker werden, während die Finger endlich bis zum doppelten Volum anschwellen. Die Geschwulst ergreift endlich sogar den Vorderarm und es treten Fieberzufälle ein. Dieses Uebel kann aber durch Vorsicht und öfteres Waschen der Hände mit Kalkwasser sehr bald beseitigt werden. Die Säure von saurem metallischem Geschmack ist ein heftiges Gift, wirkt aber nicht so energisch, wie arsenige Säure.

Ein Experimentator fühlte sich während seiner zweimonatlichen Beschäftigung mit Arseniksäure wohl, jedoch konnte im Excrement und Harn Arsen nachgewiesen werden. Sein Körpergewicht nahm während dieser Zeit um 10 kg zu, sank aber nach 9 bis 10 Wochen wieder auf das frühere Gewicht von 75 kg.

Es sind in Anilinfabriken, welche mit Arseniksäure arbeiten, bei großer Unvorsichtigkeit tödtlich verlaufende Intoxicationen (mit Anilin = Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff) vorgekommen.

Die arsenisauren Salze¹⁾ gleichen in vielfacher Hinsicht, z. B. in der Löslichkeit und Krystallform, den entsprechenden phosphorsauren Salzen. Dieselben sind bis auf die alkalischen in Wasser schwer oder unlöslich, aber löslich in freien Säuren. Sind die Basen von durch Alkali gefällten arsenisauren Salzen im Ueberschuß derselben löslich, so löst sich auch das arsenisaure Salz in dem Alkali. Wird im Rose'schen Tiegel über Arseniate in der Hitze trockenes Schwefelwasserstoffgas geleitet, so entsteht Schwefelarsen; bei schwacher Hitze aus Antimoniaten Schwefelantimon. Die arsenisauren Alkalien finden in der Zeugdruckerei als Reservagen

und Enlevagen Anwendung. Das zweifach-saure arsenisaure Kalium, KAsH_2O_4 , wird für diesen Zweck (dient auch zur Herstellung von Fliegenpapier) dargestellt durch Calciniren eines Gemenges von gleichen Theilen arseniger Säure und Kalisalpeter in gußeisernen Cylindern, Auslaugen der Masse mit Wasser und Abdampfen der Lauge und kommt in Gestalt weißer Krystallkrusten (Kali arsenicum crystallisatum) in den Handel (in Frankreich als rougeant chemical dicharge); ein Gehalt an arseniger Säure kann bei der Anwendung zum Zeugdruck unangenehme Folgen haben. Das neutrale Salz, K_3AsO_4 , krystallisirt in kleinen zerfließlichen Nadeln, das einfach-saure Salz, K_2AsHO_4 , krystallisirt nicht. Das zweifach-saure Natriumsalz, $\text{NaAsH}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, durchsichtige, luftbeständige, leicht lösliche Krystalle, erfolgt beim Auflösen von arseniger Säure in Natronlauge, Zusatz von Natronsalpeter, Calciniren im Flammofen und Auslaugen. Wird die Lösung dieses Salzes mit kohlensaurem Natrium versetzt, so erhält man das einfach-saure (sog. gesättigte) arsenisaure Natrium, $\text{Na}_2\text{AsHO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, welches bei Glühhitze in $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ übergeht. Das neutrale Natriumsalz, Na_3AsO_4 , ist leicht löslich und geht an der Luft bei Einwirkung von Kohlenensäure leicht in das einfach-saure Salz über.

In ihrem Verhalten gegen Reagentien zeigt die Arseniksäure einige Abweichungen von dem der arsenigen Säure. Durch Schwefelwasserstoff entsteht in saurer Lösung ein gelber Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen, Arsenulfid, As_2S_3 , indem zuerst die Arseniksäure unter Abscheidung von Schwefel zu arseniger Säure reducirt ($\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$) und dann gefällt wird. Da die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur langsam erfolgt, so kann dieselbe beschleunigt werden durch Erhitzen der Lösung auf 60 bis 70° oder vorherige Reduction der Arseniksäure zu arseniger Säure durch schweflige Säure, am besten im geschlossenen Glase unter Druck¹⁾, oder durch schwefligsaures Natrium und Salzsäure. Da arsenige Säure in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff sofort, Arseniksäure erst nach einiger Zeit gefällt wird, so kann diese Reaction zur Unterscheidung beider dienen. Das Pentasulfid, As_2S_5 , erfolgt als gelber Niederschlag durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium zu einer mit Salzsäure versetzten Arseniksäurelösung; oder durch Sättigen von normalem arsenisaurem Kalium mit Schwefelwasserstoff und Zersetzung des gebildeten Sulfarfeniates (Na_3AsS_4) mit Säure; oder durch Zusammenschmelzen von As_2S_3 mit S, wie dieselben aus Arseniksäurelösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Salpetersaures Silberammonium giebt einen rothbraunen Niederschlag von arsenisaurem Silberoxyd, Ag_3AsO_4 , während das arsenigsaure Silberoxyd gelb ist; beide sind in Salpetersäure leicht löslich und lösen sich auch in Ammoniak. Zur Hervorrufung der Reaction ist es daher am zweckmäßigsten, die neutralen Lösungen, welche auf eine der Arseniksäuren geprüft werden sollen, mit salpetersaurem Silber zu versetzen und dann mit einem Glasstabe umzurühren, der mit Ammoniak vorher be-

¹⁾ Polyt. Journ. 256, 288 (Meubus); Chem. Ztg. Rep. 1887, S. 194.

¹⁾ Chem. Industr. 1885 (Leroy).

feuchtet ist, und so nur ein Minimum von Ammoniak zur Zeit zuzusetzen. Die Anwendung des Ammoniaks ist erforderlich, weil das Silber Salz sowohl der arsenigen wie der Arsenik Säure auf 1 Mol. Säure 3 At. Silber enthält, so daß in neutralen Lösungen bei der Zerlegung 2 Mol. Salpetersäure frei werden, welche die Abscheidung des Niederschlages verhindern würden. Sehr scharf tritt die Reaction hervor, wenn man die Arsenik Säure in salpetersaurer Lösung auf frisch bereitetes kohlen saures Silber gießt. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung wird nicht metallisches Silber ausgeschieden (Unterschied von arseniger Säure). Schwefel saures Magnesium bringt unter Zusatz von Salmiak und Ammoniak einen weißen krystallinischen Niederschlag von arsen saurem Ammonium = Magnesium, $Mg \cdot NH_4 \cdot AsO_4 + 6 H_2O$, hervor, der dem phosphorsauren Ammonium = Magnesium sehr ähnlich ist. In Lösungen von arseniger Säure entsteht durch schwefel saures Magnesium, Salmiak und Ammoniak ein weißer amorpher, in Wasser leicht löslicher Niederschlag von $Mg_3 As_2 O_6$. Das arsen saure Ammonium = Magnesium — löslich in 15 293 Th. kaltem Wasser und noch weniger in ammoniakhaltigem Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren — ist die Form, in welcher alle Arsenverbindungen am schärfsten quantitativ bestimmbar sind; trocknet man sie bei 102 bis 105°, so bleibt $Mg \cdot NH_4 \cdot AsO_4$ zurück, nach dem Glühen pyroarsen saures Magnesium, $Mg_2 As_2 O_7$. Von dem analogen Salz der Phosphorsäure unterscheidet sich der Niederschlag dadurch, daß aus seiner sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gelbes Schwefel arsen gefällt wird, außerdem durch die Reaction mit salpetersaurem Silber. Goldchlorid in saurer Lösung wird durch arsenige Säure zu metallischem Gold reducirt, indem diese in Arsenik Säure verwandelt wird, $4 AuCl_3 + 15 H_2O + 3 As_2 O_3 = 4 Au + 12 HCl + 6 AsH_3 O_4$; selbstverständlich ist daher Goldchlorid ohne Wirkung auf Arsenik Säure und kann dieses Reagens zur Trennung und Bestimmung beider Säuren neben einander dienen. Eisenchlorid giebt einen gelblichweißen, flockigen Niederschlag von arsen saurem Eisenoxyd, leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure, Essigsaures Uranoxyd fällt bei Gegenwart von essigsaurem Ammonium arsen saures Uranammonium, unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren, beim Glühen in pyroarsen saures Uranoxyd, $(UO_2)_2 As_2 O_7$, übergehend. Schwefel saures Kupferoxyd giebt einen bläulichgrünen Niederschlag von arsen saurem Kupferoxyd $(CuHAsO_4)$, löslich in Ammoniak und in Säuren. Molybdän saures Ammonium¹⁾ giebt beim Erhitzen, nicht in der Kälte, einen gelben, krystallinischen Niederschlag von arsenmolybdän saurem Ammonium $[3(NH_4)O, As_2 O_5, 20 Mo O_3]$, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak und aus der Lösung durch Salpetersäure wieder fällbar; viel Salzsäure oder Chlorometalle mindern die Reaction. Zinnchlorür, in rauchender Salzsäure aufgelöst und zu einer Lösung von arseniger Säure oder Arsenik Säure in rauchender Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.) zugefügt, giebt nach Bettendorf noch bei $1/500000$

arseniger Säure anfangs eine gelbliche, dann bräunliche, zuletzt dunkel graublau Trübung oder einen Niederschlag von metallischem Arsen mit 1½ bis 4 Proc. Zinn. Man kann diese Reaction zur Nachweisung geringer Mengen von Arsen in Antimon benutzen, indem man letzteres mit Salpetersäure oxydirt, den Säureüberschuß völlig verdampft, den Rückstand in einem verkorkten Probeylinder in möglichst starker Salzsäure auflöst und mit rauchender Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung hinzufügt, wo sich dann nur Arsen niederschlägt, wenn die Salzsäure eine gewisse Concentration besitzt. Ferner kann diese Reaction mit passenden Modificationen dienen zur Nachweisung geringer Mengen von Arsen in Schwefelsäure, Salzsäure, Brechweinstein, Magisterium bismuthi u. a.

Die arsen sauren Salze von Blei, Eisen, Zink, Mangan, Kupfer, Nickel, Kobalt, Silber etc., sowie Arsenmetalle von Nickel, Kobalt und Eisen geben mit Schwefel erhitzt, flüchtiges metallisches Arsen und Schwefelarsen; mit Salmiak erhitzt, gehen besonders die arsen sauren Alkalien, schwerer die alkalischen Erden unter Verflüchtigung von Arsen in Chlorometalle über, ebenso arsen saures Eisen = und Kupferoxyd. Durch Erhitzen mit der sieben- bis achtfachen Menge saurem schwefel saurem Ammonium werden die arsen sauren Salze schneller zerlegt als durch Salmiak, indem sich die Arsenik Säure zu flüchtigem Arsen reducirt, z. B. mit den Arseniaten von Natrium, Kalium, Magnesium und Blei, mit Arsenickel und Arsenkobalt.

Anwendung. Die Säure wird fabrikmäßig dargestellt zur Bereitung von Anilinoth¹⁾ (S. 956), als Surrogat für Weinsäure in der Zeugdruckerei und Türkischrothfärberei und zur Befestigung (Kochen) der Mordants (S. 1188). In letzterer Industrie ist das Natronsalz der Säure durch das phosphorsaure Natrium verdrängt. Als pharmaceutische Präparate führt Hager²⁾ auf: Ammonium-, Chininum-, Kalium-, Natrium-, Ferrum arsenicum, Calcaria arsenicica, Stibium arsenicum. Die Säure dient auch zur Trübung venetianischer Gläser³⁾.

Schwefelarsen⁴⁾. Das Arsen geht mit Schwefel drei Verbindungen, AsS (Realgar), $As_2 S_3$ (Rauschgelb) und $As_2 S_5$, ein, von denen jedoch nur die beiden ersten unter dem Namen farbige Arsen gläser technische Anwendung besitzen. Dieselben entsprechen in ihrer Zusammensetzung nicht den natürlich vorkommenden Mineralien Realgar und Rauschgelb.

A. Realgar, Sandarach, Arsenrubin, rothe Arsenblende, Rauschroth, rothes Arsen glas (Arsen sulfid, Monosulfid, Sulfür, Subsulfür, unterarsen saures Sulfid, hyposulfarsenige Säure, Arsenium sulfuratum rubrum), AsS mit 70,029 Arsen und

¹⁾ Behandlung von durch Arsenik Säure oder arsenhaltige Laugen in Anilinfabriken herbeigeführten Wunden in Jtschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1877, 21, 390.

²⁾ Pharm. Praxis 1880, 1, 478.

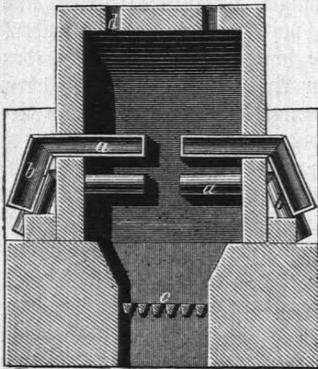
³⁾ Mittl. d. Ver. f. Gewerbl. 1887, S. 131.

⁴⁾ Polyt. Journ. 211, 23 (Gelb); 232, 285 (Pfech); Journ. f. Pratt. Chem. [2], 12, 331; 14, 1 u. 145 (Milson).

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1874, S. 282 (Debray).

29,971 Schwefel. Das Mineral Realgar (Kauschroth, rothes Kauschgelb, rothe Arsenikblende) ist morgenth, krystallin klinorhombisch; Bruch muschelig bis splinterig, Härte 1,5 bis 2,0; spec. Gew. 3,4 bis 3,6. Im Glaskolben erhitzt, schmilzt es, kocht und sublimirt mit rother Farbe, beim Erkalten gelb werdend; verbrennt in der offenen Glasröhre unter Entwicklung von schwefliger Säure und sublimirender arseniger Säure, giebt auf Kohle unter Verbrennen mit einer weißgelben Flamme einen graulichweißen Rauch, in der einseitig geschlossenen Glasröhre mit 4 Th. neutralem oxalsaurem Kalium und etwas Kohlenstaub oder mit 6 Th. eines Gemenges von Chankalium und trockener Soda einen Arsenpiegel. Säuren sind von geringer Wirkung darauf, in Königswasser löslich unter Absatz von Schwefel, in concentrirter Kalilauge löslich unter Abscheidung von dunkelbraunem Arsenfulfuret. Unterscheidet sich durch

Fig. 213.



geringe Härte, geringeres Gewicht und orangegelben Strich leicht von Rothgültigerz und Zinnober, die einen cochenerrothen Strich haben.

Darstellung des Realgars im Großen. Dieselbe kann geschehen:

1) durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen

Schwefel- und Arsenkies in Thonröhren mit Vorlagen, wobei sich letztere mit sublimirtem Realgar anfüllen. Der Schwefelkies liefert den Schwefel, der Arsenkies das Arsen. Nach stöchiometrischen Verhältnissen müßte man auf 130,4 Schwefelkies 152,1 Arsenkies nehmen, um 100 Realgar zu erzeugen; in der Wirklichkeit nimmt man von beiden gleiche Theile. Das Erhitzen der Thonröhren geschieht in denselben Galeerenöfen, wie sie zur Darstellung des Fliegensteins verwandt werden.

Auf sächsischen Hütten¹⁾ liegen 22 Röhren *a* (Fig. 213) von 0,63 m Länge und 0,16 m Weite und mit den 0,47 m langen und den 0,17 m weiten Vorlagen *b* versehen über der gemeinschaftlichen Feuerung *c*. Im Gewölbe befinden sich Flammzüge *d*. Man füllt die Röhren zu $\frac{2}{3}$ mit dem Erzgemenge, lutirt die Vorlagen und erhitzt die Röhren allmählig bis zum Rothglühen, wobei Wasserdämpfe *cc* durch eine kleine Oeffnung in den nicht besonders abgekühlten Vorlagen entweichen. Nach zehn- bis zwölfstündiger Feuerung läßt man den Ofen allmählig erkalten, nimmt aus den Vorlagen das sublimirte streifige Rohglas und schmilzt dasselbe, um ihm eine homogene Farbe zu ertheilen, bei rasch bis zur Rothgluth gesteigerter Hitze in schräg über eine Feuerung gestellten 0,95 m langen Cylindern von Schwarzblech oder in eingemauerten gußeisernen Pfannen von 0,79 m

Länge, 0,21 m Breite und 0,52 m Höhe um. Nach dem Einschmelzen (Läutern) zieht man die Unreinigkeiten ab, holt mit einem Runderisen von Zeit zu Zeit Proben, um die Farbennüance zu beurtheilen, und setzt, je nachdem man ein dunkleres oder helleres Product haben will, unter stetem Umrühren mit einem eisernen Stabe Schwefel oder Arsen zu. Sobald der richtige Farbenton erreicht ist, das Glas vom Stabe dünn abfließt und nach dem Erkalten sich dicht zeigt, zieht man die Unreinigkeiten noch mehrmals ab und läßt die flüssige Masse in Formen von Eisenblech ab, worin sie bei aufgelegtem Deckel erstarrt. Die erfolgenden Barren werden zer schlagen und so in den Handel gebracht.

Neuerdings wendet man in Freiberg bei der Realgardarstellung thönerne Röhren von 1,41 m Länge und 0,10 m Weite, in jedem Ofen 12, an, welche wie Leuchtgasretorten an der mit Verschlußdeckel versehenen Hinterseite mit Erzen beladen werden, welche Arsen- und Schwefelkies mit durchschnittlich 15 Proc. Arsen und 26 bis 28 Proc. Schwefel enthalten. Das abdestillirte Schwefelarsen setzt sich in kleinen Trichtern von Eisenblech ab, welche als Vorlagen an das spitze Ende der Retorten gesteckt werden. Die Charge für die 12 Cylinder beträgt 400 kg, wird alle 8 Stunden erneuert und ebenso lange in Rothgluth erhalten. Die Rückstände mit 0,5 Proc. Arsen und 23 bis 24 Proc. Schwefel werden in Kilns oder Gerstenhöfer-Defen behufs Schwefelsäurefabrikation abgeröstet, dann in die Bleiarbeit gegeben, nachdem sie in Fortschaufelungsöfen gut geröstet sind. Das sublimirte Schwefelarsen setzt sich in den Blechtrichtern ab, und erfolgt theils pulverig (zum Umsublimiren), theils compact (zur Läuterung). Die Vorlage wird erst nach dreimaligem Beschießen weggenommen. Beim Umsublimiren werden 200 kg Pulver mit 6 Proc. Schwefel gemengt in den Galeerenöfen zurückgegeben und das dabei erfolgende Product geläutert. Das Läutern besteht in dem Schmelzen von 150 kg Rohglas mit 18 bis 27 kg Schwefel während $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in einem Eisenkessel von 418 mm Durchmesser und 575 mm Tiefe, wobei ein kirschrothes Product (Stralgen) mit etwa 70 Proc. Arsen und 30 Proc. Schwefel erfolgt, welches aus dem Kessel in eiserne Pfannen abgestochen wird, und zwar erfolgen 37,5 bis 60 kg Rohglas mit 75 Proc. Arsen bei Erzen mit 10 bis 15 Proc. Arsen. Man erzeugt zunächst ein arsenreiches (fettes) Rohglas und giebt den erforderlichen Schwefel beim Läutern zu. Das Zer kleinern der Realgarstücke findet in Kugeltrommeln statt. Früher wurde in Freiberg das beim Reinigen der Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelarsen nach dem Auswaschen und Trocknen in geschlossenen eisernen Retorten unter Gasdruck zusammengesmolzen und auf Realgar verarbeitet; jetzt giebt man dasselbe mit auf die Kilns und erhält davon arsenige und schweflige Säure. Production von 303,3 t Rohglas im Jahre 1885.

In ähnlicher Weise werden zu Ribas in Spanien aus 400 kg Beschiebung, halb Schwefel-, halb Arsenkies, innerhalb 6 bis 7 Stunden etwa 75 kg Rohglas erhalten, welches in Quantitäten von 200 kg in 2 Stunden abgeläutert wird. Zu den dunkleren Sorten fügt man

¹⁾ Literatur auf S. 1158.

hierbei 20 bis 25 kg und zu den helleren etwa 15 kg Schwefel hinzu. Die Sublimiröhren haben von innen nach außen ein Ansteigen, weil dabei die Gluth in denselben weniger in die Vorlagen spielt und das gewonnene Product minder verzehrt.

2) Durch Erhitzen und Sublimiren eines Gemenges von Arsenikalkies mit rohem Schwefel. Zu Reichenstein werden in denselben Galeerenöfen, welche zur Darstellung des Fliegensteins dienen, 26 Röhren mit einem Gemenge von 250 kg röschem Erzschlich und 39 kg Rohschwefel besetzt und durchschnittlich 75 kg rohes Glas erhalten. Bei dessen Raffiniren in gußeisernen Pfannen werden auf 200 kg noch 30 kg raffinirter Schwefel zugefetzt und gegen 214 kg guter Realgar gewonnen. Die Rückstände von der Sublimation werden im Muffelofen abgeröstet, wo sie noch etwa 35 Proc. arsenige Säure geben. Realgar aus Reichenstein enthielt nach Buchner 34,97 bis 36,57 Proc. S, also 5,07 bis 6,63 Proc. mehr, als AsS entsprechen.

3) Durch Zusammenschmelzen von metallischem Arsen und Schwefel. Bei diesem weniger üblichen Verfahren wird nach Georgi zuerst der best-raffinirte Schwefel in einer eisernen Schale bei gelinder, 120° nicht übersteigender Temperatur eingeschmolzen und nach und nach unter Umrühren mit einem eisernen Stabe das gepulverte metallische Arsen zugefetzt. Dann bedeckt man die Schale und steigert ganz allmählig die Temperatur bis zum gleichförmigen Zusammenschmelzen der Masse, was man mit einem eisernen Stabe untersucht. War der Schwefel sehr rein, so erhält man ein gutes Product, welches aber nicht sublimirt werden darf, weil sich dabei nach einander verschiedene Sublimate bilden, zuerst Schwefel und gelbes Schwefelarsen, dann schwefelreiches Arsen von prächtig hellrothlicher Farbe und zuletzt eine dunkle, fast schwarze, arsenreiche Verbindung. Nach Gelis erzeugen sich auch verschiedene Producte, je nachdem Arsen oder Schwefel im Ueberschuß angewandt werden. Im ersteren Falle entsteht korallenartiges AsS, im letzteren eine anfangs dunkelgelbgrüne, elastische, nach einiger Zeit schön citrongelbe, spröde Masse, welche durch Ammonial oder Wärme sich in freien Schwefel und in As_2S_3 zerlegen läßt. Wirken Schwefel und Arsen in den Verhältnissen AsS und As_2S_3 auf einander ein, so entstehen Gemenge von Bi-, Tri- und Pentasulfiden von verschiedenen, aber schönen Farben, welche unter den Namen künstlicher Realgar, künstliches Operment, sächsisches Orpin, Arsenrubin vorkommen.

4) Durch Erhitzen von arseniger Säure mit Schwefel erzeugt sich kein von ersterer freies Product, welches für manche Zwecke weniger anwendbar sein kann, z. B. zur Reduction des Indigos, zur Hagelgießerei etc. Auch die auf vorstehende Weise dargestellten Realgararten enthalten wahrscheinlich arsenige Säure, denn sie wirken giftig, während ein Hund die natürlich vorkommende Verbindung bis zu 0,015 g vertrug; auf das Zellgewebe gebracht, wirkten sie ebenfalls tödtlich. Plesch¹⁾ macht die bei dieser Fabrications-

methode entweichende schweflige Säure nutzbar zur Darstellung von schwefligsaurem Alkali oder Schwefel-säure.

Eigenschaften¹⁾. Dieser Körper findet sich in der Natur, wird aber für technische Anwendungen meist künstlich dargestellt. Das Mineral sowohl als das künstliche Product besitzen bei muscheligen Brüche eine morgenrothe, ins Hyacinthrothe und Braune übergehende Farbe, lassen sich bei mäßiger Hitze schmelzen und sublimiren; das natürliche Schwefelarsen erstarrt krystallinisch, das künstliche amorph. Dem Lichte längere Zeit ausgesetzt, zerfallen Realgarkrystalle zu gelbem Pulver. Beim Erhitzen in der offenen Glasröhre vor dem Löthrohr entstehen schweflige Säure und ein Sublimat von arseniger Säure, auf Kohle tritt Verbrennung mit weißgelber Flamme und graulichweißem Rauche ein. Beim Erhitzen mit 4 Th. neutralem oxalsaurem Kali oder mit 6 Th. eines Gemenges von Cyankalium und trockener Soda in der geschlossenen Glasröhre vor dem Löthrohre entsteht ein Arsen Spiegel. Trockenes Cyankalium zerlegt das Schwefelarsen hierbei nicht vollständig, sondern es entsteht neben Arsen Schwefelcyankalium und ein nicht weiter zersetzbares Schwefelsalz des Arsens. Ist dem Schwefelarsen eine größere Menge Schwefel beigemischt, so erhält man überhaupt keinen Spiegel, auch kann durch die Anwesenheit eines leicht reducibaren Metalles die Entstehung des Arsen Spiegels verhindert werden, indem das Metall das Arsen bindet. Ein Kohlezusatz begünstigt die Abscheidung des Arsens beim Schmelzen mit kohlensaurem Natrium. Realgar ist leichtflüchtiger als Kauschgelb, und letzteres flüchtiger als arsenige Säure; ist in Wasser, Weingeist, Schwefelsäure und Salzsäure unlöslich, in Salpetersäure, Königswasser, Alkalkalien, alkalischen Erden und Schwefelalkalien löslich.

Anwendung. Dieser Körper findet hauptsächlich nachstehende Verwendung:

a) als Malerfarbe, jedoch fast ganz durch chromsaures Blei verdrängt;

b) in der Feuerwerkerei zur Hervorbringung intensiver weißer Flammen (Signallichter), z. B. zum indianischen Weißfeuer, wozu eine Composition von 24 Salpeter, 7 Schwefelblumen und 2 Realgar verwandt wird;

c) zur Schrotfabrikation, wobei das Arsen ins Blei geht und der Schwefel einen Kupfergehalt des letzteren ausscheidet;

d) in der Rattendruckerei und Färberei in Kalilauge gelöst als Reductionsmittel für den in Wasser unlöslichen oxydirten Indigo;

e) In der Gerberei, namentlich der Weißgerberei, zum Enthaaren der Schaffelle, die hauptsächlichste Verwendung.

B. Kauschgelb, Auripigment, Operment, gelbes Arsenglas (Arsentrisulfid, Supersulfür, Sulfid, arseniges Sulfid, sulfarsenige Säure, Arsenium sulfuratum citrinum), As_2S_3 , mit 60,9 Arsen und 39,1 Schwefel.

¹⁾ Verhalten von Jod zu Realgar im Journ. f. prakt. Chem. [2], 34, 505 (Schneider).

¹⁾ Polyt. Journ. 232, 285.

Vorkommen. Kommt als Kaufsgelb (Auripigment, Operment, Risigallo — vom italienischen Rosso geloo, woraus Kofsgel, Kaufsgel, zuletzt Kaufsgelb entstanden ist — Orpiment, gelbe Arsenikblende) in der Natur vor, wird aber für die Zwecke der Industrie meist künstlich dargestellt. Das Mineral besitzt eine glänzend citron- oder orange-gelbe Farbe, die beim Zerreiben ein pomeranzenfarbiges Pulver giebt, ist vollkommen spaltbar in dünne, biegsame, durchsichtige Blättchen, Härte 1,5 bis 2, spec. Gew. 3,4 bis 3,5; verhält sich beim Erhitzen wie Realgar und löst sich in Salpetersäure, Kalilauge und Ammoniak.

Darstellung. Man erhält dieses Product durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in einer Lösung von arseniger Säure, durch Fällung einer Mischung von Schwefelberlösung und arsenigsaurem Kalium mit Salzsäure, durch Erhitzen von arseniger Säure mit kohlenstoffreichem Kalium und Schwefel und Zerlegen des entstandenen Sulfosalzes durch Schwefelsäure, durch Erhitzen einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure mit unterchwefligsaurem Natrium. — Behuf Darstellung im Großen erhitzt man zu Reichenstein ein Gemenge von arseniger Säure mit 5 Proc. gepulvertem Schwefel in den Raffinirkesseln für weißes Arfenglas (S. 1169) vorsichtig bei allmählig steigender Temperatur bis zur Rothgluth, wobei Dämpfe von Kaufsgelb sich erheben und in den Trommeln zu einer glasigen Masse zusammenschmelzen. Bei höherer Temperatur entweichen viele Dämpfe uncondensirt in die Flugstaubkammern, bei zu schwachem Feuer entsteht in den Trommeln viel pulverförmiges Kaufsgelb. Setzt sich an einem in den Hut eingebrachten Eisenstabe kein Beschlag mehr an, so unterbricht man die Operation, nimmt das Glas aus der Trommel, unterwirft dasselbe einer nochmaligen Sublimation, sucht die guten Stücke aus und giebt die schlechten zur nächsten Beschickung. Auch sondert man wohl nach der ersten Sublimation das gute Gelb als Handelswaare ab, schmilzt das streifige Gelb nochmals um und giebt das Pulver zum nächsten Sublimiren.

In Freiberg thut man behufs Erzeugung von Kaufsgelb bei der Darstellung von weißem Arfenglas 2 Proc. Schwefel auf den Boden der Raffinirkessel, bringt darauf das Arsenikmehl und erhitzt. Der Schwefelgehalt des Productes beträgt wenig über 1 Proc.

Das Kaufsgelb des Handels kommt dem natürlichen Auripigment, mit Ausnahme des Perlmutterglanzes und des verschiedenen Structurverhaltens, äußerlich sehr nahe, giebt aber ein weniger intensives Pulver und zeigt eine wesentlich abweichende Zusammensetzung, indem dasselbe zum größten Theile (bis zu 95 Proc. und mehr) aus arseniger Säure besteht und nur wenig eigentliches Operment enthält. Guibourt fand darin 94 Proc. arsenige Säure und 6 Proc. dreifach-Schwefelarsen. Die Zusammensetzung schwankt je nach der Farbennüance. Nach Winkler und Thiel enthalten die helleren Sorten bis 97, die dunkleren 1 bis 15 Proc. arsenige Säure. Buchner fand im doppelt raffinirten, intensiv gelbgefärbten Arfenglas von Reichenstein nur 1,05 Proc. S, entsprechend 2,68 As_2S_3 , desgleichen bei minder intensiver Färbung 1,34 S = 3,43 As_2S_3 und in gelbem durchscheinenden gestreiften Glase aus

einer anderen Quelle 2,5 S = 6,4 As_2S_3 , so daß gelbes Schwefelarsen, welches eine kleine Quantität Schwefel als in Ammoniak unlöslich zurückläßt, nahezu 93 bis 97 Proc. arsenige Säure enthält und somit an Giftigkeit letzterer nur wenig nachsteht. Gewöhnlich sucht man das Verhältniß der Ingredienzien zur Hervorbringung einer bestimmten Nüance durch Versuche im Kleinen festzustellen. Das stöchiometrische Verhältniß ($2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$), also 100 arsenige Säure auf 75 Schwefel) giebt kein schönes Product.

Eigenschaften. Schön citronengelb, schmilzt zu einer rubinrothen Flüssigkeit und erstarrt zu halbdurchsichtigem rubinrothem Glas. Vor dem Löthrohr zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wie bei Realgar; beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium entstehen schweflige Säure, arsenigsaures und schwefelsaures Kalium. Glühende Metalle (Eisen, Silber etc.) entziehen den Dämpfen des Schwefelarsens den Schwefel und nehmen auch, wenn im Ueberschuß vorhanden, Arsen auf; glühender Kalk giebt Arsen, arsenigsaures Calcium und ein Gemenge von Arsenulfid und Schwefelcalcium. Das Sulfid löst sich in kochenden kohlenstoffreichen Alkali- und in Aetzalkalilösungen ($2As_2S_3 + 4KOH = KAsO_2 + 3KAsS_2 + 2H_2O$); aus ersteren Lösungen scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung von Arsenulfid mit Schwefelkalium ab und in Auflösung bleibt Arsenperarsulfidkalium; aus letzteren Lösungen scheiden Metalloryde von Silber, Blei etc. Schwefelmetalle ab, wenn die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Aus den Lösungen des Sulfids in Aetzalkalilösungen, welche arsenigsaures Kalium und Kaliumsulfarsenit enthalten ($4KOH + 2As_2S_3 = KAsO_2 + 3KAsS_2 + 2H_2O$), fällt Salzsäure gelbes Sulfid, unlöslich in verdünnter Salzsäure; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure verflüchtigt sich viel Arsenchlorid. Das Trisulfid löst sich leicht in Schwefelalkalimetallen und bildet damit gelbe und rothe Sulfosalze oder Sulfarsenite ($3K_2S + As_2S_3 = 2K_3AsS_3$), aus denen Säuren das Schwefelarsen wieder fällen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie die des Realgars, nur läßt sich aus dem künstlichen Product zufolge seiner Bereitungsweise durch Wasser arsenige Säure ausziehen, weshalb dasselbe viel giftiger als Realgar ist.

Zur Bestimmung des Gehaltes an arseniger Säure ermittelt man den ganzen Arsengehalt in einem Theile der Substanz, in einem anderen den Schwefelgehalt durch Auflösen in Königswasser und Fällen durch Chlorbarium, berechnet denselben auf AsS und findet dann den Gehalt an As_2O_3 aus der Differenz.

Anwendung. Diese ist eine verhältnißmäßig geringe, nämlich:

a) Als Malerfarbe¹⁾ unter dem Namen Königsgelb, wobei man das natürliche Schwefelarsen dem künstlichen wegen seiner schönen Farbe und geringeren Giftigkeit vorzieht. Durch Chromblei und Pikrinsäure ist diese Farbe fast ganz verdrängt.

b) Als Haarvertilgungsmittel²⁾ (Rhusma der Orientalen). Um dasselbe zu bereiten, rührt man 1 Th. natürliches Operment und 5 Th. Aetzkalk mit

¹⁾ Eisenzeitung 1886, Nr. 43 (Hödel).

²⁾ Pharm. Centralhalle 1867, Nr. 29.

4 Th. heißem Wasser an; oder 3 Th. Operment und 15 Th. Aetzalkali; oder mengt man 4 Th. Aetzalkali mit 1 Th. Kauschgelb, kocht das Gemenge mit 32 Th. starker Kalilauge und untersucht die Flüssigkeit dadurch auf ihre Stärke, daß man in dieselbe eine Feder eintaucht, deren Fahne sich alsbald ablösen muß. Bei der Anwendung reibt man die zu enthaarende Stelle rasch mit dem Khusma ein und wäscht alsbald wieder ab, weil die Substanz sehr äzend wirkt. Das Khusma enthält arsenicaures Calcium und Calciumsulfarsen. Auch erfolgt das Khusma (z. B. zum Enthaaren der Felle kleiner Thiere in der Weißgerberei) durch Anrühren von 9 Th. frisch gebranntem Kalk und 1 Th. Operment mit Wasser zu einem Brei. Weniger schädliche, ebenfalls gute Enthaarungsmittel erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in breiartiges Kalkhydrat bis zur Sättigung oder Anrühren eines Gemenges von 3 Schwefelnatrium, 10 Aetzalkali und 10 Amylon mit Wasser; oder durch Auflösen von 8 Proc. Schwefelarsen in Schwefelnatriumlösung.

c) In der Färberei, früher zur Hervorbringung eines sehr dauerhaften und glänzenden Gelbs vom tiefen Goldgelb bis zum hellsten Strohgelb, indem dasselbe in Ammoniak gelöst, Seidenwaare durch die Lösung gezogen und das Ammoniak in der Wärme verdunstet wurde. Durch Pikrinsäure verdrängt. — Zur Reduction des Indigos (Opermentküpe) in der Färberei; bei Herstellung von Glasperlen in Murano.

C. Arsensupersulfid (Pentasulfid, Sulfarsensäure), As_2S_5 , mit 48,4 Arsen und 51,6 Schwefel.

Darstellung¹⁾. Entsteht durch Sättigung einer Lösung von normalem arsenicaurem Kalium mit Schwefelwasserstoff ($K_2AsO_4 + 4H_2S = K_2As_2S_5 + 4H_2O$) und Zersetzung des entstandenen Sulfarsenates mit Säure ($2K_2As_2S_5 + 6HCl = 6KCl + 3H_2S + As_2S_3$). Beim Fällen einer Arsensäurelösung mit Schwefelwasserstoff entsteht ein Gemenge von As_2S_3 und Schwefel, welches beim Schmelzen As_2S_5 giebt.

Eigenschaften. Gelbes schmelzbares Pulver, welches sich vor dem Löthrohr und zu Lösungsmitteln wie Kauschgelb verhält.

Arsenwasserstoff, AsH_3 , mit 96,15 As und 3,85 H.

Darstellung. Das relativ reinste Gas mit sehr wenig beigemengtem Wasserstoff erfolgt beim Behandeln von Arsennatrium oder Arsenkalium mit Wasser oder besser mit sehr verdünnten Säuren. Das Arsennatrium zc. erfolgt durch Erhitzen von Natrium in Arsenwasserstoff, welcher aus arsenhaltigem Zink beim Lösen in Salzsäure oder dreifach verdünnter Schwefelsäure erzeugt ist ($As_2Zn_3 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2AsH_3$). Das letztere Verfahren der Darstellung ist weniger umständlich und minder gefährlich als das erstere, aber man erhält unreineren und weniger Arsenwasserstoff, indem das meiste Arsen metallisch zurückbleibt. Das Arsenzink erhält man durch Erhitzen gleicher Theile von fein granulirtem Zink und zerstoßenem

Arjen in einer Thonretorte oder in einem bedeckten Tiegel. Statt Arsenzink kann man auch Arsenzinn anwenden, sowie sich das Gas auch beim Uebergießen von Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, welche arsenige oder Arsensäure enthält, entwickelt. In letzterem Falle wird das Zink sowohl auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, als auch desjenigen der arsenigen oder Arsensäure oxydirt und das reducirte Arsen vereinigt sich in statu nascendi mit dem im Entstehungsmomente sich befindenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff. Das Gas wird über ausgekochtem Wasser mit größter Vorsicht aufgefangen. — Auch beim Zusammenbringen von arseniger Säure, Kalihydrat und arsenfreiem Aluminium entsteht nach Johnson Arsenwasserstoff ($3AsH_3O_3 + 6Al + 18KHO = 3AsH_3 + 3Al_2K_6O_9$), indem man eine mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnte Aetzalkalilösung mit der arsenhaltigen Substanz und einigen Stücken Aluminiumdraht verfest.

Davy erzeugt das Gas dadurch, daß man Wasser der arsenhaltigen Substanz, dann Natriumamalgam in kleiner Menge hinzusetzt. Natriumamalgam ist leicht arsenfrei darzustellen, während Aluminium nicht immer arsenfrei ist. — Nach Benhof¹⁾ entsteht Arsenwasserstoff bei Vergiftungen mit arseniger Säure durch Schimmelvegetation in Leichen.

Eigenschaften. Farbloses, höchst unangenehm knoblauchartig riechendes Gas, welches sich bei -40° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Gasdichte 38,9 ($H=1$) oder 2,69 (Luft = 1); leicht entzündlich und mit bläulichweißer Flamme zu arseniger Säure und Wasser verbrennend, auf einer in die Flamme gehaltenen kalten Porzellanplatte oder einem Platinblech metallisch glänzende schwarzbraune Flecken von metallischem Arsen (Arsenspiegel) ablegend. Dieselben entstehen auch in Gestalt eines aus mikroskopischen regulären Octaedern gebildeten schwarzen metallisch glänzenden Ringes unter Zersetzung des Gases in Wasserstoff und Arsen, wenn man dasselbe durch eine nicht zu weite Glasröhre leitet und dieselbe an einer Stelle zum lebhaften Glühen erhitzt. Dabei geben 2 Volumen des Gases 3 Volumen Wasserstoffgas. Die Arsenflecken verbrennen beim Erhitzen an der Luft unter Knoblauchgeruch. Ein Zinkspiegel²⁾ unterscheidet sich vom Arsenpiegel durch andere Farbe und bei Zutritt der Luft durch rasche Oxydation zu weißen Anflügen. Leicht oxydable Metalle (Natrium, Kalium, Zinn zc.) in dem Gase erhitzt, entziehen demselben Arsen unter Wasserstoffentbindung, Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, geben neben Arsenmetall Wasser, eine Reaction, auf welche sich die Bestimmung des Arsenwasserstoffs basirt. Das Gas ist ein verhältnißmäßig schwach wirkendes Reduktionsmittel für Säuren. Dasselbe wird durch neutrale und mit Schwefelsäure versetzte Chamäleonlösung, sowie auch Antimonwasserstoff zerlegt³⁾. Ohne in trockenem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich zu verändern, wird das Gas von lufthaltigem Wasser absorhirt und langsam

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 23, 117.

²⁾ Polyt. Journ. 186, 226.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 347.

¹⁾ Chem. Ztg. Reper. 1886, Nr. 37; 1887, S. 270.

zerlegt; Alkalihydrat verändert weder naß noch trocken den Arsenwasserstoff, wohl aber wird Antimonwasserstoff davon zerlegt, weshalb die Anwendung von Kali bei der Marsh'schen Probe (S. 1205) die Erkennung von Arsen neben Antimon vereinfacht. Beim Einleiten des Gases in Metalllösungen von neutralen Metallen entsteht neben Wasser und freier Säure Arsenmetall ($6 \text{CuSO}_4 + 4 \text{AsH}_3 = 2 \text{Cu}_3 \text{As}_2 = 6 \text{SH}_2 \text{O}_4$), aber arsenige Säure unter Abscheidung des Metalles bei Gold- und Silberlösungen ($6 \text{Ag}_2 \text{O} + 2 \text{AsH}_3 = 12 \text{Ag} + \text{As}_2 \text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$). Man benutzt die erstere Reaction zur Erkennung eines Gehaltes an Wasserstoffgas in Arsenwasserstoff, indem letzteres in reinem Zustande vollständig von einer Kupfervitriollösung absorbiert wird; die letztere Reaction (Behandlung mit salpetersaurem Silber oder mit Goldchlorid, welches unter Bildung von arseniger Säure damit Silber oder Gold giebt), um das Arsen aus dem Gase in eine andere faßbare Form zu bringen. Die Reaction auf salpetersaures Silber wird zur Erkennung von Arsen zweckmäßig nach Hager in der Weise ausgeführt, daß man in einen Probeycylinder oder in ein Kölbchen 5 bis 7 cem Wasser und dazu die auf Arsen zu prüfende Substanz bringt, ein bohnengroßes Stück Natriumamalgam hinzugeibt oder das Proberohr mit einer Lösung von 2 g Natriumkali in 7 bis 8 cem Wasser versetzt, dann die arsenhaltige Substanz mit einigen centimeterlangen Aluminiumdrahtstückchen hinzuthut (S. 1209) und letzteren Falls erhitzt, nachdem auf die Proberöhre ein Kork mit einem 6 bis 8 cem langen Glasrohre gesteckt und über letzteres ein kleiner Trichter gestülpt ist, welcher ein Bauschchen mit salpetersaurer Silberlösung getränkter Glaswolle enthält. Bei Anwesenheit von Arsenwasserstoff wird letztere grau bis metallisch glänzend schwarz von metallischem Silber; Antimonwasserstoff erzeugt mit Silberlösung kein metallisches Silber, sondern Antimon Silber. Wird Arsenwasserstoff in eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Silber geleitet, Bromwasser hinzugefügt und filtrirt, so kann man im Filtrat mit Magnesiainitur Arsen säure fällen. In Chlorplatinlösung geleitet, giebt Arsenwasserstoff schwarzgraues, Pt As H O , welches, im Kohlen säurestrom erhitzt, in $\text{Pt}_3 \text{As}_2$, und an der Luft erhitzt, in Platin übergeht. Bei Einwirkung von Arsenwasserstoff in der Kälte auf Phosphortrichlorid entsteht rothbraunes Phosphorarsen ($\text{PCl}_3 + \text{AsH}_3 = \text{PAs} + 3 \text{HCl}$). Mit Arsentrichlorid giebt Arsenwasserstoff Arsen und Salzsäure ($\text{AsCl}_3 + \text{AsH}_3 = 2 \text{As} + 3 \text{HCl}$). Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlor, Brom, Jod u., zerlegen das Gas unter Bildung von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff neben Arsenchlorid, Bromid und Jodid. Beim Einleiten des Gases in Salpetersäure entstehen arsenige und Arsen säure und in concentrirter Schwefelsäure wird das Gas, gerade wie Schwefelwasserstoff, unter Bildung von schwefliger Säure zerlegt. Schwefel- und Arsenwasserstoffgas existiren bei gewöhnlicher Temperatur neben einander, zerlegen sich aber bei höherer Temperatur, z. B. bei der Siedehitze des Quecksilbers ($3 \text{H}_2 \text{S} + 2 \text{AsH}_3 = \text{As}_2 \text{S}_3 + 12 \text{H}$). Wird mittelst arsenhaltiger Schwefelsäure aus Schwefeleisen Schwefelwasserstoff entwickelt, so scheidet sich Schwefel-

arsen als gelber Anflug ab. Es kann aber, wenn namentlich auch das Schwefeleisen Arsen enthält, Arsenwasserstoff in den Schwefelwasserstoff gelangen. Arsenfreies Schwefelwasserstoffgas läßt sich durch Erwärmen einer Lösung von Magnesiumhydrogensulfid herstellen, welche letztere nach Gerhard dadurch erhalten wird, daß man die Hydrosulfide der Alkalien oder auch Schwefelcalcium mit einer äquivalenten Menge Magnesiainitur (Sulfat oder Chlorid) mischt. Wird die Lösung auf etwa 70 bis 80° C. erwärmt, so entwickelt sich sehr gleichmäßig Schwefelwasserstoff, über 95° hinaus aber nicht mehr. Das Schwefelcalcium wird durch Glühen von Gips mit Kohle hergestellt. Lenz¹⁾ reinigt aus Schwefeleisen erzeugtes Schwefelwasserstoffgas durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von Arsen. Ueber erhitzten Schwefel und Phosphor geleitet, entstehen Schwefel- und Phosphorwasserstoff, Arsen, Arsenulfid und Phosphorarsen. Der elektrischen Ueberströmung ausgesetzt, geht AsH_3 in AsH_2 über.

Fester Arsenwasserstoff, $\text{As}_4 \text{H}_2$, entsteht durch Einwirkung von nascerendem Wasserstoff auf Arsenverbindungen bei Gegenwart von Salpetersäure als rothbraunes Pulver. Dasselbe zerlegt sich bei 200° in Arsen und Wasserstoff und verglimmt an der Luft mit gelbem Lichte. Während die feste Substanz kein Einathmen des Staubes davon eine Entzündung der Schleimhäute herbeiführt, so ist der gasförmige Arsenwasserstoff schon in den geringsten Mengen ungemein giftig²⁾. Der Chemiker Gehlen starb (1815) nach neuntägigen fürchterlichen Leiden, nachdem er an den Stöpsel eines Entwicklungsapparates gerochen hatte. Nach einer Stunde besiel ihn heftiges Erbrechen, dann die fürchterlichsten Krämpfe, gegen die kein Medicament helfen wollte. Auf einer rheinischen Hütte starben drei Arbeiter unter den gräßlichsten Schmerzen unter den Symptomen einer besonders durch Blutharnen charakterisirten Arsenvergiftung, welche silberhaltiges Zink von der Werkbleientfilberung nach Parkes' Proceß mit Salzsäure behandelt hatten. Wahrscheinlich ist das Werkblei oder Zink arsenhaltig gewesen und es hat sich Arsenwasserstoff entwickelt, da ein etwaiger Arsengehalt der Säure solche Wirkungen wohl nicht auszuüben vermochte. In Beizräumen für Drahtwerke und Verzinkerei kann sich bei Anwendung arsenhaltiger Salzsäure oder arsenhaltigen Zinks Arsenwasserstoff entwickeln, durch den Geruch zu bemerken und durch starke Ventilation zu beseitigen, am besten durch Anwendung arsenfreier Materialien zu vermeiden. Beim Löthen des Bleies mit Wasserstoff³⁾, welcher leicht arsenhaltig ist, beseitigt man den Arsenwasserstoff dadurch, daß man während des Löthens das Gas durch eine in die Bleirohrleitung eingeschaltete Eisendröhre streichen läßt, welche bis zur Rothgluth erhitzt ist. Auch beim Füllen kleiner Luftballons mit arsenhaltigem Wasserstoffgas sind Unglücksfälle vorgekommen. Beim Entwickeln des Gases muß mit der größten Sorg-

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 22, 393.

²⁾ Pharm. Centralhalle 1867, Nr. 3. Arsengehalt der Zimmerluft in Ztschr. f. analyt. Chem. 12, 174.

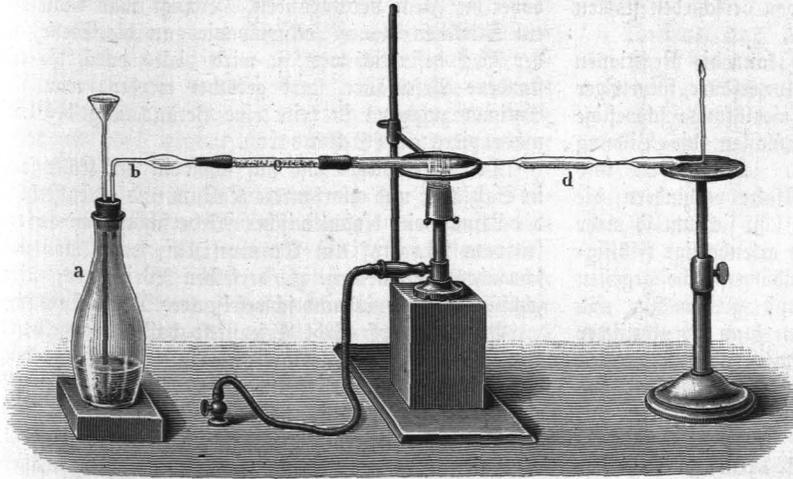
³⁾ Chem. Centralbl. 1875, S. 649.

falt darauf gesehen werden, daß keine Gasblase frei in die Atmosphäre tritt.

Der Arsenwasserstoff gehört gleich dem Phosphorwasserstoff dem Typus Ammoniak zu, und das Arsen ist, wie Stickstoff und Phosphor, ein dreiwertiges Element.

Zur sichern Nachweisung der geringsten Mengen Arsen (nach Otto noch $\frac{1}{100}$ mg arsenige Säure), z. B. bei Vergiftungen¹⁾, bindet man das Arsen an Wasserstoff, indem man die Verbindung (arsenige Säure, Arsensäure; Schwefelarsen muß zuvor, z. B. durch Bromwasser, in diese Verbindungen verwandelt oder in alkalischer Lösung angewandt werden) mit arsenfreier verdünnter Schwefelsäure²⁾ und arsenfreiem Zink zusammenbringt und das so oder auf elektrolytischem Wege³⁾ entwickelte Gas in dem Marsh'schen Apparate prüft. Was die Vertheilung des Arsens nach Vergiftungen im thierischen Organismus betrifft, so fand Ludwig in der Leber die größten Arsenmengen. Johnson und Chittenden fanden in Magen und Milz 0,0104, Nieren 0,00825, Leber 0,00811, Lunge und Herz 0,00329 Proc. metallisches Arsen, in der

Fig. 214.



Blase merkliche Spuren, dagegen nichts im Gehirn; in einem anderen Falle waren in je 100 Th. vorhanden in Leber 0,00338, Gehirn 0,00004, Niere 0,00515 und Muskeln 0,00012 Th. Arsen; in einer anderen Leiche in der Leber 0,0033, im Gehirn 0,000026 Proc. Arsen.

Der Marsh'sche Apparat⁴⁾ (Fig. 214) besteht in der Otto'schen Modification aus einer 100 bis 200 cem fassenden Flasche *a* mit Trichterrohr und Kugelrohr *b*, daran das Glasrohr *c* mit Stücken von Chlorcalcium und Kalihydrat zwischen zwei lockeren Baumwollen-

pfropfen. *d* Reductionsröhre von bleifreiem, schwer schmelzbarem Glase, 0,3 bis 0,4 m lang, 5 bis 7 mm im Lichten weit und von 1,5 mm Glasstärke, an vier oder fünf Stellen nicht zu eng ausgezogen und mit ihrer Spitze rechtwinklig nach oben gebogen. Man thut in die Flasche *a* reines gekörntes Zink mit so viel Wasser, daß die Trichterröhre abgesperrt ist, gießt durch das Trichterrohr mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure ein, wodurch sofort eine Wasserstoffentwicklung eintritt. Sobald von dem Gas die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, erhitzt man das Rohr vor der hintersten ausgezogenen Stelle mit der Bunsen'schen Gaslampe bis zur Rothgluth während 15 bis 20 Minuten und zündet das Gas an der Spitze, aber nicht zu früh, an, weil sonst eine Explosion entsteht. Zeigen sich nach dieser Zeit keine Arsenpiegel im Glasrohr und keine schwarze Flecke an einer Porzellanplatte, welche in die Flamme gehalten worden, so sind die Ingredienzien, wie es erforderlich, arsenfrei. Um sich noch weiter von der Abwesenheit von Arsen zu überzeugen, kann man, durch Umbrehen der Spitze der Reductionsröhre, das Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silber leiten, welche nicht getrübt werden darf. Zeigt sich Arsen abwesend, so gießt man die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit in kleinen Portionen, weil sonst die Wasserstoffentwicklung zu stürmisch wird, in die Flasche *a* und unterhält durch Zusatz von Schwefelsäure die Gasentwicklung. Wird jetzt die Röhre etwa 10 mm vor der ersten ausgezogenen Stelle wieder ins Glühen versetzt und das Gas an der Röhrenspitze angezündet, so erscheinen bei Anwesenheit von Arsen Spiegel an der Verengung der Röhre, sowie schwarzbraune, metallisch glänzende Flecken auf einer in die

bläuliche rauchende Flamme gebrachten Porzellanplatte. Dadurch, daß man nach und nach an jeder Verengung einen Spiegel hervorbringt bei hinreichendem Arsengehalte, erhält man durch Zerschneiden der Röhre genügendes Material zur Prüfung. Die Kugelröhre *b*, sowie die Baumwolle in *c* hält überspritzende Flüssigkeit zurück, Chlorcalcium Feuchtigkeit und das Kali bewirkt, daß durch Einwirkung überspritzender Flüssigkeit auf Chlorcalcium etwa entwickelte Salzsäure gebunden wird. Kömen Tröpfchen übergespritzter Flüssigkeit mit in die Flamme, so könnten schwarze Anflüge von Eisen, Zink, Zinn u., je nach der Art der in der Flasche *a* zur Wasserstoffentwicklung angewandten Metalle, entstehen, die sich allerdings durch ihr Verhalten zu Salpetersäure und Schwefelammonium leicht erkennen lassen. Selmi¹⁾ zieht die horizontale Röhre von böhmischem Glas an zwei, 25 cm von einander entfernten Stellen aus, umgiebt die dazwischen liegende Stelle mit Schaumgold und

¹⁾ Sonnenschein, Handb. d. gerichtlichen Chemie. Berlin, Hirschwald; Otto, Ausmittlung der Gifte 1884.

²⁾ Arsenfreie Schwefel- und Salzsäure liefert u. A. die deutsche Gold- und Silberseideanstalt, vormals Köppler in Frankfurt a. M. — Die bei Concentration der engl. Schwefelsäure in der Platinblase übergehende Schwefelsäure ist arsenfrei. — Arsenfreies Zink liefert u. A. die Firma Aron Hirsch in Halberstadt.

³⁾ Pharm. Central. 27, 608 (Wolff).

⁴⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 5, 298.

¹⁾ Pharm. Centralhalle 1881, S. 29.

erhitzt ſie der ganzen Länge nach, während die dem Entwickelungsgefaß abgekehrte Einſchnürung mit Waſſer gekühlt wird. Es laſſen ſich auf dieſe Weiſe noch 0,0025 g Arſen als Ring nachweiſen.

Organische Verbindungen, z. B. Leichenbeſtandtheile, dürfen nicht zugegen ſein, weil aus denſelben möglicher Weiſe ſich Kohlenſtoff abſcheiden kann, die Maſſe leicht ſtark ſchäumt und auch die Bildung von Arſenwaſſerſtoff verhindert wird.

Die Zerſtörung der organiſchen Subſtanzen¹⁾ kann geſchehen durch Behandlung mit Salpeter- und Schwefelſäure, mit Salzſäure und chloreaurem Kalium (wobei geringe Mengen Oxalſäure entſtehen) mit rauchender Salpeterſäure und ſaurem ſchwefelſaurem Kalium, nach Selmi mit erhitzter Schwefelſäure unter Einleitung von Salzſäuregas. Werden letzteren Falls 3 Th. Subſtanz und 4 Th. 80 procentige Schwefelſäure auf 130° C. erhitzt und in die Maſſe Chloraſenwaſſerſtoffgas geleitet, ſo geht Chlorarſen in die Vorlage über und kann im Marſh'ſchen Apparate geprüft werden, während Antimon im Kolben zurüchbleibt. Man kann noch $\frac{1}{100}$ mg Arſen erkennen und deſſen Menge ungefähr quantitativ ermitteln, wenn man eine Scala von verſchieden ſtarken Arſenſpiegeln hat.

Außer organiſchen Subſtanzen kann die Reactionen noch ſtören die Anweſenheit von Salpeterſäure, ſalpetriger Säure und freiem Chlor in der Arſenlöſung; ſchweflige Säure oder Schwefelmetalle veranlaſſen die Bildung von unzerſetzbarem Schwefelarſen. Queckſilber- und wahrſcheinlich auch andere Metallſalze verhindern die Bildung von Arſenwaſſerſtoff. Es läßt ſich um ſo mehr Arſen nachweiſen, je langſamer die arſenhaltige Flüſſigkeit in die nicht zu große Entbindungsglaſche gegoffen wird. Die Gasentwickelung muß gleichmäßig und langſam ſtattfinden. Schwefelarſen kann in alkalischer Löſung direct angewandt werden, meiſt aber verwandelt man daſſelbe mittelſt Salpeterſäure in Arſenſäure und dampft zur vollſtändigen Verjagung der erſteren mit Schwefelſäure ein.

Da Antimonwaſſerſtoff (S. 1105) ganz ähnliche Spiegel und ſchwarze Flecken hervorbringt, wie Arſenwaſſerſtoff, ſo bedarf es einer Unterſcheidung beider, welche durch folgende Proben geſchehen kann.

Der Arſenſpiegel läßt ſich durch Erhitzen weiter treiben, ohne vorher zu ſchmelzen; Antimon ſchmilzt.

Nach Bunſen betupft man einen ſolchen Fleck mit Salpeterſäure von 1,2 bis 1,3 ſpec. Gew., erhitzt gelinde und bläſt auf die Flüſſigkeit, bis ſie zur Trockne verdampft iſt. War Antimon zugegen, ſo beſteht der weiße Rückſtand aus Antimonoxyd, dieſes giebt beim Beſeuchten mit ſalpeterſaurem Silber-Ammonium einen ſchwarzen Niederſchlag von Silberoxydul; beſtand der Fleck aus Arſen, ſo iſt der Rückſtand entweder Arſenſäure oder arſenige Säure und ſcheidet dann auf Zuſatz von ſalpeterſaurem Silber-Ammonium entweder braunes arſenſaures Silber oder gelbes arſenigſaures Silber ab. Dieſe Reaction iſt bei einiger Uebung untrüglich und ſchließt Täuſchungen wegen Deutlichkeit aus.

Arſen wird durch unterchlorigſaures Natrium

— erhalten durch Einleiten von Chlorgas in kohlenſaures Natrium, bis die Löſung nicht mehr alkalisch reagirt — leicht gelöſt ($2 \text{As} + 5 \text{NaOCl} + 6 \text{NaHO} = 2 \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 5 \text{NaCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$), Antimon bleibt unverändert. Mittelſt eines Glaſtubes läßt man einen Tropfen ſolch einer Löſung auf den Flecken fallen; das Verſchwinden des metalliſchen Spiegels weiſt Arſen nach, bei Anweſenheit von Antimon bleibt der Fleck unverändert. In der Löſung kann durch Schwefelwaſſerſtoff oder Magneſiaſalz Arſen nachgewieſen werden (Biſchof).

Ein Tropfen von Schwefelammonium auf den Fleck gethan und im Waſſerbade eingetrocknet, läßt gelbes Schwefelarſen oder orangefarbiges Schwefelantimon zurüch. Kohlenſaures Ammonium löſt das Schwefelarſen leicht, Schwefelantimon bleibt unverändert (Roſe); Schwefelarſen wird von Salzſäure nicht, Schwefelantimon leicht gelöſt.

Deckt man das Schälchen, in welchem die Spiegel gebildet ſind, über ein anderes Schälchen, in welchem ein Stückchen feuchter Phosphor ſich befindet, ſo wird durch das entſtehende Ozon das Arſen ſehr raſch, das Antimon nur langſam oxydirt. Nach einiger Zeit ſind daher die Flecke verſchwunden. Bringt man dann aber ein Stückchen blaues Lackmuſpapier an die Stelle, wo der Fleck beſindlich war, ſo wird dieſes durch die entſtandene Arſenſäure ſtark geröthet werden, war aber Antimon zugegen, ſo tritt keine Veränderung des Lackmuſpapiers ein (Schönbein).

Der Arſenſpiegel löſt ſich ſchon in der Kälte leicht in Salzſäure und chloreaurem Kalium und es entſteht in der Löſung ein kryſtalliniſcher Niederſchlag von arſenſaurem Magneſium-Ammonium, wenn man nach ſchwachem Erwärmen zu derſelben Weinsäure, überſchüſſiges Ammoniak und ſchwefelſaures Magneſium fügt.

Bromdampf färbt Arſenflecke bald citrongelb, an der Luſt verſchwindet die Farbe und bei Einwirkung von Schwefelwaſſerſtoff entſteht ſogleich gelbes Schwefelarſen. Antimon wird noch raſcher als Arſen vom Bromdampf orangeroth gefärbt, die Farbe verſchwindet ebenfalls an der Luſt und erſcheint mit Schwefelwaſſerſtoff wieder. Wäſſeriges Ammoniak wirkt auf den orangerothen Körper nur langſam ein, während Schwefelarſen ſofort gelöſt wird. Arſenwaſſerſtoff auf ein mit Queckſilberchlorid getränktes Papier geleitet, giebt nach Mahengon einen citrongelben, ſpäter braungelben Fleck, Antimonwaſſerſtoff einen dunkelgrauen. $\frac{1}{120000}$ arſenige Säure giebt nach 5 Minuten, $\frac{1}{70000}$ nach 1 Minute den charakteriſtiſchen Fleck ($6 \text{HgCl}_2 + 2 \text{AsH}_3 = 3 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{As}_2 + 6 \text{ClH}$). Durch eine weingeiſtige Löſung von Cyanqueckſilber hindurchgeleitet, giebt Arſenwaſſerſtoff einen rothbraunen Niederſchlag, welcher ſich nach einigen Stunden in Queckſilber, arſenige Säure und Cyanwaſſerſtoff zerſetzt, Phosphorwaſſerſtoff einen gelben, am Pichte ſich ſchwärzenden Niederſchlag und Antimonwaſſerſtoff metalliſches Queckſilber.

Endlich kann man noch, nachdem man eine hinreichende Menge von Flecken erhalten hat, das Gas durch eine ſchwach ſaure Löſung von ſalpeterſaurem Silber ſtrömen laſſen. Arſenwaſſerſtoff fällt dabei metalliſches Silber und wird zu arſeniger Säure oxydirt; Antimonwaſſerſtoff ſcheidet dagegen Antimonſilber aus.

¹⁾ Wagner's Jahresber. 1880, S. 407; 1881, S. 373.

Filtrirt man daher von dem schwarzen Niederschlage ab, so wird bei Anwesenheit von Arsen bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak der gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber entstehen. Nach Reichardt kann man auch den Arsenwasserstoff durch eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Silber leiten, Bronnwasser hinzufügen, filtriren und im Filtrat die Arseniksäure mit Magnesiummischung fällen, nebenbei den Arsen Spiegel im Glasrohr wägen. Hager¹⁾ untersucht die Flecken mit dem Mikroskop.

Kommen Antimon und Arsen mit einander vor, so zeigt sich, da Antimonwasserstoff leichter zeretzbar ist als Arsenwasserstoff, und Antimon weniger flüchtig als Arsen, den Antimon Spiegel nicht nur später, sondern auch vor der erhitzten Stelle und nahe an derselben. — Leitet man das Gasgemisch in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich alles Antimon als Antimon Silber ab, während alles Arsen als arsenige Säure in Lösung geht. Fügt man zu letzterer vorsichtig Ammoniak, so scheidet sich gelbes arsenigsaures Silber ab. — Löst man die Spiegel in Salzsäure und chlor-saurem Kalium in der Wärme auf, fügt Ammoniak und Weinsäure hinzu und fällt die Arsenik Säure aus, so bleibt Antimon in Lösung und läßt sich in dieser durch Schwefelwasserstoff nachweisen. — Wird durch die mit Metallspiegeln versehene, etwas erwärmte Glasröhre trockenes Schwefelwasserstoff geleitet, so bildet sich weiter vorn schwarzes oder orangerothes Schwefelantimon, weiter hin gelbes Schwefelarsen; führt man nun trockenes Chlorwasserstoffgas über die Schwefelmetalle, so bleibt unveränderliches Schwefelarsen, in kohlen-saurem Ammonium leicht löslich, zurück, während sich Chlorantimon verflüchtigt und nach dem Auffangen in Wasser weiter geprüft werden kann. Am zweckmäßigsten scheidet man schon vor der Behandlung im Marsh'schen Apparate Antimon von Arsen dadurch, daß man den Schwefelwasserstoffniederschlag mit salpetersaurem und kohlen-saurem Natrium schmilzt und aus der Schmelze arsen-saures Natrium von unlöslichem antimon-saurem Natrium mit Wasser wegnimmt. Nach Fleitmann wird zur Erkennung von Arsen neben Antimon die Lösung mit 5 ccm Natriumcarbonat-lauge von 1,261 spec. Gew. und etwas Aluminiumdraht oder Zink in einem Reagenzrohr zusammengebracht, in welches ein Stopfen Baumwollenzug eingeschoben wird, und dann mit einem Streifen Filtrirpapier schnell geschlossen, welches mit 5 procentiger Silbernitratlösung befeuchtet worden. Arsen entwickelt hierbei Arsenwasserstoff, welcher das Papier schwarz färbt, Antimon bleibt unangegriffen. Bei 15,5° C. färbt 0,001 g arsenige Säure in 2 Minuten, 0,0005 in 9 Minuten, 0,00025 g in 11 Minuten und 0,0002 g in 35 Minuten das Papier schwarz; darunter ist kein Einfluß mehr zu bemerken.

Arsenchlorid (Arsentrichlorid), $AsCl_3$, mit 41,4 Arsen und 58,6 Chlor. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Arsen in Chlorgas, bei der Destillation von Arsen oder Schwefelarsen mit Quecksilberchlorid oder Chlorid, bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas oder von concentrirter

Salzsäure oder eines Gemisches von Kochsalz und Schwefelsäure auf arsenige Säure, auch bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf arsenige oder Arsenik Säure. Farblose ölige, an der Luft rauchende, sehr giftige Flüssigkeit von 2,2 spec. Gew und 90,5 ($H=1$) Dampfbichte, mit wenig Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mischbar, in viel Wasser nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen in arsenige und Salzsäure übergehend. Siedet bei 134°, erstarrt noch nicht bei $-30°$, löst Harze, Phosphor und Schwefel. Destillirt beim Erhitzen mit viel wässriger Salzsäure mit deren Dämpfen über, weshalb mittelst arsenhaltiger Schwefelsäure dargestellte Salzsäure immer arsenhaltig ist.

Löst sich in wenig Wasser und wird durch viel Wasser in arsenige Säure und Salzsäure zersetzt ($2 AsCl_3 + 3 H_2O = As_2O_3 + 6 HCl$). Absorbirt Ammoniak und giebt farbloses krystallisirendes Arsenchlorid-Ammonium, $2 AsCl_3 + 7 NH_3$, welches sich mit viel Wasser in Salmiak und arsenige Säure zersetzt. Beim Lösen von arseniger Säure in Arsenchlorid entsteht chlorarsenige Säure, $AsCl_3, As_2O_3$, als eine zähe, bräunliche, durchscheinende Masse, an der Luft rauchend.

Nachweisung und Bestimmung des Arsens.

1) Zur qualitativen Nachweisung¹⁾ des Arsens dienen der Knoblauchgeruch beim Erhitzen (S. 1150), die Entstehung von Arsen Spiegeln beim Erhitzen mit Reduktionsmitteln (Kohle, Soda und Cyanfaluim, oxal-saurem Kali) auf trockenem Wege (S. 1151), die Erzeugung von Rakodylorid (S. 1181), namentlich aber das Verhalten im Marsh'schen Apparate (S. 1205), welches letztere am sichersten und empfindlichsten, jedoch nicht sofort für alle arsenhaltigen Substanzen ausföhrbar ist. Von nahezu gleicher Empfindlichkeit ist die keinen besonderen Apparat erfordernde Bettendorfs'sche Methode mit Zinnchlorür (S. 1193). $\frac{1}{20}$ mg arsenige oder Arsenik Säure läßt sich nach Schlickum noch nachweisen, wenn man ein Kryställchen (0,01 bis 0,02 g) unterschwefligsaures Natrium in eine Lösung von 0,3 bis 0,4 g Zinnchlorür und 3 bis 4 g starker Salzsäure und darauf vorsichtig die salzsaure Arsenlösung bringt, wo sich dann zwischen beiden Schichten ein gelber Ring von Schwefelarsen zeigt.

In Salzsäure, Schwefelsäure oder in Salzen, die keine Schwermetallsalze sind, Nahrungsmitteln zc. erkennt man Arsen nach Hager²⁾ bis auf einen Gehalt von $\frac{1}{4000}$ durch Verdünnen der Salzsäure mit der 10 fachen Menge Wasser, desgleichen der Schwefelsäure bei Kochsalzzusatz, bei Salzen zc. durch Extrahiren mit verdünnter Salzsäure, alsdann Auftröpfeln von etwas Lösung auf Weißblech oder starkes Stanniol, Stehenlassen etwa eine Stunde, Abspülen der auf Arsen deutenden braunen, grauen oder stahlfarbenen Flecke, welche noch schneller erscheinen, wenn man die Tropfen auf dem Blech über einer Lampe verdunsten läßt, ohne daß Kochen eintritt.

Zur Nachweisung eines Arsengehaltes in grünen Malerfarben reibt man etwas davon mit Wasser

¹⁾ Empfindlichkeit versch. Reagent. in Chem. Industr. von Jacobsen 1885, S. 399; Chem. Ztg. Repert. 1887, S. 182.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 22, 556.

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 23, 104, 272.

fein, macht die Masse in einem Kölbchen mit Kalilauge stark alkalisch, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtrirt und fällt aus dem Filtrat durch Salzsäure Schwefelarsen aus.

Von Zeugen, Tapeten ¹⁾ zc. werden ca. 440 gcm durch verdünnte Schwefelsäure und chlorsaures Kalium oxydirt, zur Reduction etwa vorhandener Arseniksäure zu arseniger Säure etwas schwefligsaures Natrium zugesetzt, filtrirt, ins Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, nach 12 Stunden filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit einer warmen Lösung von kohlensaurem Ammonium behandelt, das As₂S₃ enthaltende Filtrat in einer Porzellanfahle verdampft, mit Schwefelsäure und chlorsaurem Kalium oxydirt und die Flüssigkeit so lange verdampft, bis sie farblos geworden und alles Chlor entfernt ist, worauf sie in den Marsh'schen Apparat gebracht und das Reductionsrohr etwa 70 Minuten glühend erhalten wird. — Nach Davy bringt man Tapeten zc. mit Wasser und Natriumamalgam zusammen und hält ein mit Silbernitratlösung befeuchtetes Papier darüber, welches von Arsenwasserstoff schwarz wird. Antimonwasserstoff entweicht aus alkalischen Lösungen nur spurenmäßig, leichter aus sauren. Oder nach Hager wird 1 g der fraglichen trockenen Substanz mit 0,5 g Natronsalpeter und 0,2 g Soda eingäschert, die Masse extrahirt mit 10 ccm Wasser, filtrirt, 10 Tropfen des Filtrates zu 10 ccm einer 2,5- bis 3 proc. Salzsäure gemischt, mittelst Glasstabes einige Tropfen der Mischung auf starkes Stanniol gethan, diese vorsichtig über der Lampe eingetrocknet, wobei ein stahlfarbiger Fleck bei starker Spur Arsen entsteht, welche auf die Gesundheit nachtheilig sein kann. Ein hellgrauer Fleck ohne dunkeln Rand deutet auf Abwesenheit von Arsen, desgleichen ein dunkelgrauer oder einfarbiger Fleck, ohne Stahlfärbung oder dunkle Einfassung am Rande. Es läßt sich bis ^{1/4000} arsenige Säure auf diese Weise erkennen. Oder man zieht die arsenige Säure zc. aus einem Stückchen Tapete mit verdünnter Schwefelsäure aus, gießt die Lösung in einen verdünnten Schwefelsäure, Kupfervitriol und Zink enthaltenden Kolben, leitet das bei Anwesenheit des Kupferfalzes langsam entwickelte Gas durch die an einer Stelle erhitzte Marsh'sche Röhre während etwa einer Stunde und leitet dann unter Erhitzen Schwefelwasserstoff durch, um flüchtiges Schwefelarsen vom Schwefelantimon zu trennen.

Soll eine Arsenbestimmung bei gerichtlichen Fällen, wo der Verdacht einer Vergiftung vorliegt (S. 1177), zur Anwendung kommen, so macht die Gegenwart von großen Mengen organischer Substanz (S. 1207) besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich. Die organische Substanz, Contenta des Magens, Ausgewaschenes, Fäces, Harn zc., muß zunächst vollständig zerstört werden, welches nach Fresenius und v. Babo durch anhaltendes Erwärmen mit Salzsäure unter allmählichem Zusatz von chlorsaurem Kalium geschieht. Die möglichst klare Flüssigkeit wird bis 70° C. erwärmt und wenigstens mehrere Stunden mit Schwefelwasserstoffgas

behandelt. Gantier ¹⁾ zieht vor, zur Zerstörung der organischen Substanzen 100 g Substanz mit 30 g Salpetersäure zu erwärmen, später 6 g reine Schwefelsäure zuzusetzen, weiter zu erhitzen, wenn sich letztere verflüchtigen will, nochmals mit 15 g Salpetersäure zu erhitzen, bis Schwefelsäuredämpfe zum Vorschein kommen, die entstandene kohlige Masse zu pulvern, mit Wasser zu extrahiren, zum Filtrat einige Tropfen einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium zu setzen, dann mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Letzterer wird besser aus Schwefelcalcium und arsenfreier Salzsäure dargestellt, weil der mittelst Schwefeleisen erzeugte Arsenwasserstoff enthalten kann (S. 1204).

Der Niederschlag, welcher alles Arsen als Schwefelarsen enthalten muß, wird sofort auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und mittelst einer Spritzflasche mit verdünntem Ammoniak übergossen. Das Schwefelarsen löst sich neben einer geringen Menge von gefällter organischer Substanz in dem Ammoniak und wird mit Ammoniak vollständig aus dem Niederschlage ausgezogen. Diese Flüssigkeit verdampft man im Wasserbade zur Trodne, wobei Schwefelarsen und organische Substanz zurückbleibt, und erwärmt diese Masse mit rauchender Salpetersäure, verdampft den Ueberschuß der Säure, nimmt den Rückstand in einer geringen Menge Natrium auf, dampft diese Flüssigkeit im Porzellantiegel zur Trodne, fügt wasserfreies kohlensaures Natrium und eine geringe Menge salpetersaures Natrium zu und erhitzt zum Schmelzen. Alle organische Substanz ist dann zerstört, die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst und nöthigenfalls filtrirt. Sollte sie sich nicht klar lösen, sondern einen weißen Rückstand lassen, so war Antimon zugegen und dieses bleibt als unlösliches antimonisches Natrium zurück. Die Lösung wird mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, zur Trodne verdampft und schließlich so weit erhitzt, bis ein Theil der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure verdampft. Dieser Rückstand erst kann, nachdem er in Wasser wieder aufgenommen ist, zur Prüfung im Marsh'schen Apparate verwandt werden.

Müssen größere Mengen organischer Substanzen zerstört werden, so kann man, bei Abwesenheit von Chlormetallen, dieselben nach Dancer und Flandin mit reiner concentrirter Schwefelsäure erhitzen, die gewöhnlich trocken gewordene kohlige Substanz mit concentrirter Salpetersäure befeuchten, eintrocknen und mit kochendem Wasser arsenige Säure ausziehen. Wöhler behandelt große Massen organischer Substanz, namentlich sehr alte Leichen, mit reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in der Wärme, übersättigt den entstehenden gleichförmigen Brei mit Natronlauge, trocknet das Gemenge möglichst weit ein, vermischt dasselbe mit chlorfreiem Natronsalpeter, trägt die Masse löffelweise in einen glühenden Tiegel ein, zieht die Schmelze mit wenig kochendem Wasser aus, dampft die mit reiner Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit zur Trodne zur Entfernung von Salpetersäure und salpetriger Säure und zieht aus dem Rückstande durch Wasser Arseniksäure aus.

¹⁾ Chem. Ztg. 1883, Nr. 95, S. 1553 (Schwefel); Ind. Bl. 1883, Nr. 45 (Gowalowski); Polyt. Journ. 194, 165, 207, 511; Archiv d. Pharm. 1875, 206, 233; Rev. univers. Nr. 1, de 1876, p. 297.

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1876, S. 986.

Abweichend von vorstehenden Methoden der Ausmittelung des Arjens stellt Bedurts¹⁾ zunächst arjenfreie Salzsäure her durch Destillation von 1 kg concentrirter Salzsäure des Handels mit 10 ccm gesättigter Eisenchloridlösung, wobei nur etwa 60 Proc. des Destillates aus der Mitte genommen werden. Mit dieser Säure wird die organische Substanz zu dünnem Brei angerührt, mit 25 ccm einer 4 proc. arjenfreien Lösung von Eisenchlorür versetzt und die Masse destillirt, wobei das von $\frac{1}{3}$ der angewandten Säure erhaltene Destillat dann Chlorarsen enthält. Diese wird im Marsh'schen Apparate geprüft. Es haben sich gegen die Anwendung salzsäurehaltiger Flüssigkeiten im Marsh'schen Apparate gewichtige Stimmen erhoben, weil sich einerseits Salzsäure verflüchtigen und durch Rückbildung von Chlorarsen die Bildung des Arjenpiegels verhindern soll, andererseits auch eine Verflüchtigung von Zinkchlorid und Bildung eines Zinkpiegels stattfinden könne. Hierüber angestellte Versuche haben aber keine schädliche Einwirkung der Salzsäure ergeben, wenn man sie nur zur Vermeidung einer zu lebhaften Gasentwicklung hinreichend verdünnt und das Gas aus zwei Trockenröhren mit Chlorcalcium und Kalihydrat passiren läßt. Salzsäure prüft man, wie bemerkt, in der Weise auf Arsen, daß man einen Tropfen davon auf Stanniol thut und auf 50 bis 90° erwärmt, wo sich dann ein Arjengehalt an der mehr oder weniger braunen Färbung der Säure zu erkennen giebt.

Bei der Ausföhrung dieser Untersuchungen sind, um brauchbare Resultate zu erhalten, viele Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, deren ausführliche Beschreibung hier zu weit führen würde. All das hierauf bezügliche Material findet sich in der vortrefflichen Arbeit von Otto, Ausmittelung der Gifte, 6. Aufl., 1884; ferner in Sonnenschein's Classen, Handb. d. gerichtl. Chem. 2. Aufl., 1881; Hager, Pharm. Praxis 1880, Bd. 1, S. 484; Lenz, in Ztschr. f. analyt. Chem. 24, 482; Kaiser ebend. 1875, S. 250, sowie in v. Fehling's Neuem Handwörterbuch der Chemie 1872, Bd. 1, S. 741 zusammengestellt²⁾. Buchner empfiehlt zur Ausmittelung des Arjens in Vergiftungsfällen die bereits für diesen Zweck von Graham vorgeschlagene Dialyse³⁾.

2) Bei quantitativen Bestimmungen⁴⁾ wird das Arsen gewichtsanalytisch stets als Schwefelarsen abgeschieden, entweder unmittelbar durch Schwefelwasserstoff oder durch Zerlegung der Lösung des Schwefelarsens in Schwefelammonium durch verdünnte Säuren. Enthält die Lösung arjenige Säure, so findet die Abscheidung des Arjens durch Schwefelwasserstoff leicht statt; ist aber das Arsen als Arjensäure zugegen, so erfordert die Zerlegung weit längere Zeit und man muß wenigstens mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff einleiten oder die Lösung vorher mit schwefliger Säure erhitzen, z. B. dargestellt durch gelindes Erwärmen von saurem schweflig-

saurem Natrium mit dem 3- bis 4fachen Wasser und demselben Gewichte Schwefelsäure. In welcher Form aber auch das Arsen zugegen sei, so wird die Zerlegung durch Schwefelwasserstoff doch ungemein befördert, wenn man die Flüssigkeit dabei auf einer Temperatur von 70° C. erhält. Sobald man sicher ist, alles Arsen gefällt zu haben, filtrirt man ab, sammelt den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser und trocknet bei 100°. Das so abgeschiedene Schwefelarsen hat aber keine bestimmte Zusammensetzung, es kann Dreifach-Schwefelarsen im Gemenge mit mehr oder weniger freiem Schwefel gemengt sein. Man muß daher, ebenso wie es bei der Bestimmung des Antimons (S. 1134) beschrieben ist, das Schwefelarsen näher bestimmen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, entweder direct als Arsenulfid oder durch Bestimmung des Schwefelgehalts, wobei man aus der Differenz das Arsen findet, oder durch Verwandlung des Schwefelarsens in arsenfaures Ammoniummagnesium, oder in arsenfaures Uran oder Silber. Auch kann die Bestimmung maßanalytisch geschehen.

a) Bestimmung als Arsentrisulfid¹⁾. Dasselbe erfolgt beim Füllen aus stark saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff im Gemenge mit mehr oder weniger Schwefel. Der Niederschlag wird nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch eingeleitete Kohlenensäure auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder Alkohol ausgewaschen, bei 110° getrocknet und als As_2S_3 gewogen. Der anzuwendende Schwefelkohlenstoff darf beim Verdampfen keinen Rückstand geben und muß nöthigenfalls nach längerem Schütteln mit Quecksilber nochmals rectificirt werden. Der freie Schwefel kann zur Controle durch Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs ermittelt werden. Das extrahirte Schwefelarsen muß sich vollständig in kohlensaurem Ammonium oder kohlensaurem Natrium lösen. Hat sich bei Vorhandensein von Arjensäure beim Füllen mit Schwefelwasserstoff viel freier Schwefel abgeschieden, so muß man den Niederschlag möglichst vom Filter nehmen und mit warmem Schwefelkohlenstoff behandeln, wo dann die Ausziehung des Schwefels vollständig gelingt. Man kann die Schwefel extraction vereinfachen, wenn der Niederschlag mit wässrigem Ammoniak behandelt, aus dem Filtrat Schwefelarsen durch Salzsäure gefällt und dieses getrocknet nochmals mit Schwefelkohlenstoff extrahirt wird. An und für sich in Ammoniak unlöslich, geht etwas Schwefel bei Anwesenheit von Schwefelarsen in Lösung. Es ist diese Bestimmungsmethode als Arsentrisulfid genau.

b) Indirecte Bestimmung des Arjens aus dem Schwefelgehalt des Trisulfids. Von dem getrockneten mit dem Filter gewogenen Niederschlage wird so viel abgenommen, als geschehen kann, ohne das Filter zu verletzen und ohne das Schwefelarsen mit Papierfaser zu verunreinigen. Dieser Theil wird gewogen und zur Analyse verwandt. In einem geräumigen Kochfläschchen befeuchtet man das

¹⁾ Arch. Pharm. 1884, 22, 653, 681; Chem. Ztg. 1884, 1437, 1513, 1654. (Bedurts); Chem. Ztg. 1885, 904 (Baumerl).

²⁾ Reglement für chem. Controle über arjenhalt. Gegenstände in Ztschr. f. analyt. Chem. 22, 474; 23, 118. — Repert. f. analyt. Chem. 3, 321.

³⁾ Polyt. Journ. 166, 143.

⁴⁾ Ztschr. f. analyt. Chemie, 10, 41, 158.

¹⁾ Bunjen's Bestimmungsmethode des Arsentrisulfids in Ann. d. Chem. 192, 305; Ztschr. f. analyt. Chem. 18, 264; 23, 378 (Koltzhoft).

Schwefelarsen zunächst mit etwas concentrirter Salpetersäure und giebt, nachdem die erste heftige Reaction vorüber ist, tropfenweis rauchende Salpetersäure zu. Das Schwefelarsen wird dadurch unter Zersetzung der Salpetersäure und Entwicklung starker rother Dämpfe oxydirt und in Schwefelsäure und Arsensäure verwandelt. Läßt die Einwirkung der Säure nach, so erwärmt man zuerst gelinde im Wasserbade und verdampft schließlich im Wasserbade zur Trockne, indem man häufig mittelst eines kleinen Blasebalgs die Säuredämpfe verjagt. Hat man rauchende Salpetersäure angewandt, so hat dies durchaus keine Schwierigkeit, da sie schon bei 86° C. siedet und sich daher im Wasserbade vollständig verflüchtigt. War die Salpetersäure aber weniger concentrirt, so muß man anhaltend kochen, um die Zersetzung des Schwefelarsens zu erreichen; dabei geht die Drydation des Schwefels aber weit langsamer von statten, ein Theil desselben scheidet sich meistens ab und schmilzt in der kochenden Säure zu kleinen Kugeln zusammen, die nicht allein der weiteren Einwirkung der Säure hartnäckig widerstehen, sondern meistens auch geringe Mengen von Schwefelarsen einschließen und es so fest umhüllen, daß die Säure es nicht zersetzt. In diesem Falle muß man unter allen Umständen so lange kochen, bis die Schwefeltropfen rein gelb geworden sind. Auch kann die Drydation mittelst Salzsäure und chlorsauren Kalium oder auch durch Chlorgas geschehen, indem man das Schwefelarsen in Kalilauge löst und bei mäßiger Temperaturerhöhung Chlor in die stark alkalische Lösung leitet.

Ist von der Salpetersäure Alles gelöst, so verdünnt man bedeutend mit Wasser, erhitzt zum Kochen und fällt die Schwefelsäure durch Chlorbaryum als schwefelsaures Baryum. In der kochenden Flüssigkeit setzt sich dasselbe rasch ab, man giebt dann die klare Flüssigkeit auf ein kleines Filter, übergießt den Niederschlag nochmals mit Wasser, kocht damit, bringt erst dann den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn anhaltend mit kochendem Wasser aus. Nach dem Trocknen wird das schwefelsaure Baryum stark geglüht und gewogen. Enthielt die Flüssigkeit viel freie Salpetersäure, so wird leicht von dem schwefelsauren Baryum salpetersaures Baryum mit niedergerissen und dieses ist dann sehr schwer in Wasser löslich und kann durch Auswaschen zu entfernen. Beim Glühen verwandelt sich das salpetersaure Baryum in Azbaryt und vermehrt dann das Gewicht des schwefelsauren Baryums. Um sich von der Abwesenheit des Azbarysts zu überzeugen, übergießt man den geglühten Niederschlag mit siedendem Wasser und prüft mit rothem Lackmuspapier. Dieses darf seine Farbe nicht verändern; wird es blau gefärbt, so ist Azbaryt zugegen, man giebt dann Salzsäure zu, läßt das schwefelsaure Baryum damit etwas digeriren, filtrirt, wäscht aus, trocknet und glüht von Neuem, um das Gewicht des reinen schwefelsauren Baryums festzustellen. (Auch bei Gegenwart von chlorsauren Salzen, Chloralkalien, salpetersauren Alkalien zc. kann von denselben etwas in die Fällung des schwefelsauren Baryums gezogen werden, weshalb es sich empfiehlt, dasselbe nochmals mit kohlensaurem Natrium umzuschmelzen oder mit verdünnter Säure zu behandeln.) 100 schwefelsaures Baryum entsprechen 13,797 Schwefel. Nach dem Gewicht des reinen schwefelsauren Baryums

berechnet man die Menge des Schwefels, zieht diese von dem Gewicht des angewandten Schwefelarsens ab und findet als Rest die Menge des in der zur Bestimmung verwandten Probe enthaltenen Arsens. Da man auf diese Weise die Zusammensetzung der Probe kennt, so berechnet man danach den Arsengehalt des ganzen Niederschlages.

Haben sich bei der Behandlung mit Salpetersäure Schwefelkugeln abgetrennt, so filtrirt man zunächst die verdünnte Flüssigkeit durch ein kleines, bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Schwefel rein aus, trocknet dann das Filter mit dem Schwefel wieder bei 100° und wägt dasselbe. In der Flüssigkeit wird dann wie oben die Schwefelsäure gefällt und bestimmt. Bei der Berechnung addirt man die Menge des direct bestimmten Schwefels zu der im schwefelsauren Baryum enthaltenen, um die Gesamtmenge des Schwefels zu bestimmen. Die indirecte Bestimmung des Arsens giebt genaue Resultate und kann rascher zum Ziele führen, als eine Bestimmung als Schwefelarsen wegen der zeitraubenden Extraction mit Schwefelkohlenstoff. Nach (Lassen und Ludwig¹⁾ verdrängt man aus der Lösung der arsenigen Säure in Salzsäure durch einen starken Kohlenstoffstrom die Luft, fällt mit Schwefelwasserstoff, leitet wieder zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs einen Strom Kohlenstoff ein, bis ein mit essigsaurem Blei getränkter Papierstreifen von den austretenden Gasen nicht mehr geschwärzt wird (welche Operation etwa 6 Stunden dauert), läßt das Schwefelarsen sich absetzen, hebert die klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab, versetzt die zurückbleibende stark saure Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak bis zum Klarwerden, kocht mit einem Ueberschuß von völlig schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxyd, säuert die Lösung mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure durch Baryumsalz.

c) Bestimmung des Arsengehalts als arsensaures Ammoniummagnesium (Magnesiumpyroarseniat²⁾). Ein gewogener Theil des Schwefelarsens wird zunächst, wie S. 1214 beschrieben, durch wiederholte Behandlung mit Schwefelkohlenstoff so weit wie möglich von freiem Schwefel befreit und dann mit rauchender Salpetersäure vollständig oxydirt. Nach dem Verdampfen der Salpetersäure giebt man nochmals einige Tropfen rauchende Säure zu, um jede Spur von arseniger Säure in Arsensäure überzuführen, und läßt den Ueberschuß von Salpetersäure wieder verdampfen. Der Rückstand wird in kaltem Wasser gelöst, mit Ammoniak stark übersättigt, mit Magnesiummischung (110 g krystallisiertes Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium in 1300 g Wasser gelöst und 700 g Ammoniak hinzugefügt) versetzt. Es scheidet sich dabei ein weißer krystallinischer Niederschlag von arsensaurem Ammoniummagnesium, $Mg \cdot NH_4 \cdot AsO_4 + 6 H_2O$, aus, welcher nach 24- bis 48 stündigem Stehen auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt wird, indem man denselben, zur Verringerung der Menge des Waschs

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 18, 1104; Fresen. Ztschr. 1886, S. 106.

²⁾ Dingl. Journ. 224, 344 (Brauer).

wassers, mit der bereits abfiltrirten Flüssigkeit aus dem Glase spült, dann mit verdünntem Ammoniak (1 Ammoniak und 3 Wasser) so lange auswäscht, als noch mit salpetersaurem Silber bei Gegenwart von Salpetersäure ein Niederschlag entsteht, worauf man die Menge des Waschwassers mißt. Nach dem Trocknen bei 100 bis 110° (wobei aber leicht etwas Ammoniak entweicht) bleibt arsen-saures Ammoniummagnesium, $2 (\text{Mg} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{AsO}_4) + \text{H}_2\text{O}$, zurück. Wegen geringer Löslichkeit der Substanz wird wohl noch eine Correctur in der Weise vorgenommen, daß man das Volum der ursprünglichen Flüssigkeit mißt, und für jede 30 ccm 1 mg dem Gewichte des Arseniats zurechnet. Rascher verläuft die Analyse, wenn man durch vorsichtiges Glühen daraus $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ mit 52,4 As herstellt, zu welchem Zwecke der gut getrocknete Niederschlag, möglichst vollständig auf ein Uhrglas gebracht, das Filter mit einer Lösung von salpetersaurem Ammonium durchtränkt, getrocknet und verbrannt wird, worauf man nach dem Erkalten des Tiegels das Arseniat hineinthat, mit einigen Tropfen Salpetersäure durchtränkt, sehr vorsichtig über einer kleinen Gasflamme erhitzt und, wenn keine Wasserdämpfe mehr entweichen, bei aufgelegtem Deckel 10 Minuten glüht. Bei raschem Erhitzen kann ein Verlust bis zu 12 Proc. des Gewichtes vom Niederschlage durch Reduction von Arsen-säure zu arseniger Säure mittelst Ammoniaks stattfinden. Nach Levöl gestattet die Fällung durch Magnesia-salz die Auffindung von $\frac{1}{56000}$ Arsen. Die Bestimmung des Arsens als arsen-saures Ammonium-magnesium giebt bei sorgfältiger Ausführung, sowie bei nicht zu verdünnten Lösungen ein ganz befriedigendes Resultat. Zur Ueberführung von Schwefelarsen in Arsen-säure wendet man besser rauchende Salpetersäure als chlor-saures Kalium und Salzsäure an, weil sich meist etwas Arsen als Trichlorid verflüchtigt. Auch kann die Drydation durch Bromwasser oder Wasserstoff-superoxyd¹⁾ in ammoniakalischer Lösung geschehen.

d) Als arsen-saures Uran, $(\text{UO}_2)_2\text{As}_2\text{O}_7$. Man fügt zu der Arsen-säurelösung, welche z. B. durch Behandlung von Schwefelarsen mit Drydationsmitteln entstanden ist, Ammoniak, macht mit Essig-säure stark sauer, fällt mit essig-saurem Uran, kocht den Niederschlag von arsen-saurem Uran-Ammonium $(\text{UO}_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{AsO}_4)$ wiederholt mit Wasser, decantirt, filtrirt, bis Eisen-kaliumcyanür keine Uran-reaction mehr zeigt, trocknet das Filter, verbrennt dasselbe nach davon genommenem Niederschlage und glüht letzteren bei ganz allmählig steigender Temperatur vorsichtig. Glüht man zu rasch, so wird durch das entweichende Ammoniak Arsen-säure reducirt.

e) Als arsen-saures Silber²⁾. Zur Bestimmung eines Arsengehaltes in arsenhaltigen rohen und gerösteten Erzen schmilzt man dieselben nach der Methode von Reich-Richter mit der 10fachen Menge eines Gemenges aus Soda und Salpeter 5 Minuten lang zusammen und bedeckt dabei die Masse noch stark mit diesen

Zuschlägen, damit sich kein Schwefelarsen verflüchtigt, laugt die Schmelze mit Wasser aus, neutralisirt mit Salpetersäure, verdünnt stark, wenn Schwefel-säure vorhanden, fügt überschüssiges salpetersaures Silber und so viel Ammoniak hinzu, daß der Niederschlag wieder verschwindet, dampft ohne zu kochen den Ueberschuß des Ammoniaks bis zum Verschwinden des Geruches ab, filtrirt das ausgefallene arsen-saure Silber, Ag_3AsO_3 , ab, wäscht aus, trocknet, siedet mit Kornblei an und berechnet aus dem Silbergehalt den Arsengehalt. Es entsprechen 3 At. Silber 1 At. Arsen und 100 Silber 23,15 Arsen oder 35,5 Arsen-säure. Man kann auch das arsen-saure Silber als solches im getrockneten Zustande wägen und daraus den Arsengehalt berechnen. Pearce löst die mit Salpeter und Soda erhaltene Schmelze in Wasser, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, erhitzt zum Sieden, neutralisirt nach der Abkühlung mit Ammoniak, filtrirt etwa ausgeschiedene Thonerde ab und versetzt die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber, worauf das gefällte arsen-saure Silber entweder mit Blei abgetrieben oder in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Silber mit Rhodanammonium titrirt wird. Mc. Cay versetzt die arsen-säurehaltige neutrale Lösung mit salpetersaurem Silber in geringem Ueberschuß, läßt die heiße Lösung erkalten, versetzt unter Umrühren mit Ammoniak, bis keine Trübung mehr erfolgt, filtrirt und titrirt im Filtrate den Ueberschuß des salpetersauren Silbers, wo sich dann die Menge der Arsen-säure aus der des durch dieselbe gefällten Silbers ergibt. Bei diesen Untersuchungen ist zu berücksichtigen, daß Phosphor und Molybdän sich ähnlich wie Arsen verhalten, während Antimon als unlösliches antimon-saures Natrium beim Lösen der Schmelze zurückbleibt. — Auf den Freiburger Hütten werden zur möglichst vollständigen Aufschließung 0,5 g feingepulvertes Erz in einem mit Uhrglas bedeckten Porzellantiegel mit concentrirter Salpetersäure mäßig erwärmt, bis etwa ausgeschiedener Schwefel rein gelb ist, das Uhrglas abgospült, die freie Säure auf dem Sandbade so weit weggeraucht, daß der Rückstand noch flüssig bleibt, 4 g chlor-freies kohlen-saures Natrium hinzugefügt, völlig eingetrocknet, noch 4 g chlor-freier Salpeter nach-gesetzt, die Masse bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, dieses etwa 10 Minuten unterhalten, der Tiegel in eine Schale mit heißem Wasser gebracht, filtrirt, das Arsen-säure enthaltende Filtrat mit etwas Salpetersäure angesäuert, zur Austreibung der Kohlen-säure etwa 2 Stunden im heißen Sandbade stehen gelassen, dann Silberlösung (10 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g Silber enthält) zugefetzt, sorgfältig mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, der roth-branne Silber-niederschlag abfiltrirt, getrocknet, auf Glanzpapier geschüttet, das Filter verbrannt, die Masse mit etwa 50 g Kornblei ange-sotten und der erfolgende Bleikönig abgetrieben.

f) Eine maß-analytische Bestimmung¹⁾ des Arsens beruht nach Fr. Mohr darauf, daß man arsenige Säure durch Jod in Arsen-säure überführt (2NaAsO_2

¹⁾ Polyt. Journ. 136, 353 (Streng); Ann. d. Chem. 117, 195 (Voedeker); Ztschr. f. analyt. Chem. 10, 158 (Waik); 16, 16 (Brügelmann); 19, 203 (Millot); 23, 5. 379; 25, 5. 411 (Mayer); Chem. Ztg. 1886, Nr. 12 (Goltz); Polyt. Journ. 262, 551 (Zolty).

²⁾ Pharm. Ztg. 1885, S. 786; Chem. Ztg. 1885, Nr. 90.
¹⁾ Plattner-Richter's Gährungsprobierricht, 1878, S. 651; Polyt. Journ. 249, 529; 250; 475. (Pearce); Jahresber. d. chem. Technol. 1883, S. 449 (Mc. Cay).

+ 2 J₂ + H₂O + 3 Na₂CO₃ = 2 Na₂HAsO₄ + 4 NaJ + 3 CO₂). Man fügt eine Lösung, welche in 500 ccm 2,5 g Jod und 4 g Jodkalium, also in 1 ccm 0,005 g Jod enthält, zu einer Flüssigkeit, welche arsenigsaures Natrium, doppeltkohlenstoffsaures Natrium und etwas Stärkekleister enthält. Sobald eine blaue Färbung eintritt, ist durch Uebergang des arsenigsauren Natriums in arsenisaures die Reaction beendet und es entspricht 1 Atom Jod $\frac{1}{2}$ Atom Arsen, oder 127 g Jod 37,5 g Arsen¹⁾. Die Drydation der arsenigen Säure kann auch nach Kessler durch titrirte Lösung von saurem chromsaurem Kalium geschehen und der Ueberschuß an letzterem mittelst einer auf das Chromat gestellten Eisenvitriollösung zurücktitriert werden. Dieses Verfahren erhält für die Technik dadurch größere Wichtigkeit, weil es anwendbar ist, wenn man, wie häufig, Schwefelarsen erhalten hat. Dieses braucht nach Waiß nur durch Behandlung mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in arsenige Säure übergeführt zu werden. — Waiß erhielt genaue Resultate, wenn arsenige Säure in einer sauren Lösung durch einen Ueberschuß von übermangansaurem Kalium oxydirt, durch Eisenoxydullösung im Ueberschusse wieder entfärbt und dieser Ueberschuß mittelst einer auf das Eisenoxydul gestellten Permanganatlösung entfernt wurde. — Nach Brügelmann löst man 20 g reines Uranoxyd in wenig Salpetersäure, verdünnt auf 1000 ccm, bestimmt den Titer der Lösung mit einer abgewogenen Menge arseniger Säure, welche durch Erhitzen mit starker Salpetersäure in Arsenisäure übergeführt ist, setzt tropfenweise Natronhydrat oder Ammoniak hinzu bis eben zur deutlichen alkalischen Reaction, dann Essigsäure zur stark sauren Reaction und fügt Uranlösung zur kalten Flüssigkeit, bis der größte Theil der Arsenisäure als arsenisaures Uran-Ammonium (UrO₂ · NH₄ · AsO₄) ausgefällt ist, erhitzt einige Minuten zum Kochen und setzt so viel Uranlösung zu, bis eine Lupfprobe mit Ferrocyankaliumlösung deutlich braune Färbung anzeigt. Die Hauptprobe wird in gleicher Weise behandelt. — Holthof empfiehlt zur Arsenbestimmung in löslichen Salzen, in den gefärbten Arsenlösungen, Gemischen von arseniger und Arsenisäure die Mohr-Holthof'sche Methode, für Speisen, Leichen, Mineralien das Reich-Richter'sche Verfahren.

Trennung des Arsens von anderen Körpern.

a) Von den Alkalien. Indirect wie beim Antimon, indem man mit Salmiak mengt und glüht, wobei Chlorarsen verflüchtigt wird und Chloralkalien zurückbleiben. Als arsenisaures Ammoniummagnesium: arsenigsaure Salze werden mit Salpetersäure stark angesäuert und damit im Wasserbade zur Trockne verdampft, um alle arsenige Säure in Arsenisäure überzuführen. Die Lösung wird mit schwefelsaurem Magnesium, Salmiak und Ammoniak, wie oben beschrieben ist, behandelt.

b) Von Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd. Die Dryde werden, nachdem man bei arsenigsauren

Salzen mit Salpetersäure zur Trockne verdampft hat, durch Zusatz von Schwefelsäure als schwefelsaure Salze gefällt, die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum Weingeist vermischt, worin die schwefelsauren Salze ganz unlöslich sind (beim Baryt ist dies nicht erforderlich, weil sein schwefelsaures Salz auch in Wasser ganz unlöslich ist), filtrirt, aus dem Filtrat der Weingeist durch Verdampfen entfernt und dann die Arsenisäure als arsenisaures Ammoniummagnesium gefällt.

c) Von Magnesia, Thonerde, Chromoxyd, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink. Die saure Lösung wird bis 70° erwärmt und anhaltend Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, bis alles Schwefelarsen gefällt ist. Hätte man Metalllegirungen, welche beim Lösen in Salzsäure Wasserstoff entwickeln, so würde man durch Bildung von Arsenwasserstoff Verlust erleiden; man löst dann die feingepulverte Verbindung in concentrirter Salpetersäure. Zweckmäßiger ist es noch, die feingepulverte Verbindung mit kohlenstoffsaurem Natrium und Salpeter zu mengen und anhaltend zu schmelzen. Die Metalle werden dann als Dryde abgetrieben und die Schmelze enthält arsenisaures Natrium. Dieses wird in Wasser gelöst, der unlösliche Rückstand ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und die Arsenisäure als arsenisaures Ammoniummagnesium bestimmt.

d) Von den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, aber in Schwefelammonium unlöslich sind. Die warme Flüssigkeit wird anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt, darauf mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium in der Wärme digerirt, oder man fügt gleich zu der ammoniakalisch gemachten Lösung eine hinreichende Menge von Schwefelammonium. Arsen löst sich darin, die Flüssigkeit wird nach einigen Stunden abfiltrirt, der Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen und das Filtrat mit Essigsäure übersättigt, wobei Schwefelarsen, gewöhnlich mit viel freiem Schwefel gemengt, gefällt wird.

Oder, nach Rose, mengt man die Verbindung oder feingepulverte Legirung mit ungefähr 3 Th. wasserfreiem kohlenstoffsaurem Natrium und 3 Th. Schwefel und schmilzt im Porzellantiegel. Die Metalle werden als Schwefelmetalle unlöslich abgetrieben, das Arsen verwandelt sich in lösliches Natriumsulfarseniat. Dieses löst man in Wasser, filtrirt von den Schwefelmetallen ab, wäscht aus und fällt im Filtrat durch Uebersättigung mit Essigsäure Schwefelarsen neben freiem Schwefel.

Nach Schneider, Fyfe und Fischer¹⁾ läßt sich Arsen aus jeder Drydationsstufe mit Salzsäure und Eisenchlorür rasch und vollständig abdestilliren, während sämtliche Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in der eisenhaltigen Lösung zurückbleiben.

Kupfer²⁾ läßt sich auf keine dieser Weisen scharf vom Arsen trennen, sobald neben wenig Arsen viel Kupfer vorhanden ist, da das Schwefelkupfer dann stets Arsen zurückhält. Man löst in diesem Falle in mög-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, S. 266, 308.

¹⁾ Kruse fand in Folge eines Gehaltes von schwefligsaurem Calcium in arseniger Säure, welche durch Rösten von Arsenies erhalten war, zu viel Sodverbrauch.

²⁾ Nachweisung von Arsen in Kupfer in Pharm. Centralhalle 1886, 7, 439; Polyt. Journ. 262, 282; in Eisen-erzen in Chem. Btg. Repert. 1887, S. 171.

licht wenig Salpetersäure und fügt Oxalsäure zu, wodurch der größte Theil des Kupfers als oxalsaures Kupferoxyd gefällt wird. Im Filtrate ist neben wenig Kupfer alles Arsen enthalten und diese können dann durch Schwefelammonium getrennt werden. — Zur Bestimmung geringer Arsenmengen im Handelskupfer¹⁾ wird nach Sexton der Lösung in Salpetersäure etwas salpetersaures Eisen (doppelt so viel Eisen, als Arsen vorhanden) hinzugefügt, Natron bis zur Neutralisation zugesetzt, essigsaures Natrium im Ueberschuß zugegeben, zum Sieden erhitzt, der Niederschlag rasch filtrirt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, das gefällte Schwefeleisen abfiltrirt, das Filtrat angeäuert, das dabei gefällte Schwefelarsen (auch Schwefelantimon) mit rauchender Salpetersäure und Salzsäure gelöst, das Arsen als arsenisaures Ammonium-Magnesium (und im Filtrat das Antimon) bestimmt. Beim Zusatz von essigsaurem Natrium geht die bläuliche Farbe der genügend neutralisirten Lösung in eine dunkelgrüne über. Das Becherglas ist vom Feuer zu nehmen, sobald das Sieden beginnt, weil sonst basisch essigsaures Kupfer mit niederschlägt, welches veranlaßt, daß mit dem kupferhaltigen Schwefeleisen Arsen niedergelassen wird. — Pattinson löst je nach dem Arsengehalte 100 bis 400 g Kupfer in Salpetersäure, fügt zur abgekühlten Lösung Natriumcarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, setzt dann unter Umrühren eine sehr verdünnte Lösung von Natronlauge, etwa die doppelte Menge des muthmaßlichen Arsengehaltes Natron enthaltend, hinzu, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht aus, löst in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und fällt arsenisaures Ammonium-Magnesium. Bei einem größeren Eisengehalt des Kupfers löst man den mit Natron erhaltenen KupfERNIEDERSCHLAG in Salzsäure, versetzt mit Ammoniak und Schwefelammonium, läßt etwa eine Stunde bei fast 100° C. stehen, filtrirt die Schwefelmetalle ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, oxydirt das ausgeschiedene Schwefelarsen mit rauchender Salpetersäure und fällt mit Magnesiummischung.

e) Von den Metallen, welche als Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind²⁾ (Zinn, Antimon, Gold, Platin). Man schmilzt, wie oben beschrieben ist, mit kohlensaurem Natrium und Schwefel, fällt aus der Flüssigkeit, welche alle Schwefelmetalle gelöst enthält, diese durch Essigsäure und trennt Arsen von Antimon und Zinn, wie bei Antimon S. 1142 beschrieben ist. Enthält der Niederschlag Schwefelgold³⁾ beschriebenes, so löst man in Königswasser, verdampft den Ueberschuß desselben und kocht, wenn Gold zugegen ist, mit Oxalsäure, wodurch alles Gold als Metall gefällt wird; ist Platin zugegen, so vermischt man die Lösung in Königswasser nach dem Verdampfen der freien Säure mit Salmiaklösung, setzt Weingeist zu,

filtrirt von dem ausgeschiedenen Ammonium-Platinchlorid und bestimmt in beiden Fällen das Arsen als arsenisaures Ammoniummagnesium. Ueber Trennung des Arsens von Antimon und Zinn s. S. 1146 und Lesser, Trennungsmethode des Arsens, Antimons und Zinns, Berlin 1886.

f) Arsenige Säure neben Arsensäure. In einem Theil der Verbindung wird der Gesamtgehalt an Arsen bestimmt, indem man die arsenige Säure durch Salzsäure und chloresaures Kalium in Arsensäure überführt und die ganze Menge derselben als arsenisaures Ammonium-Magnesium abscheidet. In einem anderen Theile bestimmt man die arsenige Säure mit Goldchlorid (S. 1173), wobei eine der Menge der arsenigen Säure entsprechende Quantität metallisches Gold ausgeschieden wird. Nach dem Golde berechnet man dann die Menge des als arsenige Säure vorhanden gewesenen Arsens, zieht dieses von der Gesamtmenge des Arsens ab und berechnet den Rest auf Arsensäure. — Oder man versetzt zur Bestimmung der arsenigen Säure die Flüssigkeit mit Goldchlorid, filtrirt das ausgeschiedene Gold ab, leitet ins Filtrat schweflige Säure, welche das überschüssige Gold reducirt, filtrirt wieder und scheidet dann aus dem Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs Schwefelarsen ab, dessen Arsengehalt auf Arsensäure zu berechnen ist. Nach Meyer¹⁾ scheidet nur arsenige Säure aus einer kochenden ammoniakalischen Silberlösung metallisches Silber ab. ($As_2O_3 + 2AgO = As_2O_5 + 2Ag$). Auch läßt sich nach Ermittlung des Gesammtarsengehaltes die arsenige Säure maßanalytisch bestimmen. Ein Arsengehalt des Glases²⁾ kann eine Fehlerquelle bei Bestimmung des Arsens abgeben.

Analyse von Erzen, Hütten- und Kunstproducten³⁾. Arsenkies und Arsenikalkies. Man zerlegt das feinzerriebene Mineral mit Königswasser, fällt Schwefelsäure durch Chlorbaryum, nimmt die überschüssige Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure weg, dampft zur Entfernung freier Salpetersäure ab, leitet schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit farblos geworden und nach längerem Stehen noch nach schwefliger Säure riecht, entfernt diese durch Erwärmen, leitet Schwefelwasserstoff ein, oxydirt das Schwefelarsen durch rauchende Salpetersäure und bestimmt die gebildete Arsensäure als Magnesiumsalz. Die Flüssigkeit vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird auf ein kleines Volum abgedampft, mit Salpetersäure oxydirt und durch Ammoniak das Eisen gefällt. Im Filtrat davon können noch alkalische Erden sein. — Oder bei Anwesenheit von Kobalt, Nickel und Antimon löst man einen Theil feinzerriebenen Erzes in Salzsäure unter Zusatz von chloresaurem Kalium, filtrirt und fällt die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Ein anderer Theil Erz wird auf gleiche Weise in Lösung gebracht, freies Chlor durch Abdampfen verjagt, die Lösung mit saurem schwefligsaurem Natrium bis zum Geruch nach schwefliger Säure, behufs Reduction von Arsensäure, versetzt, dann die überschüssige

¹⁾ Chem. News 45, 255 (Sexton); ebend. 45, 167 (Pattinson); Preuß. Ztschr. 1873, S. 221 (Hampe); Ztschr. f. analyt. Chem. 21, S. 229 (Fresenius); Berg- und Hüttenm. Ztg. 1884, S. 37; 1886, S. 414 (Stahl).

²⁾ Trennung von Zinn und Wolfram in Ztschr. f. analyt. Chem. 21, S. 114; Polyt. Journ. 259, 282; durch Electrolyse von Antimon in Ztschr. f. analyt. Chem. 26, S. 82.

³⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 25, S. 200; Chem. Ztg. Repert. 1887, S. 4.

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 21, S. 268.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 22, S. 397.

³⁾ Kammelsberg, quant. chem. Analyse, Berlin 1886, S. 89, 92, 99, 101, 116.