Sauerstoffverbindungen des Arsens.

351. Man kennt Arsenigsäureanhydrid $\mathrm{As_4O_6}$ und Arsensäureanhydrid $\mathrm{As_2O_5}$; diesem entsprechen Ortho-, Pyro- und Meta-Arsensäuren, die vollständig den Phosphorsäuren analog sind. Arsenige Säure ist nur in Lösung bekannt.

Arsenigsäureanhydrid As₄O₆.

Molekulargewicht 393,36.

352. Man erhält es durch Rösten von arsenhaltigen Erzen oder Sulfoarsenverbindungen:

$$\begin{array}{c} 4 \; \mathrm{Ni} \, \mathrm{As} + 5 \; \mathrm{O_2} = 4 \; \mathrm{Ni} \, \mathrm{O} + \mathrm{As_4} \mathrm{O_6} \\ 4 \; \mathrm{Fe} \, \mathrm{As} \, \mathrm{S} + 10 \; \mathrm{O_2} = 2 \; \mathrm{Fe_2} \mathrm{O_3} + \mathrm{As_4} \mathrm{O_6} + 4 \; \mathrm{SO_2} \end{array}$$

Das Arsenigsäureanhydrid ist flüchtig und wird in langen, gemauerten Kanälen kondensiert. So erhält man ein weißes, sehr dichtes Pulver, unter dem Namen weißer Arsenik bekannt, auch wohl ganz kurz als Arsenik oder Rattengift bezeichnet. Man reinigt es durch Sublimation. Wenn es sich plötzlich niederschlägt, so erhält man es in Form oktaedrischer Kristalle; geht die Abkühlung langsam vor sich, so bilden sich amorphe, glasartige, durchscheinende Krusten. Man kennt auch eine kristallinische, rhombische Modifikation, die bei einer Temperatur oberhalb 200° beständig ist, während die oktaedrische Form den Gleichgewichtszustand bei gewöhnlicher Temperatur darstellt. Die glasige Modifikation ist nicht so beständig wie die kristallinische und geht in diese allmählich über. Sie verliert damit ihre Durchsichtigkeit und wird porzellanartig. In dieser Form findet man Arsenigsäureanhydrid im Handel. Die Umwandlung findet unter Wärmeentwickelung statt.

353. Mit nur seltenen Ausnahmen beobachtet man, daß, wenn ein Körper kristallinisch und amorph vorkommen kann, der letzte Zustand eine unbeständige Modifikation darstellt und mehr oder weniger rasch in den kristallinischen Zustand übergeht. Da diese Umwandlung eine Umlagerung der Moleküle erfordert und da diese in einem festen, amorphen Körper sehr wenig beweglich sind, so kann die amorphe Modifikation sehr lange Zeit gebrauchen, ehe sie sich in den kristallinischen Zustand umlagert. So scheint sie bisweilen vollständig stabil zu sein, während sie in Wirklichkeit doch nur ein System im falschen Gleichgewicht darstellt (vgl. 90 und auch später unter Glas). Das Arsenigsäure-Anhydrid geht an der Luft in einigen Monaten in den kristallinischen Zustand über, wobei der Wasserdampf der Luft als positiver Katalysator wirkt. An trockener Luft bleibt die glasige Modifikation jahrelang unverändert. Gewisse amorphe Zustände können jahrhundertelang unverändert bleiben.

Die kristallinische Form ist in Wasser viel weniger löslich als die glasige; diese braucht 25 Teile Wasser zur Lösung, jene 80. Dies ist gleichfalls eine allgemein gültige Tatsache, daß die Löslichkeit verschiedener Modifikationen eines polymorphen Körpers um so geringer

ist, je beständiger die Modifikation.

Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen. Nach seiner Dampfdichte hat es die Formel ${\rm As_4O_6}$. Gegen 1600° dissoziiert das Molekül sich in ${\rm As_2O_3}$.

354. Während das Oxyd P_4O_6 nicht das Anhydrid der phosphorigen Säure ist, löst As_4O_6 sich in Wasser auf und gibt eine Lösung, die sich wie arsenige Säure H_3AsO_3 verhält. Die Säure konnte nicht isoliert werden und ist nur in sehr verdünnter Lösung bekannt. (Um sich vollständig in H_3AsO_3 zu verwandeln, müßten 3500 g Arsenigsäureanhydrid sich in ungefähr einem Liter Wasser auflösen.)

Arsenige Säure ist eine sehr schwache dreibasische Säure, die Salze der Form $\mathrm{M_3As\,O_3}$ und saure Salze bildet. Die neutralen Salze sind sämtlich mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. Außerdem gibt

es auch Metaarsenite des Typus MAsO₂.

Arsenite und arsenige Säure sind reduzierende Körper. Sie binden ein Atom Sauerstoff durch Übergang in Arseniate.

$$M_3AsO_3 + O = M_3AsO_4$$

Dieses Reduktionsvermögen benutzt man zur Bestimmung der Bleichsalze.

Arsenigsäureanhydrid und seine Salze sind außerordentlich giftig; gewisse grüne Farbstoffe (Scheeles Grün, Schweinfurter Grün), die Arsenite des Kupfers, dürfen deswegen keinesfalls zum Färben von Geweben und Tapeten benutzt werden.

Arsensäure H₃ As O₄.

355. Diese Säure, die durch Oxydation von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure hergestellt wird, ist $\rm H_3PO_4$ vollkommen analog. Ebenso wie diese kann sie Pyro- und Metaarsensäure liefern, aber diese lösen sich in Wasser unter unmittelbarer Rückbildung von $\rm H_3AsO_4$ auf. Metaarsensäure $\rm HAsO_3$ ist weniger beständig als $\rm HPO_3$.

Bei Rotglut zerfällt sie in Wasser und Arsensäureanhydrid As₂O₅. Dieses schmilzt bei Rotglut und zerfällt bei noch höherer Temperatur in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff. Wasser verwandelt

es schnell in Arsensäure.

Arsensäure ist ein oxydierender Körper, der leicht ein Sauerstoffatom abgibt; er wird infolge dieser Eigenschaft zur Darstellung von Fuchsin verwendet. Die Arseniate sind den Phosphaten gleich. Ammonium-Magnesiumarseniat ist wie das Phosphat unlöslich; ebenso besteht ein unlösliches arsenimolybdänsaures Ammonium. Das in Säuren lösliche Silberarseniat ${\rm Ag_3AsO_4}$ ist rot, dagegen ${\rm Ag_3PO_4}$ gelb.

Schwefelverbindungen des Arsens.

356. Man kennt drei Schwefelverbindungen des Arsens As_2S_2 , As_2S_3 und As_2S_5 . Das erste ist das Realgar, ein roter Körper, der in der Natur vorkommt und kein besonderes Interesse darbietet.

 ${\rm As_2S_3}$ ist ein gelbes Mineral Auripigment (Arsentrisulfid). Man kann es künstlich in Form eines gelben Niederschlages erhalten durch