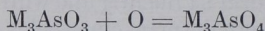


Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen. Nach seiner Dampfdichte hat es die Formel  $As_4O_6$ . Gegen  $1600^\circ$  dissoziiert das Molekül sich in  $As_2O_3$ .

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  $M_3AsO_3$  und saure Salze bildet. Die neutralen Salze sind sämtlich mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. Außerdem gibt es auch Metaarsenite des Typus  $MAsO_2$ .

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



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 $H_3AsO_4$ .

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

Bei Rotglut zerfällt sie in Wasser und Arsensäureanhydrid  $As_2O_5$ . Dieses schmilzt bei Rotglut und zerfällt bei noch höherer Temperatur in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff. Wasser verwandelt es schnell in Arsensäure.

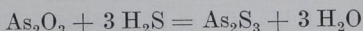
Arsensäure ist ein oxydierender Körper, der leicht ein Sauerstoffatom abgibt; er wird infolge dieser Eigenschaft zur Darstellung von Fuchsin verwendet. Die Arseniate sind den Phosphaten gleich. Ammonium-Magnesiumarseniat ist wie das Phosphat unlöslich; ebenso besteht ein unlösliches arsenimolybdänsaures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

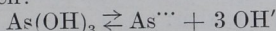
$As_2S_3$  ist ein gelbes Mineral Auripigment (Arsentrisulfid), Man kann es künstlich in Form eines gelben Niederschlages erhalten durch

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsenigsäureanhydrid in saurer Lösung:

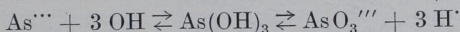


In Wasser und Säure ist es unlöslich (mit Ausnahme von  $\text{HNO}_3$ , das es oxydiert und in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  verwandelt), aber löslich in Basen und Schwefelalkalien.

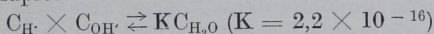
357. Die Bildung von Schwefelarsen aus gelöstem Arsenigsäureanhydrid d. h. arseniger Säure erklärt sich nur durch die Gegenwart von  $\text{As}'''$ -Ionen in der Lösung, also muß die arsenige Säure sich nach der Gleichung ionisieren:



und sich wie eine Base verhalten. Da sie sich aber auch wie eine Säure ionisiert, so stellt ihre Lösung einen Gleichgewichtszustand dar zwischen diesen beiden Ionisationsarten und den Molekülen  $\text{As}(\text{OH})_3$ :



Die Konzentration der Ionen  $\text{H}'$  und  $\text{OH}'$  ist an die Gleichgewichtsbedingung geknüpft:



also sehr geringfügig. Läßt man aber dieses im Gleichgewicht befindliche System derart reagieren, daß eines der Ionen verschwindet, so ist das Gleichgewicht gestört, und die Lösung wird sich so verhalten, wie wenn sie nur nach einem Typus ionisiert wäre.

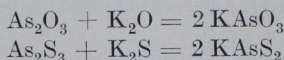
Behandelt man mit  $\text{H}_2\text{S}$ , führt also  $\text{S}''$ -Ionen zu, so geht das Ion  $\text{As}'''$  in  $\text{As}_2\text{S}_3$  über, dessen Löslichkeitsprodukt klein genug ist, um überschritten zu werden, mag auch die Zahl der  $\text{As}'''$ -Ionen minimal sein. Daher werden sich neue Moleküle  $\text{As}(\text{OH})_3$  ionisieren nach dem basischen Typus; ihr teilweises Verschwinden wird die Störung des Gleichgewichts  $\text{AsO}_3''' + 3 \text{H}' \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH})_3$  verursachen; die Ionen  $\text{AsO}_3'''$  und  $\text{H}'$  werden sich also verbinden.

Werden in dem Maße, wie die Störung des Gleichgewichtes die Bildung von  $\text{As}'''$ -Ionen verursacht, diese als Schwefelverbindung abgeschieden, so wird sich das System im Sinne ihrer Bildung umformen, bis alle Moleküle  $\text{AsO}_3\text{H}_3$ , die Ionen  $\text{AsO}_3'''$  und  $\text{H}'$  verschwunden sind und die Lösung sich nur wie eine Base verhalten wird. Fügt man im Gegenteil  $\text{OH}'$ -Ionen (eine Base) zur Lösung, so werden die  $\text{H}'$ -Ionen verschwinden; das Gleichgewicht wird sich nach der Richtung der Bildung dieser Ionen hin verschieben, und wenn die Konzentration des zugefügten  $\text{OH}'$ -Ionen genügt, so wird sich  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ausschließlich wie eine Säure verhalten.

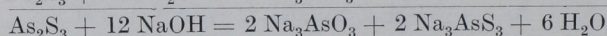
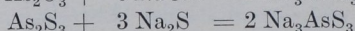
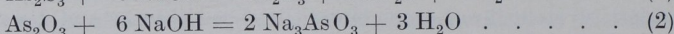
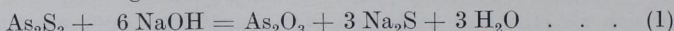
Die Zahl der Hydroxyde, die fähig sind, sich nach zwei verschiedenen Typen zu ionisieren, je nach den ihnen gegebenen Bedingungen die Rolle einer Base oder Säure zu spielen, ist ziemlich groß, und noch manche Beispiele dieser Art sind zu erwähnen.

358. Das Schwefelarsen ist ein Sulfoanhydrid. Schwefel, das Analog des Sauerstoffs, kann ihn in Säuren und Anhydriden ersetzen; man kennt Sulfosäuren und Sulfoanhydride, die den Sauerstoffsäuren und ihren Anhydriden entsprechen. Ebenso wie Metalloxyde und

-hydroxyde Säuren und Anhydride in Salze verwandeln, woher der Name Base, ebenso wirken Schwefelalkalien auf Sulfosäuren und Sulfoanhydride unter Bildung von Sulfosalzen. Die beiden folgenden Gleichungen zeigen die Übereinstimmung der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen:

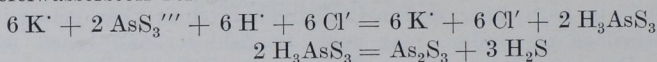


Die Alkalisalze der Arsensulfosäure sind in Wasser löslich; also vermag eine Lösung von Schwefelnatrium Schwefelarsen aufzulösen. Die Einwirkung der Metallhydroxyde ist komplizierter, sie geht nach den folgenden Gleichungen vor sich:



Die Einwirkung der Oxybasen auf ein Sulfoanhydrid verwandelt es in ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Oxy- und Sulfosalzen. Fügt man eine Säure zur Lösung des löslichen Sulfarsenites, so fällt Schwefelarsen aus.

Die Sulfosäuren sind im allgemeinen schwache unbeständige Säuren. Bringt man ihr negatives Ion mit H'-Ionen zusammen, so bildet sich vorübergehend die Sulfosäure, die aber sofort in Sulfoanhydrid und Schwefelwasserstoff zerfällt:



Die Löslichkeit der Sulfoanhydride in Schwefelalkalien wird bei der Analyse zur Trennung der Schwefelverbindungen der Metalle von den Schwefelverbindungen der Metalloide (As, Sb, Sn), die gleichfalls durch H<sub>2</sub>S gefällt werden, benutzt. Diese kann man aus ihren Lösungen durch Zusatz von Salzsäure abscheiden.

Arsenpentasulfid As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> entsteht durch Einwirkung von H<sub>2</sub>S auf H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>. Es ist ein gelber, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sehr ähnlicher Niederschlag, der leicht in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + S<sub>2</sub> zerfällt.

## Kolloide.

**359.** Läßt man Schwefelwasserstoff auf ein nur Arsenigsäureanhydrid enthaltende Lösung einwirken, so scheidet sich kein Arsentrisulfid aus, aber die Lösung färbt sich gelb. Zusatz einer Säure oder eines Elektrolyten (z. B. NaCl) verursacht die sofortige Bildung von gelben Flocken von Schwefelarsen. Sammelt man dieses nach einiger Zeit auf dem Filter und versucht man, es nach dem Auswaschen wieder in Wasser aufzulösen, so gelingt dies nicht mehr, während der frische Niederschlag sich teilweise auflöst.

Es scheinen also zwei Modifikationen des Schwefelarsens vorzukommen: eine in Wasser löslich, die andere unlöslich. Die lösliche Form wird aus einer wässrigen Lösung in Anwesenheit von Elektrolyten aus-