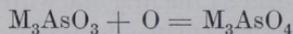


Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen. Nach seiner Dampfdichte hat es die Formel As_4O_6 . Gegen 1600° dissoziiert das Molekül sich in As_2O_3 .

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.

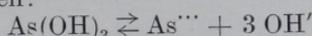
As_2S_3 ist ein gelbes Mineral Auripigment (Arsentrisulfid), Man kann es künstlich in Form eines gelben Niederschlages erhalten durch

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsenigsäureanhydrid in saurer Lösung:

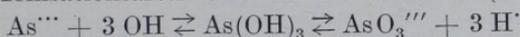


In Wasser und Säure ist es unlöslich (mit Ausnahme von HNO_3 , das es oxydiert und in H_3AsO_4 verwandelt), aber löslich in Basen und Schwefelalkalien.

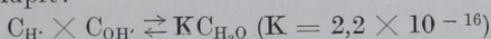
357. Die Bildung von Schwefelarsen aus gelöstem Arsenigsäureanhydrid d. h. arseniger Säure erklärt sich nur durch die Gegenwart von As''' -Ionen in der Lösung, also muß die arsenige Säure sich nach der Gleichung ionisieren:



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 H' und 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.

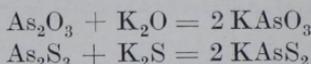
Behandelt man mit H_2S , führt also S'' -Ionen zu, so geht das Ion As''' in As_2S_3 über, dessen Löslichkeitsprodukt klein genug ist, um überschritten zu werden, mag auch die Zahl der As''' -Ionen minimal sein. Daher werden sich neue Moleküle $\text{As}(\text{OH})_3$ ionisieren nach dem basischen Typus; ihr teilweises Verschwinden wird die Störung des Gleichgewichts $\text{AsO}_3''' + 3 \text{H}' \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH})_3$ verursachen; die Ionen AsO_3''' und H' werden sich also verbinden.

Werden in dem Maße, wie die Störung des Gleichgewichtes die Bildung von As''' -Ionen verursacht, diese als Schwefelverbindung abgeschieden, so wird sich das System im Sinne ihrer Bildung umformen, bis alle Moleküle AsO_3H_3 , die Ionen AsO_3''' und H' verschwunden sind und die Lösung sich nur wie eine Base verhalten wird. Fügt man im Gegenteil OH' -Ionen (eine Base) zur Lösung, so werden die H' -Ionen verschwinden; das Gleichgewicht wird sich nach der Richtung der Bildung dieser Ionen hin verschieben, und wenn die Konzentration des zugefügten OH' -Ionen genügt, so wird sich H_3AsO_3 ausschließlich wie eine Säure verhalten.

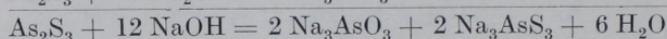
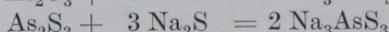
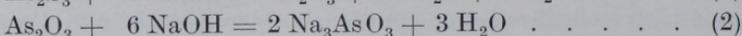
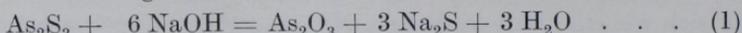
Die Zahl der Hydroxyde, die fähig sind, sich nach zwei verschiedenen Typen zu ionisieren, je nach den ihnen gegebenen Bedingungen die Rolle einer Base oder Säure zu spielen, ist ziemlich groß, und noch manche Beispiele dieser Art sind zu erwähnen.

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:

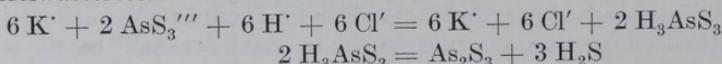


Die Alkalisalze der Arsensulfosäure sind in Wasser löslich; also vermag eine Lösung von Schwefelnatrium Schwefelarsen aufzulösen. Die Einwirkung der Metallhydroxyde ist komplizierter, sie geht nach den folgenden Gleichungen vor sich:



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 H₂S gefällt werden, benutzt. Diese kann man aus ihren Lösungen durch Zusatz von Salzsäure abscheiden.

Arsenpentasulfid As₂S₅ entsteht durch Einwirkung von H₂S auf H₃AsO₄. Es ist ein gelber, As₂S₃ sehr ähnlicher Niederschlag, der leicht in As₂S₃ + S₂ 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-