sind diejenigen, welche Säuren bilden) aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

2. Arsenik. *(Arsenicum.)*

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor, man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus verschiedenen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Produkten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens Arsenicum. Paracelsus wufste, dafs weifses Arsenik zu einem Metall reducirt werden konnte, und seit dem Ende des 17ten Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weifses Arsenik mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theil des Gefäfses und bildet eine stahlgraue, metallisch-glänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weifses Arsenik mit 3 Theilen schwarzen Flufs mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen anderen Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, dafs der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgemacht werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten,

wenn das in der Natur vorkommende Arsenik, welches man in den Officinen oft unter dem Namen Scherbenkobalt erhält, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der gröfste Theil desselben, welcher gediegenes Arsenik ist, sublimirt, und am Boden der Retorte Arsenikkobalt, Arsenikeisen und Nickel, bisweilen auch ein wenig Silber zurückbleibt. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das Arsenik hat eine stahlgraue Farbe und vielen Glanz. Sein eigenthümliches Gewicht ist nach Lavoisier 5,76 und nach Bergmann 8,31. Es wird bei 180° verflüchtigt ohne zu schmelzen. Die Dämpfe des Arseniks haben einen starken, knoblauch- oder phosphorähnlichen Geruch, der leicht zu erkennen ist. Das Arsenik schiefst bei ihrer Condensation in tetraëdrischen Krystallen an. Man behauptet, dafs es unter starkem Druck soll geschmolzen werden können, und dafs es, einmal flüssig, in Formen ausgegossen werden könnte. Es ist sehr spröde und läfst sich leicht zu Pulver bringen. In der Luft läuft es mit schwarzer Oberfläche an. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, und mit überoxydirt-salzsaurem Kali gemengt, kann es durch einen Hammerschlag entzündet werden, wobei es äufserst gewaltsam verbrennt. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich, brennt mit einer blassen, blauen Flamme und wird in arsenichte Säure verwandelt.

Das Arsenik hat drei bekannte Oxydationsstufen: Suboxyd, arsenichte Säure und Arseniksäure.

Das Suboxyd wird erhalten, wenn das Arsenikmetall sich in der Luft oxydirt, wobei es bisweilen nur an der Oberfläche schwarz wird, bisweilen zum schwarzen Pulver zerfällt. Das Metall hat dann und wann diese Neigung in so hohem Grade, dafs es schon nach einiger Zeit zum Pulver zerfällt. Zuweilen habe ich es dagegen von solcher Beschaffenheit erhalten, dafs es sich in offenen Gefäfsen mehrere Jahre unverändert erhalten hat. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist noch nicht bekannt. Man erhält auch das Suboxyd bei der Bereitung des Ar-

seniks, wobei das sich zuerst Sublimirende ein Suboxyd ist, welches in sehr dünnen Lagern im Durchsehen bräunlich ist. Wird das Suboxyd für sich erhitzt, so wird es zerlegt, es sublimirt sich zuerst arsenichte Säure, und dann metallisches Arsenik. Uebergiefst man es mit einer Säure, so wird es auf gleiche Art zersetzt; die Säure löst arsenichte Säure auf, und metallisches Arsenik bleibt unaufgelöst zurück. Wird metallisches Arsenik mit salzsaurem Quecksilberoxydul destillirt, so erhält man ein dunkelbraunes Sublimat, welches in dünnen Lagern gelb oder roth ist, und es bleibt ein Arsenikamalgama in der Retorte zurück, das bei stärkerer Wärme auch sublimirt wird. Das dunkele Sublimat, noch einmal mit Arsenik gemischt und aufs neue sublimirt, wird nicht verändert. Es ist ein Doppelsalz von salzsaurem Quecksilberoxydul und salzsaurem Arsenikoxyd; aber es ist ungewifs, ob es dasselbe Oxyd enthält, welches sich bildet, wenn das Metall zerfällt. Es kann durch Alkali nicht abgeschieden werden, denn wenn das Doppelsalz mit einem Alkali behandelt wird, so oxydirt sich das Arsenik noch höher auf Kosten des Quecksilberoxyduls, es wird eine Portion Arsenik zugleich reducirt, das Alkali nimmt Salzsäure und arsenichte Säure auf, und es bleibt ein Arsenikamalgama unaufgelöst zurück. Die Zusammensetzung des Arsenik-Suboxyds ist noch nicht bekannt.

Die arsenichte Säure wird allgemein weifser Arsenik genannt. Sie kommt sehr selten im Mineralreich vor; aber sie macht dagegen eine gewöhnliche Handelswaare aus, die man bei der Bereitung von Zaffer oder Schmalz aus arsenikhaltigen Kobalterzen erhält. Die arsenichte Säure wird bei der Röstung dieser Erze erhalten und folgt dem hinaufsteigenden Rauch, aus welchem sie condensirt und in grofsen Behältern, an deren inwendigen Seiten sie sich absetzt, aufgefangen wird. Sie ist weifs, hat glasigen Bruch, einen herben und etwas scharfen Geschmack, der nachher süfslich ist. In Dampfgestalt hat sie keinen bestimmten Geruch; der Knoblauchsgeruch gehört blofs dem metallischen Arsenik und wird durch

Zusatz von brennbaren Stoffen leicht hervorgebracht. Wird sie in luftdicht geschlossenen Gefäſsen einer höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, so schmilzt sie zum durchsichtigen Glase von 3,699 eigenth. Gewicht, welches in der Luft allmählig wieder weiſs und undurchsichtig wird. Bis zum annähernden Glühen in offenen Gefäſsen erhitzt, wird sie weich und fängt an sich zu verflüchtigen. Unter fortwährender Hitze sublimirt sie sich als ein weiſses Pulver, welchem man, indem man es bei einer mäſsigen Hitze erweicht, seine glasige Textur giebt.

Wird die arsenichte Säure in geräumigen Gefäſsen langsam sublimirt, so schieſst sie immer in Krystallen an, deren Form ein regelmäſsiges Octaëder ist. Sie schmilzt oder erweicht dann nicht vor dem Sublimiren. Sie wird in Wasser nur sehr schwer und langsam aufgelöst. Ueber den Grad ihrer Auflöslichkeit hat man viel gestritten, weil man die Auflösung durch Kochen mit Wasser nicht dazu bringen kann, so viel aufzunehmen, als das Wasser aufgelöst zurückhalten kann. Man kann nämlich eine Auflösung von arsenichter Säure sehr bedeutend abdampfen, ohne daſs die unvollkommene Säure abgeschieden wird. Wenn sie zu krystallisiren anfängt, enthält die Auflösung zwischen $\frac{1}{32}$ oder $\frac{1}{25}$ ihres Gewichts weiſsen Arsenik. Bucholz hat gefunden, daſs 1 Theil arsenichte Säure bei + 100° $12\frac{1}{2}$ Theile Wasser, bei + 60° 22 Theile, bei + 18° 50 Theile und bei + 10° 66,6 Theile sättigt. Das aus der Auflösung Krystallisirende nimmt die Form von regelmäſsigen Octaëdern an, die kein Wasser enthalten. Die arsenichte Säure reagirt nicht auf Lackmuspapier, weder im trocknen, noch im aufgelösten Zustande. Sie besteht aus 100 Theilen Arsenik und 31,907 Theilen Sauerstoff, enthält also 24,18 pC. Sauerstoff. Ihre Sättigungs-Capacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 8,06.

Die arsenichte Säure hat eine groſse Verwandtschaft zur Salzsäure. Sie wird von gewöhnlicher Salzsäure in Menge aufgelöst, und mit wasserfreier Salzsäure giebt sie eine dicke, ölähnliche Flüssigkeit. Man erhält sie, wenn

1 Theil arsenichte Säure mit 1 ½ Theilen rothgebrannten Eisenvitriol und 3 Theilen abgeknistertes Kochsalz gemischt und destillirt wird. Man erhält dabei in der Vorlage zwei Flüssigkeiten: *a)* eine dickere wasserfreie, die beinahe der Butter ähnelt, braun und durchsichtig ist, und woraus Wasser arsenichte Säure abscheidet, und *b)* eine dünnere, gelbe, wasserhaltige Flüssigkeit, die weniger arsenichte Säure und mehr Salzsäure enthält. Man erhält sie ebenfalls, wenn 1 Theil metallisches Arsenik mit 6 Theilen salzsaurem Quecksilberoxyd gemischt und destillirt wird. Es geht dann eine dampfende, dickflüssige Flüssigkeit *(butyrum arsenici)* in die Vorlage über. Sie wird auch erhalten, wenn man Arsenik in gasförmigem Salzsäuresuperoxydul erhitzt, wobei es sich entzündet und zu dieser Verbindung verbrennt. Diese Flüssigkeiten sind Doppelsäuren, analog mit der, die man aus phosphorichter Säure und Salzsäure erhält, oder nach der andern Theorie sind sie Verbindungen des Arseniks mit Chlor. Wird metallisches Arsenik mit Jodsuperoxyd behandelt, so verbinden sie sich. Ist letzteres vorwaltend, so hat die Verbindung eine dunkel purpurrothe Farbe. Sie wird vom Wasser aufgelöst. Mit verschiedenen Pflanzensäuren kann die arsenichte Säure verbunden werden, ohne dafs diese Verbindungen defswegen die Eigenschaften der Salze besitzen. Ich mufs jedoch anführen, dafs die meisten krystallisirten Verbindungen, die man beschrieben hat, nichts anders gewesen sind, als arsenichte Säure, verunreinigt mit etwas von der Säure der Flüssigkeit, in welcher beide zusammen aufgelöst waren. Wird trockenes essigsaures Kali mit gleichen Theilen weifsen Arsenik destillirt, so erhält man eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und arsenichter Säure, die einen höchst unerträglichen, stinkenden Geruch hat, und die mit so grofser Heftigkeit aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, dafs sie sich erhitzt und sich endlich entzündet, wobei sie mit einer rothen Flamme brennt und Dämpfe von arsenichter Säure ausstöfst.

Die arsenichte Säure wird in Gewerben und Künsten

sehr viel angewandt, besonders in Färbereien, Kattundruckereien, bei der Bereitung des Glases, wobei sie zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxydul gefärbt wird, als Arzeneimittel und zur Bereitung von Operment und Scheeleschem Grün. Der Handel mit arsenichter Säure ist immer unter sehr strenge Aufsicht gestellt, und es ist anderen nicht erlaubt, diese Waare zu kaufen, als denjenigen, die vor gesetzlichen Behörden zeigen können, dafs sie für ihre Gewerbe oder Handtierungen unentbehrlich ist. Im entgegengesetzten Fall ist sowohl der Käufer als der Verkäufer zu einer sehr strengen gesetzlichen Verantwortung verbunden.

Die Arseniksäure wurde von Scheele entdeckt. Man erhält sie, wenn 8 Theile arsenichte Säure mit 2 Theilen concentrirter Salzsäure von 1,2 eigenth. Gewicht gekocht wird, die man mit 24 Theilen Salpetersäure von 1,25 eigenth. Gewicht in kleinen Portionen versetzt. Das Gemenge wird im gläsernen Gefäfse, bis es die Consistenz von Syrup erhalten, destillirt. Die Säure wird darauf in einen Platinatiegel gegossen und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher es lange erhalten wird, damit alle Salpetersäure verjagt werde. Im Glühen wird ein Theil der Säure zersetzt und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arseniksäure und aus arsenichter Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere unaufgelöst zurückläfst. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenichte Säure verwandelt.

Die Arseniksäure trocknet im Abdampfen zur syrupähnlichen Masse ein, die beim Verjagen des Wassers undurchsichtig und salzähnlich wird. Läfst man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach Mitscherlichs Versuchen, bei einem gewissen Punkt, grofse Krystalle, die noch leichter als der salzsaure Kalk zerfliefsen. Sie ist eine der stärkeren Säuren, und verjagt, unterstützt durch Wärme, alle flüchtige Säuren. Die Arseniksäure besteht aus 100 Th.

Arsenik und 53,17 Th. Sauerstoff, und enthält 34,7 pC. Sauerstoff. Ihre Sättigungs - Capacität ist $\frac{2}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 13,88. Der Sauerstoff in der arsenichten Säure verhält sich zum Sauerstoff in der Arseniksäure wie 3 : 5, eben so wie es beim Phosphor der Fall ist. Ob die Arseniksäure, so wie die Phosphorsäure, mit Salzsäure zu einer Doppelsäure verbunden werden kann, ist noch nicht untersucht.

Arsenik und Wasserstoff. Das Arsenik verbindet sich mit Wasserstoff in zwei Verhältnissen: 1) Arsenikwasserstoff in fester Form, wird erhalten, wenn man bei der Zersetzung des Wassers durch die Elektricität sich des Arsenikmetalls als negativen Leiters bedient. Der Wasserstoff, welcher sich vom Wasser entwickeln sollte, verbindet sich dann mit dem Arsenik und scheidet sich vom Metall in kastanienbraunen Flocken ab. Diese Verbindung kann gesammelt und getrocknet werden, ohne sich zu verändern. In Stickstoffgas kann sie bis zum braunen Glühen erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. In Sauerstoffgas entzündet sie sich im Erhitzen, brennt und giebt Wasser und arsenichte Säure. 2) Arsenik - Wasserstoffgas wurde von Scheele entdeckt. Man erhält diese Gasart, wenn Zinn oder Zink mit feingepulvertem Arsenikmetall gemischt und in concentrirter Salzsäure aufgelöst wird. Thénard schreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Theil metallischen Arseniks zusammen zu schmelzen, diese Legirung darauf mit mehr gepulvertem Arsenik zu mischen, das Gemenge mit concentrirter Salzsäure zu übergiefsen und es in einem passenden Apparat zu erwärmen. Nach Serrullas erhält man dieses Gas am leichtesten, wenn man 2 Theile Schwefelantimon mit 2 Theilen sauren weinsteinsauren Kali und 1 Theil arsenichter Säure mischt, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen läfst. Man erhält dann einen metallischen Regulus, der die Eigenschaft hat, wenn er mit Wasser übergossen wird, Arsenikwasserstoffgas zu entbinden; man mufs ihn daher nicht mit nassen Händen berühren und ihn in trockenen Gläsern

aufbewahren. Um das Arsenikwasserstoffgas vermittelst dieser Metallmischung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit Wasser angefüllte, umgestürzte, gläserne Glocke zu bringen, wo sich dann das Gas nach und nach bildet, und in der Glocke ansammelt. Man hat angegeben, dafs das Arsenik in dieser Gasart mit verschiedenen Antheilen Wasserstoff verbunden sein sollte, aber diese Angabe ist unrichtig, und rührt davon her, dafs man, nach ungleichen Zusätzen von Arsenik, verschiedene Quantitäten von Arsenikwasserstoffgas, mit reinem Wasserstoff gemengt, erhalten hat, welches letztere immer entstehen mufs, so oft die Menge des Arseniks nicht zur Sättigung des entbundenen Wasserstoffs hinreicht. Diese Gasart ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft permanent; aber bei einer Kälte von 40 Graden wird sie zu einer klaren, ätherartigen Flüssigkeit condensirt, die bei einer, wenige Grade höheren Temperatur, sogleich ihre Gasform wieder annimmt. In trockenen und wohl verschlossenen gläsernen Gefäfsen aufbewahrt, erleidet sie keine Veränderung. Ihr Geruch ist stinkend und sehr unangenehm, und dem des Arseniks nicht ganz ähnlich. Sie tödtet Thiere, die davon einathmen, auch wenn sie weniger als $\frac{1}{10}$ der eingeathmeten Luft ausmacht. Diejenigen, welche mit dieser Gasart Versuche angestellt haben, und die von den kleinen Quantitäten, deren Ausgang aus den Gefäfsen man oft bei den Versuchen nicht hindern kann, eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und der hartnäckigsten Verstopfung befallen worden, gegen welche man warmen Thee und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser als die besten Linderungsmittel benutzt hat. Dieses Gas hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es röthet das Lackmuspapier nicht und verändert keines der gewöhnlichen Reagentien aus dem Pflanzenreich. Zu Alkalien und Erden scheint es keine Verwandtschaft zu haben, und wird von ihren Auflösungen in Wasser nicht absorbirt. Es wird von luftfreiem Wasser nicht eingesogen; aber wenn es über Wasser, welches Luft enthält,

aufbewahrt wird, so setzt sich das Arsenik nach und nach gröfstentheils in metallischem Zustande ab, und es bleibt endlich ein gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemischt, kann es sowohl durch den elektrischen Funken, als durch einen brennenden Körper angezündet werden, wobei es mit einem Knall verbrennt. Setzt man bei der Mischung der Gase zu wenig Sauerstoffgas zu, so brennt nur der Wasserstoff, und das Arsenik wird in metallischer Form gefällt. Wird ein Theil des Gases mit 5 Theilen Sauerstoffgas oder mit 4 bis 6 Theilen atmosphärischer Luft gemischt, so entsteht kein Verbrennen, wenn man versucht, das Gemenge anzuzünden. 100 cub. Zoll Arsenikwasserstoff haben nach Stromeyer $61\frac{1}{2}$ cub. Zoll Sauerstoffgas nöthig, um zu arsenichter Säure und Wasser völlig verbrannt zu werden. Dagegen schreibt Thénard 2 mal so viel Sauerstoffgas als Arsenikwasserstoffgas vor, wenn das Verbrennen vollständig werden soll. Die von Stromeyer und Tromsdorff zur Ausmittelung der quantitativen Zusammensetzung des Gases angestellten Versuche, sind nicht so genau, dafs man die Zusammensetzung bis auf die Hunderttheile kennt. Nach Stromeyer's Angaben, die mehr Vertrauen, als die von Tromsdorff, verdienen, besteht es aus ungefähr 90 Theilen Metall und 10 Theilen Wasserstoff. Thénard und Gay-Lussac haben gefunden, dafs das Gas so viel Wasserstoff enthält, dafs, wenn das Arsenik von anderen Metallen absorbirt wird, reines Wasserstoffgas zu 1,4 mal vom Volumen des Arsenikwasserstoffgases zurückbleibt. Wenn man in dieser Gasart Schwefel, Zinn, Kalium, Natrium u. m. a. erhitzt, so verbinden sie sich mit dem Arsenik, und der Wasserstoff bleibt rein zurück. Eine höhere Temperatur, z. B. die blofse Hitze einer Weingeistlampe, soll, nach Gay-Lussac, hinreichend sein, das Arsenik und den Wasserstoff von einander zu scheiden. Wenn man in eine Glocke, die Arsenikwasserstoffgas enthält, über Quecksilber das Superoxydul der Salzsäure einläfst, so zündet sich jedes hereinkommende Gas-

bläschen an, es bildet sich wasserhaltige Salzsäure, und es entsteht ein brauner Rauch, welcher Arsenikwasserstoff in fester Form ist.

Diese Gasart wird weder von einem Aufguſs von Galläpfel, noch vom Schwefelwasserstoffgas, noch von den Schwefelalkalien verändert. Sie wird aber nach Stromeyer's Versuchen von Salpetersäure, Königswasser, Salzsäuresuperoxydul und von kochendheiſser Schwefelsäure zersetzt, und giebt nach der Zersetzung, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger hinreichend war, Wasser und Arsenik, arsenichte Säure oder Arseniksäure. Von Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. m. a. wird sie nicht verändert. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest behalten, werden davon reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch ausgeschieden, theils als arsenichte Säure niedergeschlagen. In diesen Fällen bleibt ein mit dem des Arsenikwasserstoffgases gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Dieses widerspricht aber offenbar den Resultaten, die Gay-Lussac und Thénard erhalten haben, und verdient also eine nähere Prüfung. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich salzsaures Quecksilberoxyd aus; man kann dadurch in anderen Gasarten einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas entdecken, auch wenn dieses nur $\frac{1}{10000}$ davon ausmacht. Wenn das Gas mit diesem Salze in Berührung kommt, scheidet sich sogleich ein Häutchen von arsenichter Säure, mit salzsaurem Quecksilberoxydul vermischt, ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lage, welche aus Quecksilber und Arsenik besteht, und welches sich allmählig oxydirt und dunkeler wird. Nachdem die gegenseitige Einwirkung des Gases und der Flüssigkeit aufgehört hat, bleibt reines Wasserstoffgas zurück, und das Arsenik befindet sich in der Auflösung als arsenichte Säure, wenn die Menge des Quecksilbersalzes hinreichend gewesen ist; hat aber dieses nicht statt gefunden, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt; werden sie dann zusammen geschüttelt, so erhält man ein Amalgama von Queck-

silber und Arsenik. Es treffen gleiche Zersetzungserscheinungen ein, wenn das Gas in Blasen durch eine Auflösung des Sublimats geleitet wird. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist. Kupferoxydsalze werden von dieser Gasart zu Oxydulsalzen reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch, theils in Verbindung mit Kupferoxyd als arsenichte Säure abgesetzt.

Arsenikwasserstoffgas wird nicht von Alkohol oder Aether verändert. Fette Oele condensiren eine geringe Menge davon, wobei sie eine dunklere Farbe und gröſsere Consistenz annehmen. Unter den flüchtigen Oelen wirkt das Terpenthinöl besonders stark darauf. Das Arsenik wird oxydirt und condensirt. Das Oel wird dick, milchicht, röthet das Lackmuspapier und setzt eine Menge kleiner weiſser Krystalle ab, die, wenn sie auf glühenden Kohlen verbrannt werden, sowohl nach Arsenik, als nach Terpenthin riechen.

Schwefelarsenik. Das Arsenik kann, so wie der Phosphor, mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Der Schwefel erhält davon eine dunkelere Farbe, bleibt nach dem Erkalten lange weich, und giebt pulverisirt ein gelberes Pulver als reiner Schwefel. Je mehr Arsenik es enthält, je schöner wird die Farbe des Pulvers. Destillirt man ein solches Gemenge, so geht erst Schwefel über, und nachher wird das Destillat mehr und mehr arsenikhaltig. Dieses ist nicht ein Gegenbeweis, daſs Schwefel und Arsenik nicht in bestimmten Verhältnissen verbunden werden können, sondern nur daſs alle bestimmten Verbindungen zwischen Schwefel und Arsenik von geschmolzenem Schwefel aufgelöst werden können. Wir kennen davon drei bestimmte Verbindungen, nämlich: 1) Schwarzes Schwefelarsenik, welches man erhält, wenn die rothe Schwefelungsstufe oder das Realgar mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas ins Bräunliche ziehendes, Pulver verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ähnelt es dem braunen

Bleisuperoxyd. In Destillationsgefäſsen erhitzt, wird es zerlegt; es sublimirt sich erst gewöhnliches Schwefelarsenik, und dann kommt metallisches Arsenik. 2) Rothes geschwefeltes Arsenik. Man erhält dieses, wenn Schwefel mit metallischem Arsenik oder mit arsenichter Säure, die in Ueberschuſs zugesetzt worden sind, zusammengeschmolzen wird. Wenn der Schwefel und das Arsenik rein sind, so erhält man eine geschmolzene Masse, die nach der Abkühlung durchsichtig, schön rubinroth ist (Arsenikrubin), und die unverändert überdestillirt werden kann. Diese Verbindung kommt im Mineralreich krystallisirt vor, und wird in der Mineralogie Realgar genannt. Sie enthält 29,96 pC. Schwefel, oder 100 Theile Arsenik nehmen darin 42,85 Theile Schwefel auf. Realgar wird zur Bereitung des sogenannten weiſsen indischen Feuers angewandt, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Theilen Salpeter, 7 Theilen Schwefelblumen und 2 Theilen Realgar genau gemischt und entzündet werden. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farbenlos. Eine damit gefüllte Büchse, 10 Zoll im Durchmesser, die an der Seeküste angezündet war, gab ein Feuer, welches in der See auf einen Abstand von 40 Seemeilen gesehen werden konnte. Es wird auch zuweilen angewandt, um auf dem Theater einen ungewöhnlichen Glanz hervorzubringen. 3) Gelbes geschwefeltes Arsenik wird erhalten, wenn eine Auflösung von arsenichter Säure in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist schön citronengelb und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefäſsen erhitzt, schmilzt er erst und wird darauf sublimirt. Wenn man dabei mit einer gröſseren Portion auf einmal operirt, findet man, daſs das, was zuletzt überdestillirt, reicher an Arsenik ist, als das zuerst übergegangene. Wird es in offenen Gefäſsen erhitzt, so brennt es mit einer blaſsblauen, schwachen Flamme, mit dem Geruch der schwefelichten Säure und weiſsem Rauch. In einem Kolben erhitzt, giebt es ein wenig sublimirte arsenichte Säure, die

auf Kosten der im Gefäſse befindlichen Luft gebildet wird. Diese Verbindung kommt in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen des Vorhergehenden gemengt, in der Natur krystallisirt vor. Sie wird in der Mineralogie Auripigment oder Operment genannt. Gelbes Schwefelarsenik, sowohl das natürliche als das künstlich bereitete, welches gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von 25 Theilen weiſsen Arsenik und 18 Theilen Schwefel bereitet wird, dient als eine Malerfarbe, sowohl in Wasser als in Oel. Mit letzterem trocknet es spät und hat einen unangenehmen Geruch, es schwärzt auch die Bleifarben, die in der Nähe desselben sich befinden. Es enthält 39,08 pC. Schwefel. 100 Theile Arsenik verbinden sich darin mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Schwefel, als im Vorhergehenden, d. i. mit 64,27 Theilen, und es ist also der arsenichten Säure proportional. Das rothe muſs folglich einer niedrigeren Oxydationsstufe des Arseniks entsprechen, worin das Metall mit nur $\frac{3}{5}$ so viel Sauerstoff, wie in der arsenichten Säure, verbunden ist. Es scheint keine der Arseniksäure entsprechende Verbindungsstufe zwischen Arsenik und Schwefel zu existiren, denn eine Auflösung von Arseniksäure wird von Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, und wenn man feuchte Arseniksäure in fester Form dem Schwefelwasserstoffgas aussetzt, so wird zwar die Säure zersetzt und das Gas absorbirt, aber es scheint, als wäre die Verbindung ein mechanisches Gemenge von Schwefel mit gelbem Schwefelarsenik, welches mit Hinterlassung von Schwefel in Aetzammoniak aufgelöst wird. — Laugier hat nach einer von Haüy geäuſserten Vermuthung, hinsichtlich der dem Ansehen nach ähnlichen Krystallform der beiden letzteren Schwefelungsstufen des Arseniks, zu zeigen gesucht, daſs sie Verbindungen von der arsenichten Säure und einem Schwefelarsenik wären, worin 100 Theile Metall 71,3 Theile Schwefel aufnehmen. Offenbar war die von Laugier erhaltene arsenichte Säure durch Röstung gebildet; denn als ich seinen Versuch im luftleeren Raume wiederholte, entstand keine Spur davon, und es verdient

versucht zu werden, ob Schwefelarsenik durch Röstung immer anfangs mehr Arsenik als Schwefel verliert, bis dafs das Rückständige die von Laugier angegebene Zusammensetzung erhält, die jedoch nicht mit der Lehre von bestimmten Proportionen übereinzustimmen scheint, wenn sie nicht eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen ist, wovon die eine der Arseniksäure und die andere der arsenichten Säure proportional wäre, und worin die erstere doppelt so viel Schwefel als die letztere enthielte.

Schwefelarsenik mit Schwefelalkalien. Das gelbe Schwefelarsenik verbindet sich leicht mit den ersten Schwefelungsstufen der *elektropositiven Metalle.* Vom Schwefelkalium wird es mit der gröfsten Leichtigkeit aufgenommen, bis dafs dieses so viel davon gebunden hat, dafs das Arsenik 3 mal so viel Schwefel wie das Kalium enthält. Diese Verbindung ist in Alkohol schwerauflöslich, und schlägt sich durch Zusatz davon in Form einer dicken, ölähnlichen, gelben Flüssigkeit nieder. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn gelbes Schwefelarsenik mit kaustischem Kali digerirt wird; sie enthält aber alsdann auch arsenichtsaures Kali. Säuren schlagen daraus gelben Schwefelarsenik nieder. Im ersten Fall entbindet sich zugleich Schwefelwasserstoff durch die Zersetzung des Schwefelkaliums, im letzteren aber nicht, weil der Schwefelwasserstoff und die arsenichte Säure einander zerlegen. Ammoniak löst das gelbe Schwefelarsenik leicht auf und giebt die nämliche Verbindung. Die Auflösung ist beinahe farbenlos. Das Schwefelarsenik setzt sich durch Verdampfen des Ammoniaks wieder ab. Braconnot schlug vor, diese Auflösung als Färbungsmittel zu gebrauchen. Man sollte das Zeug in die Flüssigkeit tauchen, und es dann in der Luft trocknen lassen. Es wird schön gelb, aber die Farbe sitzt an dem Zeuge nicht fest, sondern läfst sich mit blofsem Wasser ganz auswaschen. Mit Erdsalzen gemischt, erhält man ähnliche Verbindungen; diese sind aber im Wasser schwerauflöslich, und schlagen sich daher aus concentrirten Auflösungen in Form eines gelben

Pulvers nieder, das man durch schwachen Weingeist abwaschen muſs, um zu verhindern, daſs es sich während des Waschens nicht auflösen möge. Mit den Metallsalzen bekommt man auch entsprechende Niederschläge, aber wenn man Oxydhydrate mit dieser Auflösung digerirt, werden die dadurch enstandenen Verbindungen nicht immer von einer proportionalen Zusammensetzung, weil sich ein Theil des Arseniks in Arseniksäure verwandelt, und also mehr Metall aus dem Oxyd hergestellt wird.

Digerirt man die Auflösung von gelbem Schwefelarsenik in Schwefelkalium mit einem Ueberschuſs von Schwefelarsenik, so verändert dieser seine Farbe, wird nach und nach roth, und verwandelt sich endlich ganz in rothes Schwefelarsenik. Dieses geschieht, indem das Schwefelkalium mehr Schwefel von dem unaufgelösten aufnimmt, und entweder eine noch höhere Schwefelungsstufe des Arseniks bindet, oder in Maximum geschwefelt wird. Was von diesen beiden statt findet, ist nicht untersucht. Man könnte vermuthen, daſs dabei eine der Arseniksäure proportionale Schwefelungsstufe mit dem Schwefelkalium in Verbindung tritt.

Auch das rothe Schwefelarsenik kann sich mit dem Schwefelkalium verbinden, obgleich weit schwieriger. Digerirt man fein gepulvertes Rauschgelb mit Schwefelkalium oder mit kaustischem Kali, so wird es, wie vorhin gesagt, bald schwarz, und wenn man dann die Auflösung mit einer Säure sättigt, schlägt sich nur gelbes Schwefelarsenik nieder. Setzt man aber die Digestion weiter fort, so löst sich endlich auch das schwarze Schwefelarsenik auf, und dann schlagen die Säuren daraus rothes Schwefelarsenik nieder.

Mit Phosphor verbindet sich das Arsenik leicht, wenn sie zu gleichen Theilen in einer gläsernen Retorte oder unter Wasser zusammengeschmolzen werden. Man erhält auch diese Verbindung, wenn Phosphor und arsenichte Säure zusammengekocht werden. Die Verbindung ist schwarz, glänzend, spröde und muſs unter Wasser aufbewahrt werden.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit den Metallen. Die geschmeidigen werden davon spröde, und die schwerschmelzenden leichtflüssiger.

Selenarsenik erhält man, wenn metallisches Arsenik in schmelzendem Selenium aufgelöst wird. Die Verbindung schmilzt leicht, sie ist schwarz von Farbe und weniger flüchtig als jeder ihrer Bestandtheile, weswegen, was man von dem einen oder anderen in Ueberschuſs zugesetzt hat, durch Sublimiren abgeschieden werden kann. In der Rothglühhitze geräth es ins Kochen und giebt ein Sublimat, welches Selenarsenik in Maximum zu sein scheint, das Rückständige flieſst nachher bei fortgesetztem, gelindem Glühen ohne Aufwallung. In voller Weiſsglühhitze destillirt auch dieses in Tropfen über. Nach der Abkühlung ist es schwarz, mit einem Stich ins Braune, mit spiegelglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruch.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die Verbindung geschieht mit starker Entwickelung von Wärme. In Wasser gelegt, zerfällt sie; das Kalium wird zu Kali oxydirt; es entwickelt sich Wasserstoff, und das Arsenik verwandelt sich zu braunem Arsenikwasserstoff, welcher in Flocken abgeschieden wird.

Das Arsenik scheint die stärkeren Salzbasen zersetzen zu können. Kocht man metallisches Arsenik mit einer concentrirten Kalilauge, so wird das Metall, bei einer gewissen Concentration, zur Säure oxydirt, und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Wenn fein pulverisirtes Arsenik in einer Retorte mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entwickelt sich anfangs ein wenig Wasserstoffgas, die Masse schwillt auf, wird äuſserlich, wo die Hitze am stärksten gewirkt hat, braun, und in ihrem Innern schwarz. Es ist jedoch wahrscheinlich, daſs sie nicht Arsenikkali ist, sondern eine Verbindung von arseniksaurem Kali mit Kali und Arsenikkalium. Wird diese Masse herausgenommen und mit Wasser angefeuchtet, so zerfällt sie darin und entwickelt einige Augenblicke Arsenikwasserstoffgas; die Masse besteht dann

aus

aus einem Gemisch von Kali und arseniksaurem Kali mit Arsenik. Dieses wurde zuerst von Gehlen wahrgenommen, welcher, der unerwarteten Entwickelung dieses Gases ausgesetzt, ein Opfer dieses Versuchs wurde und nach achttägigen fürchterlichen Plagen starb. Gay-Lussac hat die von Gehlen erhaltenen Resultate wiederholt und bestätigt. Er glaubt, daſs man bei der Einwirkung des Arseniks auf das Alkali kein Arsenikwasserstoff erhält, weil die Temperatur dabei so hoch ist, daſs dieses Gas zersetzt wird. Gay-Lussac fand, daſs, wenn man Dämpfe von Arsenik über glühenden kaustischen Baryt leitet, jenes mit der Erde sich verbindet; aber die Verbindung giebt nicht Arsenikwasserstoff, wenn man sie anfeuchtet. Das Verhalten des Arseniks zu anderen Basen ist nicht untersucht. Das Arsenik verjagt die Kohlensäure nicht, wenn es mit einem kohlensauren Alkali gebrannt wird.

Wird Arsenik mit fetten Oelen gekocht, so erhält man eine dunkele pflasterähnliche Masse, die einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet.

Die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit Salzbasen. Die beiden Säuren des Arseniks geben eigene neutrale, basische und saure Salze. Sie zeichnen sich dadurch aus, daſs, wenn sie auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt werden, sie einen starken Knoblauchsgeruch ausstoſsen, und wenn sie mit Kohlenpulver gemischt und in einer am Ende zusammengeschmolzenen gläsernen Röhre erhitzt werden, metallisches Arsenik geben. Man unterscheidet, ob sie arsenichte Säure oder Arseniksäure enthalten, daran, daſs, wenn die arsenichtsauren Salze für sich in einer solchen Röhre strenge erhitzt werden, ein Theil der arsenichten Säure sich in Krystallen sublimirt, die letzteren dagegen behalten ihre Säure, wenn sie nicht von der Base zum Theil reducirt wird, welches mit einigen arseniksauren Oxydulsalzen geschieht. In verdünnter Salzsäure aufgelöst, geben die Salze der arsenichten Säure mit Schwefelwasserstoffgas einen bedeutenden gelben Niederschlag; die arseniksauren dagegen geben damit kein Schwefelarsenik. Diese beiden Säuren machen, in ihren Verbindungen mit Salzbasen, dieselbe

merkwürdige Ausnahme von der allgemeinen Regel, wie die Säuren des Phosphors, dafs nämlich der Sauerstoff in der Säure nicht immer ein Multipel nach einer ganzen Zahl vom Sauerstoff in der Base ist. So ist z. B. in den neutralen arsenichtsauren Salzen der Sauerstoff der Base $\frac{1}{5}$ des Sauerstoffs der Säure, aber in den basischen $\frac{2}{5}$; in den neutralen arseniksauren Salzen ist der Sauerstoff der Base $\frac{2}{5}$ vom Sauerstoff in der Säure; und in den noch mehr basischen $\frac{3}{5}$ davon. In den sauren Salzen ist er $\frac{1}{5}$ des Sauerstoffs der Säure. Diese Verhältnisse sind dieselben, welche bei den Säuren des Phosphors statt finden. Auch hat Mitscherlich zu den vorher bekannten Aehnlichkeiten zwischen *Arsenik und Phosphor die höchst merkwürdige hinzugefügt*, dafs die entsprechenden phosphorsauren und arseniksauren Salze sich gewöhnlich mit einer proportionalen Quantität Wasser verbinden, und dafs sie ganz dieselbe Krystallform annehmen, so dafs es für die Figur der Krystalle ganz gleichgültig ist, ob das Radikal der Säure *Arsenik* oder *Phosphor* ist, wenn nur die anderen Bestandtheile sich in derselben relativen Sättigungsstufe befinden. Ein Umstand, woraus Mitscherlich für die chemische Proportionslehre sehr wichtige Resultate gezogen hat, die sich auch bei andern Körpern bestätigt haben, dafs nämlich: 1) die Form der zusammengesetzten Körper von der Anzahl oder dem Verhältnifs der kleinsten Theile oder Atome abhängt; und 2) dafs die einfachen oder die für einfach angesehenen Körper in einige wenige Klassen zerfallen, und dafs alle in derselben Klasse befindliche Körper in ihren Verbindungen mit einer gleichen Anzahl Partikeln oder Atomen und andere Stoffe von derselben Natur dieselbe Krystallform hervorbringen. Es ist jedoch hier nicht der Ort, mehr von dieser glücklichen Idee anzuführen, deren Ausführung dem theoretischen Theil der Wissenschaft eine reiche Ernte zu versprechen scheint, und wovon der Leser im dritten Theil eine weitere Auseinandersetzung erhalten wird.

Arsenichtsaure Salze. Diese Salze sind sehr wenig untersucht; die arsenichte Säure ist eine der schwäch-

sten Säuren, und verjagt also nur Wasser und Kohlensäure aus ihren Verbindungen. Arsenichtsaures Kali und Natron sind beide in Wasser auflöslich. Sie werden erhalten, entweder wenn arsenichte Säure mit dem kaustischen Alkali digerirt, oder mit dem kohlensauren gekocht wird. Krystallisirt kann man sie nicht darstellen, sondern sie bilden während des Abdampfens eine Art von Gallerte und trocknen nachher zu einer gelblichen Masse ein, die beim Glühen einen Theil der arsenichten Säure abgiebt. Arsenichtsaures Ammoniak wird erhalten, wenn arsenichte Säure in kaustisches Ammoniak aufgelöst wird. Es kann nicht abgedampft werden; das Ammoniak verfliegt, und die arsenichte Säure krystallisirt, ohne Ammoniak zu enthalten. Die arsenichtsaure Erden werden durch doppelte Zersetzung erhalten. Mit Ausnahme von arsenichtsaurer Strontianerde, die in Wasser auflöslich ist, sind sie unauflöslich, aber sie werden nicht selten in der Auflösung zurückgehalten, wenn sie überschüssiges Alkali enthält. Diese Reihe von Salzen verdient näher studirt zu werden.

Arseniksaure Salze. Ich werde bei der Beschreibung der meisten dieser Salze hauptsächlich dem folgen, was Mitscherlich von denselben angegeben hat. Arseniksaures Kali. Man erhält das neutrale Salz, wenn Arseniksäure mit Kali gesättigt wird. Es bildet eine nicht krystallisirende, zerfliefsende Salzmasse. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn arsenichte Säure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei die arsenichte Säure auf Kosten des Wassers oxydirt, und Wasserstoffgas entwickelt wird. Gegen das Ende der Operation erhält man auch zuweilen metallisches Arsenik. Man erhält das saure Salz, wenn man zur Auflösung des neutralen eben so viel Arseniksäure setzt, wie dieses vorher enthielt, oder wenn diese Quantität unbekannt ist, so viel, dafs ein darin getauchtes Lackmuspapier nach dem Trocknen die Röthe behält. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so erhält man grofse und schöne Krystalle, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist. Diese Krystalle sind in der Luft unver-

änderlich. Werden sie in Wasser aufgelöst, so wird das Lackmuspapier von der Auflösung geröthet, aber es nimmt während des Trocknens seine blaue Farbe wieder an. Die Auflösung dieses Salzes schlägt die Erdsalze nicht nieder, weil die sauren arseniksauren Erdsalze im Wasser auflöslich sind. Man erhält dieses Salz gleichfalls, wenn man Salpeter mit arsenichter Säure mischt und die Masse bis zum Glühen erhitzt, sie in Wasser auflöst und zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem in der Base wie 2 : 1 verhält. Man erhält arseniksaures Natron, wenn die Säure mit etwas überschüssig zugesetztem, basischem, kohlensaurem Natron gesättigt wird. Es schiefst in grofsen und schönen Krystallen an, die leicht verwittern. Die Grundform der Krystalle ist ein schiefes Prisma, deren Base ein Rhombus ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt alkalisch und zeigt übrigens völlig gleiche Verhältnisse, wie das entsprechende phosphorsaure Salz. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff 12mal so grofs wie derjenige der Base ist, oder 0,548 vom Gewichte der Krystalle ausmacht. — Wenn zu einer Auflösung dieses Salzes so viel Arseniksäure hinzugesetzt wird, dafs alle alkalische Reaction verschwindet und die Auflösung völlig neutral wird, so enthält in dieser Verbindung die Säure $3\frac{1}{3}$mal den Sauerstoff der Base, und sie ist an Zusammensetzung proportional mit dem sauren Salze von Phosphorsäure und Baryterde, welches man erhält, wenn saure phosphorsaure Baryterde mit Alkohol behandelt wird. Die Auflösung dieses Salzes wird im Abdampfen so zersetzt, dafs das vorher erwähnte Salz heraus krystallisirt, und in der Mutterlauge bleibt ein Salz zurück, welches sauer reagirt. Wenn man mit der Auflösung des krystallisirten Salzes, welche alkalisch reagirt, neutrale Salze von Blei oder Baryt niederschlägt, so wird die überstehende Flüssigkeit neutral, weil eine vollständige gegenseitige Zersetzung statt findet. Aber wenn die völlig neutrale Auflösung von arseniksaurem Natron zu dieser Fällung angewandt wird, so wird die überstehende

Flüssigkeit sauer, weil die Zusammensetzung der Niederschläge dem arseniksauren Natron, welches krystallisirt, wenn die neutrale Auflösung abgedampft wird, proportional ist. Viele Basen haben eine ausgemachte Neigung mit der Arseniksäure, so wie mit der Phosphorsäure, basische Salze zu bilden; solche sind Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und einige andere. Mischt man eine neutrale Auflösung einer dieser Basen mit der Auflösung von krystallisirtem arseniksauren Natron, so wird ein basisches Salz niedergeschlagen und die Auflösung reagirt sauer. Man erhält saures arseniksaures Natron, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes so lange mit Arseniksäure versetzt wird, bis die Auflösung salzsauren Baryt nicht mehr niederschlägt. Es krystallisirt nach dem Abdampfen in grofsen, nicht fatiscirenden Krystallen, deren Form ein grades Prisma mit rhombischer Base ist. Diese Krystalle enthalten Wasser, dessen Sauerstoff sich zum Sauerstoff der Base wie 4 : 1 verhält. Arseniksaures Ammoniak wird neutral erhalten, wenn eine ziemlich concentrirte Arseniksäure so lange mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Ueberläfst man dann den Niederschlag einer freiwilligen Verdampfung, so bilden sich nach einigen Tagen grofse und schöne Krystalle, deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Base ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt, so wie das Natronsalz, alkalisch. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so verwittern sie, verlieren die Hälfte der Base und verwandeln sich in ein saures Salz. Diese Krystalle enthalten Wasser, dessen Sauerstoff zu dem in der Base angenommenen wie 3 : 2 ist, und durch Verwittern verlieren sie blofs Ammoniak, aber nicht Wasser. Man erhält saures arseniksaures Ammoniak, wenn die neutrale Verbindung mit Säure übersättigt wird. Bei einer langsamen, freiwilligen Abdampfung, schiefst es in grofsen, regelmäfsigen Krystallen an, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist, und die in der Luft nicht verändert werden. Sie enthalten Wasser,

dessen Sauerstoff sich zu demjenigen der Base wie 3 : 1 verhält. Arseniksaures Ammoniak wird durch eine trokkene Destillation zersetzt, und giebt Ammoniak, Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Arsenik. Das saure Salz giebt zugleich arsenichte Säure und kein Ammoniak. Basisches arseniksaures Ammoniak ist, so wie das phosphorsaure, in Wasser schwer auflöslich. Man erhält arseniksauren Baryt, wenn eine Auflösung von krystallisirtem arseniksaurem Natron in eine Auflösung von salzsaurem Baryt getröpfelt wird. Der sich zuerst bildende Niederschlag verschwindet, aber bald schlägt sich die neutrale Verbindung als eine schuppicht-krystallinische Masse nieder. Es ist in Wasser sehr schwer auflöslich, aber nicht so unauflöslich, daſs es nicht unter fortgesetztem Waschen merklich aufgelöst wird. Es enthält Wasser, dessen Sauerstoff 2mal so viel, wie der der Base, beträgt, und 0,1182 vom Gewicht des Salzes ausmacht. Wenn man, anstatt das Natronsalz zum Barytsalze zu setzen, in umgekehrter Ordnung das Gemenge macht, so entsteht in der Auflösung saure arseniksaure Baryterde, und es bildet sich ein Gemenge von basischer und neutraler arseniksaurer Baryterde. Saure arseniksaure Baryterde wird erhalten, wenn Arseniksäure mit Baryterde gesättigt wird, bis daſs sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Man kann das Salz in Krystallen erhalten und es ist in Wasser leicht auflöslich. Wird arseniksaurer Baryt mit ätzendem Ammoniak behandelt, so erhält man basische arseniksaure Baryterde, ein in Wasser unauflösliches Salz, welches keine Kohlensäure aus der Luft anzieht, und worin die Säure mit $1\frac{1}{4}$mal so viel Base, wie im neutralen, verbunden ist. Arseniksaure Strontianerde verhält sich wie die arseniksaure Baryterde. Arseniksaure Kalkerde wird auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmaſsregeln, wie das Barytsalz, erhalten. Es kommt in der Natur in kleinen nadelförmigen Krystallen, oder in einer verworrenen Masse vor. Es ist dann nicht selten von etwas arseniksaurem Kobalt rosenroth gefärbt. Es wird in der Mineralogie Pharmacolith genannt, und kommt sehr selten vor.

Dieses Salz enthält 0,24 Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Base wie 3 : 1 verhält. Saure arseniksaure Kalkerde ist in Wasser auflöslich und kann in Krystallen erhalten werden. Das basische Salz ist unauflöslich. Arseniksaure Talkerde, Yttererde, Beryllerde, Thonerde und Zirkonerde, sind in Wasser unauflöslich. Die sauren Salze sind auflöslich, aber ob sie zum Krystallisiren gebracht werden können, ist unbekannt. Mit ätzendem Ammoniak behandelt, geben sie basische, im Wasser unauflösliche und in der Luft unveränderliche Salze.

Auf Pflanzen und auf lebendige Thiere wirkt dieses Metall, ohne Ausnahme, wie ein zerstörendes Gift. Die Arseniksäure und nach ihr die arsenichte Säure sind die giftigsten Verbindungen dieses Metalls. Ihre Salze und das Schwefelmetall sind es in weit geringerem Grade. Es ist eine für Jeden nützliche Kenntniſs, die Erscheinungen zu kennen, welche den Argwohn, daſs eine Vergiftung mit diesem gefährlichen Metalle statt gefunden habe, erlauben, und zu wissen, welches die Mittel sind, die man dagegen versuchen muſs. Die Symptome, welche von einer gefährlichen Dose Arsenik erzeugt werden, fangen ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes an. Zuerst fühlt der Leidende Schmerzen im Magen mit Angst begleitet, danach kommt eine brennende Hitze im Magen und in den Gedärmen, mit einem beinahe nicht zu stillenden Durst; darauf stellen sich nach einander Erbrechen, fürchterliche Kolikschmerzen und bisweilen ein gewaltsamer Durchfall ein, wobei der Mastdarm die Oberhaut verliert und angefressen wird; kalter Schweiſs, Ohnmachten, peinlicher Krampf in Armen und Beinen, Besinnungslosigkeit, Zuckungen und endlich der Tod. Dieser schreckliche Zustand kann oft 5 bis 10 Stunden und darüber dauern. Der todte Körper schwillt stark auf, und wenn er blutvoll war und die Jahreszeit warm ist, kommt er schnell in eine stinkende Fäulniſs, woran jedoch das Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen

des Magens entzündet, hie und da angefressen und zerstört; es ist jedoch nicht ohne Beispiel, daſs es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zufälle sichtbar gewesen sind. Die Gefäſse des Gehirns sind mit Blut überfüllt und nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so daſs sich hier im Gehirn ganz dieselben Erscheinungen wie beim Stickfluſs, obgleich in höherem Grade, zeigen. Da die Gesetze Leben für Leben fordern, so ist es nöthig, daſs alle diese Zeichen einer geschehenen Vergiftung auch durch die wirkliche Anwesenheit des Giftes in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, oder in den Stoffen, deren sich der Kranke durch das Erbrechen entledigt hat, bestätigt werde. Trifft man darunter kleine weiſse, schwere Körner, die, wenn sie auf glühenden Kohlen vor der Flamme des Löthrohrs erhitzt werden, mit dem bekannten Geruch des Arseniks sich verflüchtigen, oder, wenn sie am Boden einer an dem einen Ende zugeblasenen gläsernen Röhre mit Kohle zum Glühen gebracht werden, ein graues, metallisches Sublimat geben, so ist die Sache leicht entschieden. Man untersucht, ob sich solche Körner darin befinden, auf die Weise, daſs der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit ausgerührt werden, da die Arsenikkörner eher als die anderen Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arsenichter Säure daran festgesetzt haben. Ist die Vergiftung mit Arseniksäure oder mit aufgelöster arsenichter Säure geschehen, oder ist das Gift sehr fein gepulvert gewesen, so ist diese mechanische Behandlung ohne Erfolg. Man zerschneidet dann die Häute des Magens und legt sie in die Flüssigkeit, die man mit einigen Drachmen ätzendem Kali kocht, um alle arsenichte Säure, die sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und unter fortwährendem Kochen mit Salpetersäure gemischt, die man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich etwas ab-

scheidet, und bis die Flüssigkeit stark sauer und klar ist, und eine hellgelbe Farbe erhalten hat. Sie wird dann bei der Siedhitze filtrirt, nachher beinahe, aber nicht völlig, mit kohlensaurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen; dann wird sie mit klarem Kalkwasser, so lange sich ein Niederschlag zeigt, gekocht. Das Kalkwasser sättigt erst die überflüssige Säure, und schlägt sich darauf mit der arsenichten Säure als arsenichtsaurer Kalk, und mit Phosphorsäure, nebst anderen in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Stoffen, nieder. Wenn man, statt die Säure mit Kalkwasser zu sättigen, zuerst kaustisches Alkali zusetzt, bis daſs die Flüssigkeit alkalisch wird, und darauf Kalkwasser zugieſst, so entsteht kein Niederschlag, weil die arsenichtsaure Kalkerde vom Alkali in der Auflösung zurückgehalten wird. Der erhaltene Niederschlag wird aufs Filtrum genommen, mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Er wird jetzt mit der Hälfte seines Gewichts feingeriebener verglaster Boraxsäure gemischt, in eine kleine gläserne Retorte, oder, was noch besser ist, in eine, an einem Ende zugeblasene, gläserne Röhre gelegt, wo er zum völligen Glühen erhitzt wird. Die Boraxsäure treibt die arsenichte Säure aus, die, wenn sie vorhanden war, vom Kohlenstoff zu Arsenikmetall reducirt wird und sich in der gläsernen Röhre etwas über der glühenden Mischung sublimirt. Die gläserne Röhre überzieht sich da mit einem spiegelglänzenden Metallüberzug, oder, wenn die Quantität sehr geringe war, mit einem grauen Mehl, welches mit Behutsamkeit herausgenommen, und, auf Papier mit einem harten Körper, z. B. Eisen oder Glas, gerieben, metallischen Glanz annimmt. Wird das Papier angezündet und läſst man es glimmen, so riecht man den Rauch von verflüchtigtem Arsenik, und wenn ein wenig vom Sublimat, mit Salmiakwasser angefeuchtet, auf ein polirtes Kupferblech gelegt, und, mit einem anderen Kupferbleche bedeckt, schnell erhitzt wird, so entsteht an der Stelle eine zinnfarbige Legirung von Arsenik und Kupfer. Dieses letztere ist jedoch ein Versuch, der leicht miſslingt.

Uebrigens kann man zur weiteren Bestätigung der Probe eine kleine Portion der mit Alkali beinahe gesättigten Flüssigkeit, ehe das Kalkwasser zugesetzt wird, abnehmen und sie prüfen, *a)* mit Schwefelwasserstoffgas, welches, durchgeleitet, das Arsenik, wenn es darin enthalten sein sollte, reducirt und als gelbes Schwefelarsenik niederschlägt, und *b)* man schlägt die Salzsäure mit salpetersaurem Silber nieder, filtrirt und versetzt die saure silberhaltige Flüssigkeit, zur genauen Sättigung, mit sehr verdünntem Ammoniak, wobei, wenn sich Arsenik in der Flüssigkeit befand, ein leichter Niederschlag gebildet wird, welcher sich durch Ammoniak mit gelber Farbe auflösen läſst. Phosphorsäure macht auch mit Silber einen gelben Niederschlag, aber er läſst sich im Ammoniak weit schwerer auflösen, und die Flüssigkeit wird nicht davon gefärbt. Hiebei muſs man sich doch erinnern, daſs der Ueberschuſs von Ammoniak den Auflösungen aller thierischen Stoffe in Säuren eine gelbliche Farbe giebt; diese Probe kann also zu vielen Irrungen Anlaſs geben, wenn man sich nur danach richtet. *c)* Man macht die Flüssigkeit alkalisch durch ein wenig Alkali, und versetzt sie mit schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch Scheelisches Grün niedergeschlagen wird. Man führt als einen Beweis von der Unzuverlässigkeit dieser Reactionsproben an, daſs sie mit einem Absud von Zwiebeln nachgemacht werden können, welches in England zu einem medicinisch-gerichtlichen Versehen Anlaſs gegeben hat. Nur allein die Reductionsprobe kann als sicher angesehen werden und macht alle andern überflüssig. Wenn diese nicht gelingt, ist das Resultat immer unzuverlässig, auch wenn man bei der Behandlung des Kalkniederschlages auf Kohle vor dem Löthrohr den Arsenikgeruch zu erkennen glaubt; denn ein an diese Versuche wenig gewöhnter Untersucher kann oft im Geruch der in diesem Niederschlage enthaltenen thierischen Stoffe einen Arsenikgehalt zu erkennen glauben, der sich gar nicht darin befindet. — Nach dem Eintreffen aller dieser Umstände kann man mit Gewiſsheit erklären, daſs der Verstorbene mit Arsenik vergiftet war. Ich muſs jedoch dabei erinnern,

dafs kein Arzt oder Chemiker ein gesetzlich bestätigtes Zeugnifs über eine solche Untersuchung, wobei Gift gefunden worden war, abliefern sollte, wenn er nicht selbst beim Herausnehmen der Masse gegenwärtig gewesen ist, oder wenn sie nicht in der Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit den Siegeln und der Aufschrift dieser Zeugen versehen und bestätigt war, um hierdurch allen Unterschleifen, die sonst das Interesse einzelner Personen vielleicht verursachen könnten, auszuweichen.

Wenn man den Verdacht hegt, dafs ein plötzlich erkrankter Mensch Gift erhalten hat, sind dreierlei Rettungsmittel zu versuchen: *a) Brechmittel*, die das Gift ausleeren; *b) neutralisirende Mittel, die seine Giftigkeit* aufheben oder vermindern, und *c) involvirende, welche die* Gedärme gegen den Reiz des Gifts bedecken. Keines dieser Mittel darf versäumt werden. Man fängt mit Brechmitteln an, um die Ausleerung durch das Erbrechen zu erleichtern, welches das Gift gewöhnlich selbst hervorbringt; man giebt eine Menge lauwarmes Wasser oder Milch mit ein wenig Alkali versetzt, um ihr einen ekelhafteren Geschmack zu geben. Brechwurzel pafst gegen die Vergiftung mit Arsenik besser als andere Brechmittel, weil sie die Reizbarkeit des Magens weniger erhöht. Aber man zieht öfters schwefelsaures Zinkoxyd vor, wegen seiner schnellen Wirkung, wobei das Arsenik nicht Zeit hat, auf die inneren Häute des Magens zu wirken. Man mufs das beim Erbrechen ausgeleerte einsammeln, um es untersuchen zu können, weil die gröfste Menge des Gifts öfters auf diesem Wege fortgeht. Darauf werden neutralisirende Mittel gegeben; gegen das Arsenikgift sind dies die Alkalien oder schwefelwasserstoffhaltiges Wasser. Die ersteren verdienen den Vorzug, weil sie immer zur Hand sind, man braucht blofs auf gewöhnliche Asche kochendes Wasser zu giefsen und die Lauge mit Milch oder mit einer etwas dicken Hafersuppe zu mischen, den Kranken davon recht viel verzehren zu lassen, und immer die Dose zu wiederholen, so oft sie durch Erbrechen wieder ausge-

leert worden ist. In Ermangelung der Lauge, kann man sich einer Auflösung von harter Seife bedienen, die jedoch nicht so wirksam ist. Das Alkali verbindet sich mit der arsenichten Säure zu arsenichtsaurem Kali, welches weit weniger giftig ist, wobei die Milch oder die Hafersuppe die Häute des Magens bekleidet und sie gegen den Reitz dieser schädlichen fremden Stoffe schützt. Ich kann nicht entscheiden, ob schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, da wo es herbeigeschafft werden kann, dem Alkali vorzuziehen ist; denn es ist mir nicht bekannt, dafs man zwischen der Giftigkeit des Salzes und des Schwefelarseniks eine Vergleichung gemacht hat. Sollte diese Vergleichung zum Vortheil des letzteren ausfallen, so würde es vielleicht am besten sein, 15 bis 20 Gran Schwefelkali zu geben, welches man in sehr vielem, z. B. $\frac{1}{4}$ Berliner Quart, Wasser auflöst. Darauf lasse man Thee mit Essig trinken, um das Schwefelwasserstoffgas im Magen zu entwickeln, so wie man es gegen zu starke Wirkungen von Quecksilbermitteln zu machen gewohnt ist. Neben allem diesen mufs man die involvirenden Mittel nicht sparen, unter welchen die Milch den ersten Platz einnimmt. Nachdem alle Lebensgefahr aufgehört hat, bleibt eine Empfindlichkeit in den Gedärmen zurück, die oft durch Unvorsichtigkeit und schlechte Behandlung den Tod zur Folge haben kann. Diese Empfindlichkeit fordert einen oft wiederholten Gebrauch von Opium und Milchdiät. Im Allgemeinen ist es weit leichter, alte als junge Leute zu retten, und unter Thieren hat man gefunden, dafs sehr alte, oft ohne bedeutend davon beschwert zu werden, Dosen vertragen, die junge Thiere von derselben Gattung schnell tödten.

3. Chrom. *(Chromium.)*

Dieses Metall wurde im Jahre 1797 von Vauquelin in einem sibirischen Fossil, Bleispath genannt, entdeckt, wobei er fand, dafs dieses Fossil chromsaures Blei war. Man hat nachher dieses Metall als einen Bestandtheil verschiedener anderer Mineralien angetroffen.