

Neunter Abschnitt.

Von dem Arsenik.

Die Alten scheinen unter Arsenik die Verbindung des Arsenikmetalles mit Schwefel verstanden zu haben. Das Wort Arsenik (*arsenicum*) kommt zuerst in den Schriften des Dioscorides und einiger anderen Schriftsteller, die im Anfange der christlichen Zeitrechnung schrieben, vor. Sie scheinen dieselbe Substanz damit zu bezeichnen, welche Aristoteles *σάδαραξ*, und sein Schüler Theophrast *arsenicum* nennt. Sie hatte eine röthliche Farbe, wurde von den Alten als Pigment, auch in der Arzneikunde gebraucht, und bestand aus Arsenik und Schwefel. Plinius scheint jedoch bereits den Sandarach und Arsenik zu unterscheiden.

Des weißen Dryds des Arseniks oder was man im gemeinen Leben Arsenik nennt, erwähnt Avicenna; allein in welchem Jahre zuerst das metallische Arsenik aus diesem Dryd dargestellt wurde, ist unbekannt. Paracelsus scheint es gekannt zu haben, und Schröder beschreibt in seiner Pharmacopoe, die im Jahre 1649 erschien, einen Prozeß, es darzustellen. Eine genauere chemische Untersuchung des metallischen Arseniks wurde jedoch erst im Jahre 1733 von Brandt veranstaltet. In seiner Abhandlung, die in den Schriften der naturforschenden Gesellschaft von Upsala für das Jahr 1733 erschien, beschreibt er Seite 39 ff. nicht allein die Eigenschaften des weißen Arsenikoxyds mit Genauigkeit, sondern giebt auch zuerst ein richtiges Verfahren an, das Arsenik im metallischen Zustande darzustellen. Er mengte weißes Arsenikoxyd mit Kali und Ammonium,

und schmolz das Gemenge in einem wohl verklebten Schmelz-
iegel.

Späterhin wurden die Eigenschaften desselben von Mac-
quer (1746); von Monnet (1773) und von Bergmann
(1777) untersucht. Den Arbeiten dieser Chemisten, so wie
denen von Scheele verdanken wir den größten Theil uns-
erer Kenntnisse von diesem Metalle. Seine Verbindun-
gen mit dem Sauerstoffe sind mit großer Genauigkeit von
Proust, Rose, Bucholz, Berzelius u. a. untersucht
worden.

In der Natur kommt das Arsenik 1) gediegen vor. In
älteren Zeiten hieß das gediegene Arsenik fast durchgehends
Scherbenkobold, von seinen scherbenähnlichen abgeson-
derten Stücken und von seinem Zusammenvorkommen mit
Kobalterzen. Nach dem Gebrauche, den man von ihm
macht, wurde es Fliegenstein, auch Fliegengift, ge-
nannt. 2) Ferner in Verbindungen mit Schwefeleisen, als
Arsenikkies, von dem man zwei Arten kennt, a) den
gemeinen, welcher nach Stromeyer 60,33 Arsenikeisen
und 39,17 Schwefeleisen enthält, und b) das Weißerz. Von
dem gemeinen Arsenikkies unterscheidet sich das Weißerz im
Aeußern wenig; im chemischen Verhalten und dem Mis-
chungsbestande ist es ebenfalls der vorhergehenden Art fast
gleich; es zeichnet sich aber noch durch einen Silbergehalt aus,
welcher im Zentner von 6 Loth bis zu 1 Pfund und dar-
über abwechselt. 3) Mit Schwefel verbunden findet man
das Arsenik a) von citronengelber Farbe, als gelbes
Kauschgelb. In einer Abänderung desselben aus der
Türkei fand Klaproth: Schwefel 38; Arsenik 62;
b) von morgenrother Farbe: rothes Kauschgelb.
Aus einer Abänderung aus dem Bannat erhielt Klap-

roth: Arsenik 69, Schwefel 31. 4) Mit Sauerstoff verbunden im Zustande des Dryds a) Arsenikblüthe, einen Ueberzug auf anderen Erzen traubenartig oder in kleinen Krystallen bildend. Bestandtheile: Arsenik, Sauerstoff, Wasser. Im Zustande der Arseniksäure, die an Kalk gebunden ist, kommt es in dem Pharmacolith vor. Als Bestandtheile desselben vom Andreasberge fand Klaproth: Arseniksäure 46,5; Wasser 22,5; Kalkerde 23; Kobaltoryd 0,5; thonige Kieselerde 6. John: Arseniksäure 45,68; Wasser 23,86; Kalkerde 27,28.

Da von dem metallischen Arsenik keine Anwendung gemacht wird, so scheidet man es nicht unmittelbar aus den Erzen ab, sondern erhält es bei anderen metallurgischen Arbeiten gewöhnlich als Nebenprodukt im Zustande des weißen Dryds, weißes Arsenik genannt, vorzüglich bei'm Rösten der Kobalterze. Das Rösten geschieht in Reverberiröfen, deren Rauchfang auf eine große Strecke horizontal fortgeführt wird. Hundert Fuß ist er gemauert, dann ist er noch mit einem 150 bis 200 Fuß langen hölzernen Ansaß, den sogenannten Giftfängen, versehen. Das Dryd, das sich in diesen ansetzt, wird nachmals durch Sublimation ferner gereinigt. Zuweilen erhält man das weiße Arsenik auch durch Sublimation aus den Arsenikflusen.

Um das Arsenik im metallischen Zustande darzustellen, mengt man das weiße Arsenikoryd mit gleichen Theilen, dem Gewichte nach, schwarzem Fluß, und erhitzt das Gemenge in einer gläsernen Röhre oder Retorte, und wenn man mit größeren Mengen arbeitet, in einem Schmelztiegel, an welchen ein anderer luftdicht geklebt wurde. Indem man die Hitze bis zum Glühen des Apparates steigert, wird das Dryd hergestellt und das Metall sublimirt. Bei'm Er-

Falten des Apparates findet man es in Gestalt einer glänzenden Rinde, die ein krystallinisches Ansehn hat, und an der häufig regelmäÙige prismatische oder oktaëdrische Krystalle hängen.

1. Im metallischen Zustande hat das Arsenik eine blaugraue Farbe, beträchtlichen Glanz, läuft an der Luft an und wird schwarz. Es hat, so lange es kalt ist, keinen Geruch; wird es aber erhitzt, so stöÙt es den Geruch nach Knoblauch aus, welcher sehr charakteristisch ist.

2. Es besitzt sehr wenig Härte, und ist so spröde, daß es durch Stoßen leicht in Pulver verwandelt werden kann, auch beim leichtesten Schläge in Stücken springt.

3. Sein Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmt, indem es das flüchtigste der Metalle ist, und sich, ohne zu schmelzen, bei einer Hitze von 356° sublimirt. Wird es langsam sublimirt, so krystallisirt es in Tetraëdern, die, wie Haüy gezeigt hat, die Form seiner integrirenden Theile sind.

4. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Arseniks ist nach Lavoisier gleich 5,7633, das des sublimirten fand Thomson gleich 5,235. Bergmann giebt dasselbe gleich 8,31, Brandt gleich 8,308 an. John fand (Handwörterbuch der Chemie B. I. S. 31.) das Gewicht, sowohl des natürlichen, als durch Kunst dargestellten Metalles von 8,00 bis 8,30.

5. Unter Wasser läÙt sich das Arsenik, ohne verändert zu werden, aufbewahren; an der freien Luft hingegen verliert es bald seinen Glanz, wird schwarz und zerfällt in Pulver.

6. Das Arsenik verbindet sich mit zwei Antheilen Sauerstoff, und stellt damit zwei Oxyde dar; das weiÙe Arsenik und die Arseniksäure.

a) Setzt man das Arsenik unter dem Zutritt der Luft einer mäßigen Hitze aus, so sublimirt es sich in Gestalt eines weißen Pulvers, zugleich verbreitet es den Geruch nach Knoblauch. Wird die Hitze verstärkt, so brennt es mit blaßblauer Flamme; überhaupt muß es den verbrenlichsten Metallen beigezählt werden. Diejenige Substanz, welche sich sublimirt hat, wird weißes Arsenik, von einigen arsenigte Säure genannt. Der Chemist bereitet dieses Produkt selten, indem, wie bereits bemerkt wurde, es bei der Gewinnung anderer Metalle als Nebenprodukt in großer Menge erhalten wird.

Das weiße Arsenikoryd hat eine weiße Farbe, ist spröde, dicht und von glasigem Ansehn. Es besitzt einen scharfen, äßenden Geschmack, der zuletzt aber den Eindruck von Süße zurückläßt. Es hat einen knoblauchartigen Geruch, und gehört zu den heftigsten Giften.

Es ist flüchtig, doch in einem minderen Grade als das Metall. Nach Bergmann wird es bei einer Temperatur von ungefähr 415° verflüchtigt. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, läßt es sich schmelzen, und wird durchsichtig wie Glas, an der Luft bekommt es jedoch bald sein voriges Ansehn wieder. Durch Sublimation wird es im Zustande eines dichten, festen Rückens erhalten. Sein specifisches Gewicht ist 5,000, das des nicht sublimirten Dryds 3,706.

Nach Klaproth lösen 1000 Theile kalten Wassers $2\frac{1}{2}$ Theil von diesem Dryd auf; 1000 Theile kochenden Wassers hingegen $77\frac{1}{2}$. Nur auf diesem Wege läßt sich das Wasser damit sättigen, und bei'm Erkalten desselben behält es noch 30 Theile oder 3 Procent davon zurück.

Nach Fischer ist das weiße Arsenikoryd als solches in Wasser unauflöslich, und die scheinbare Auflösung rührt nach

ihm von einer Veränderung in seiner Grundmischung her, indem der aufgelöste Theil die Eigenschaften einer Säure annimmt, und sich einen Theil Sauerstoff von dem Antheil, welcher unaufgelöst bleibt, aneignet. Herr Phillips (Annals of philosophy, Vol. IV, p. 133; Vol. VII, p. 33; Vol. VIII, p. 152.) hat jedoch das Unstatthafte dieser Behauptung dargethan, und gezeigt, daß sowohl der aufgelöste als unaufgelöste Antheil genau von derselben Beschaffenheit sind. Da ein größerer Theil des Dryds aufgelöst bleibt, als kaltes Wasser davon aufzunehmen vermag, wenn die Auflösung mit kochendem Wasser gemacht wurde, so könnte man auf die Vermuthung gerathen, daß es in den Zustand des Hydrates übergehe. Klaproth fand jedoch, daß ein Antheil des aufgelösten Dryds, wenn er durch Verdunsten im krySTALLINISCHEN Zustande dargestellt wurde, keine Gewichtszunahme erfuhr.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd ist sehr verschieden angegeben worden. Nachstehende Tabelle enthält die von verschiedenen Naturforschern gefundenen Resultate:

Proust	100 Arsenik	+ 32,979 Sauerstoff
Thénard	100 —	+ 34,694 —
Bergelius	100 —	+ 34,263 —
Thomson	100 —	+ 34,930 —

Das weiße Arsenikdryd verbindet sich mit mehreren Säuren, wiewohl es schwierig ist, diese Zusammensetzungen im neutralen Zustande zu erhalten. Dieselben Verbindungen werden durch Einwirkung der Säuren auf metallisches Arsenik erzeugt. Die Säure bewirkt zuerst die Oxydation des Metalles, und verbindet sich nachmals mit dem Dryd.

Auch mit den Alkalien verbindet sich das weiße Arsenik

nikoxyd. Man kann es durch Schmelzen mit denselben vereinigen. Kali verbindet bei der Temperatur des Glühens sich mit zwei Theilen (dem Gewichte nach) Arsenikoxyd. In dieser Verbindung ist die Flüchtigkeit des Arseniks ganz aufgehoben. Natrum vermag, sein dreifaches Gewicht von diesem Oxyd zu fixiren. Auch wenn die Auflösungen dieser Alkalien mit dem Oxyd gekocht werden, lösen sie eine bedeutende Menge davon auf. Ist die Auflösung concentrirt, so ist sie dick und zähe, hat eine braune Farbe und stößt einen unangenehmen Geruch aus. Von Säuren wird das Oxyd zum Theil, wenn auch nicht ganz, gelöst. Ammonium löst einen Theil des Oxyds auf, eben so Kalkwasser. Kalkerde, so wie einige andere Erden, lassen sich durch Schmelzen mit demselben verbinden.

Dieser Verbindung mit den salzfähigen Grundlagen wegen zählte Fourcroy und mit ihm mehrere andere Chemiker dieses Oxyd den Säuren bei, und gaben ihm den Namen arsenigte Säure. Berthollet macht hingegen die sehr gegründete Bemerkung, daß es sich in seinem Verhalten ungleich mehr den stark oxydirten Oxyden als den Säuren nähere, und keine energischere Wirkungen auf die Alkalien äußere, als von jenen geäußert wird. Auf der andern Seite verbindet es sich mit Säuren und bildet Zusammensetzungen, in denen es ganz die Stelle einer Grundlage einnimmt. Ein anderes Kennzeichen, welches dieses Oxyd mit den Säuren gemein haben soll, nämlich die Lackmustinktur zu röthen, ist immer noch zweifelhaft.

Wird das weiße Oxyd mit schwarzem Fluß gemengt, und langsam bis zum Rothglühen in einem Gefäße erhitzt, so wird das Arsenik in den metallischen Zustand zurückgeführt, wie bereits bemerkt wurde.

b) Das Arsenik verbindet sich mit einer größeren Menge Sauerstoff, als im weißen Dryd, und stellt dann die Arseniksäure dar. Nach Scheele, der sie entdeckte, wird sie folgendermaßen bereitet. Man löst drei Theile weißes Arsenik in sieben Theilen Salzsäure auf, setzt zu der Auflösung fünf Theile Salpetersäure, und destillirt die Mischung aus einer Retorte bis zur Trockene. Die trockene Masse wird bis zum Rothglühen erhitzt, worauf man sie erkalten läßt. Sie ist Arseniksäure im festen Zustande.

Bucholz hat gezeigt, daß die ganze Menge Salzsäure, welche Scheele vorschreibt, nicht erforderlich sey. Er giebt zur Bereitung der Arseniksäure folgende abgeänderte Vorschrift. Man kocht 2 Theile Salzsäure von 1,200 specifischem Gewichte, 8 Theile weißes Arsenikoryd und 24 Theile Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewichte, so lange bis alles aufgelöst ist, und sich kein Salpetergas mehr entwickelt, verdunstet die Mischung in einem Schmelztiegel zur Trockene, und setzt den Rückstand wenige Minuten einer schwachen Rothglühhitze aus.

Das leichteste Verfahren, diese Säure zu bereiten, möchte wohl dieses seyn, das Arsenik in Salpetersäure aufzulösen, und die Auflösung zur Trockene zu verdunsten.

Das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Säure fanden

Proust	100 Arsenik	+ 52,905 Sauerstoff	
Lhenard	100	+ 56,250	—
Berzelius	100	+ 51,428	—
Thomson	100	+ 52,4	—

Von ihren Eigenschaften wird an einem andern Orte geredet werden *).

*) Neueren Untersuchungen zufolge (Annales de Chimie et de Physique, T. XI, p. 225 et suiv.) bestimmt Herr Berzelius

7. Das Arsenik verbindet sich mit dem Wasserstoffe, und wie es scheint in mehr als einem Verhältnisse.

Scheele machte die Bemerkung, daß wenn man Arseniksäure auf Zink wirken läßt, sich Wasserstoffgas entwickle, welches Arsenik aufgelöst hat, indem bei der Detonation des selben sich ein Häutchen von Arsenik absetzte.

Proust zeigte, daß diese Verbindung sich mit größerer Leichtigkeit darstellen lasse, wenn man verdünnte Schwefelsäure zugleich auf Zink und Arsenikoxyd wirken läßt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas führt das Arsenikoxyd in den regulinischen Zustand zurück, und löst es dann auf.

Trommsdorf giebt zur Bereitung des arsenikhaltigen Wasserstoffgas folgende Vorschrift. Man über

das Verhältniß der Bestandtheile im weißen Arsenikoxyd und in der Arseniksäure folgendermaßen:

Im weißen Arsenikoxyd:

Arsenik	75,81	100,000
Sauerstoff	24,19	31,907
	<u>100,00</u>	

In der Arseniksäure:

Arsenik	65,283	100,000
Sauerstoff	34,717	53,179
	<u>100,000</u>	

Herr Berzelius sucht es ferner wahrscheinlich zu machen, daß es ein Arsenikoxyd auf einer niedrigeren Stufe der Drydation als die beiden genannten gebe.

Es ist eine von mehreren Chemisten bemerkte Thatsache, daß Arsenik, welches dem Einfluß der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, zu einem schwarzen, nicht metallischen Pulver zerfällt. Aus diesem Grunde empfahl Bergmann, das Arsenik unter Wasser aufzubewahren. Herr Berzelius fand, daß 100 Theile Arsenik, die in einem mit Papier bedeckten Glase sich befanden, nach Verlauf von einigen Monaten eine Gewichtszunahme von acht Procent erlitten, die sich in der Folge nicht veränderte. Das schwarze

gießt ein Gemenge aus vier Theilen granulirtem Zink und einem Theile Arsenik mit Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt worden. Es entweicht eine große Menge Wasserstoffgas, das in dem Augenblicke seiner Entstehung mit dem Arsenik in Verührung kommt, dieses auflöst, und so in Arsenikwasserstoffgas verwandelt wird.

Stromeier empfiehlt, ein Gemisch aus 15 Theilen Zinn und 1 Theile Arsenik mit Salzsäure zu digeriren. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt alles Arsenik mit sich fort, und des Zinn bleibt rein zurück.

Gehlen, der ein Opfer dieser Versuche wurde, besreitete sich Arsenikwasserstoffgas dadurch, daß er Arsenik in

Pulver, in welches das Arsenik verwandelt worden war, löste sich weder in Wasser noch Säuren auf; wurde es hingegen mit Salzsäure digerirt, so nahm der Rückstand metallischen Glanz an, und die Salzsäure enthielt weißes Arsenikoxyd aufgelöst. Wurde es stark erhitzt, so entband sich weißes Arsenikoxyd, und als Rückstand blieb metallisches Arsenik. Herr Berzelius betrachtet das Arsenik in diesem Zustande als ein Suboxyd, oder als eine solche Verbindung der Grundlage mit dem Sauerstoffe, die weder den Charakter einer Grundlage noch Säure hat, sich demnach nicht mit anderen oxydirten Körpern verbinden kann, sich bei den schwächsten Einwirkungen zerlegt, wobei ein Theil der Grundlage reducirt, ein anderer hingegen auf einen höhern, beständigeren Grad der Drydation gebracht wird.

Als Herr Berzelius, um die Zusammensetzung dieses Suboxyds genauer zu untersuchen, sich durch das angegebene Verfahren eine neue Menge zu verschaffen suchte, fand er, daß das auf gleiche Art behandelte Arsenik selbst nach mehreren Jahren nicht in Pulver zerfiel, noch eine Gewichtszunahme erhielt, ohne jedoch im Stande zu seyn, auszumitteln, wodurch sich das metallische Arsenik, welches in Pulver zerfällt, von demjenigen unterscheidet, bei welchem dieses der Fall nicht ist.

Kalklauge erhitzte. So wie der Liquor concentrirt wurde, entwich Wasserstoffgas. Die Entwicklung desselben dauerte so lange, bis die Masse trocken wurde, und eine dunkel rothbraune Farbe annahm. Wasser zu dieser Masse gesetzt, löste sie auf; sie erhitzte sich, gerieth ins Kochen, und es entwich eine bedeutende Menge Arsenikwasserstoffgas. Gay Lüssac vermuthet, daß die rothgefärbte Substanz ein Gemenge aus einer Verbindung des metallischen Arseniks mit Kali und arseniksaurem Kali sey. Erstere zersetzt das Wasser mit Lebhaftigkeit, und der sich entbindende Wasserstoff verbindet sich mit einem Antheile Arsenik, und stellt damit Arsenikwasserstoffgas dar. (Annales de Chimie et de Physique. T. III. P. 135.)

Das Arsenikwasserstoffgas ist farblos, hat einen ekels erregenden Geruch, und wird nicht in merklicher Menge vom Wasser absorbirt.

Dem thierischen Leben ist es höchst nachtheilig, und ein brennendes Licht erlischt in demselben. Sein specifisches Gewicht fand Trommsdorff gleich 0,5293, Davy gleich 0,5552, das der atmosphärischen Luft als Einheit angenommen.

Es brennt mit blauer Flamme, und wenn es in einer Flasche mit engem Halse entzündet wird, so wird das Arsenik abgesetzt. Mengt man zwei Theile von diesem Gas mit drei Theilen Sauerstoffgas, und nähert man dem Gemenge eine Lichtflamme, so erfolgt eine Explosion, und es werden Wasser und Arsenikoryd gebildet. Gleiche Theile dieser Gasarten explodiren mit weniger lautem Knall, entzündeten sich aber mit lebhafterer Flamme. Zwei Theile von diesem Gas und ein Theil Sauerstoffgas verbrennen nicht vollständig, sondern es bleibt ein kleiner Rückstand. Den Versuchen

von Stromeyer zufolge erfordert ein Raumtheil Arsenikwasserstoffgas zum Verbrennen 0,72 Raumtheile Sauerstoffgas.

Die atmosphärische Luft verändert das Arsenikwasserstoffgas nicht. Dasselbe findet in Hinsicht des Stickgas und Wasserstoffgas statt. Salpetergas bewirkt eine Verminderung seines Volumens, die ungefähr zwei Procent beträgt. Schwefelwasserstoffgas verändert dasselbe nicht; setzt man aber gasförmige Chlorine zu einem Gemenge aus diesen beiden Gasarten, so erfolgt Verminderung des Volumens, und es setzen sich gelbgefärbte Flocken ab. Diese beiden Gasarten dienen demnach als sehr empfindliches Reagens, um die Gegenwart des Arsenikwasserstoffgas zu entdecken.

Wird concentrirte Salpetersäure schnell mit diesem Gas gemischt, so entstehen rothe Dämpfe und eine mit Flamme begleitete Explosion. Ist die Säure verdünnt, so oxydirt und entzieht sie dem Gas das Arsenik, und es bleibt reines Wasserstoffgas zurück. Trommsdorff, welcher die angeführten Thatsachen beobachtet hat, gelang es nicht, das Verhältniß der Bestandtheile in demselben auszumitteln. Stromeyer veranstaltete die Analyse desselben mittelst der Salpetersäure, und fand dasselbe, dem Gewichte nach, aus 106 Theilen Arsenik und 2,19 Wasserstoff zusammengesetzt.

Gay Lüssac und Thénard zerlegten es dadurch, daß sie Zinn in einer Glasröhre, die mit diesem Gas angefüllt war, erhitzten. Hundert Raumtheile dieses Gas, denen der Arsenikgehalt entzogen worden, dehnten sich so aus, daß sie 140 Raumtheile einnahmen. Die Zunahme des Rauminhaltes betrug demnach $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens. Nimmt man diesen Versuch und die von Stromeyer

gemachte Analyse als richtig an, so würde folgen, daß das specifische Gewicht des Arsenikwasserstoffgas 4,799 sey.

Davy fand, daß wenn dieses Gas durch Elektrizität zerlegt wurde, das Volumen desselben unverändert blieb, und das Arsenik im Zustande eines braunen Pulvers, nicht völlig metallisch, sich absonderte.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Natur dieser Zusammensetzung keinesweges genau gekannt ist. Es scheint, daß das Arsenikwasserstoffgas, das von mehreren Chemisten untersucht wurde, in seiner Zusammensetzung keinesweges gleich war. Es sey, daß dieses von Vermischung einer größeren Menge Wasserstoffgas herrühre, oder daß sich das Arsenik in verschiedenen Verhältnissen mit dem Wasserstoff verbinden könne. Gehlen erhielt bei seinen Versuchen über das Arsenikwasserstoffgas ein Gas, das keinen Geruch hatte, und das mit der leichten, kaum wahrnehmbaren Flamme des reinen Wasserstoffgas verbrannte, und auch bei diesem Verbrennen zeigte sich kein Geruch. Bewahrt man Arsenikwasserstoffgas längere Zeit in Flaschen auf, so setzt sich an den Seitenwänden derselben eine geringe Menge eines kastanienbraunen Niederschlages ab, der arsenikhaltig ist. Diese Umstände machen es wahrscheinlich, daß es wenigstens zwei Arten von Arsenikwasserstoffgas gebe.

Es giebt auch eine Verbindung des Arseniks mit dem Wasserstoffe, die im Zustande eines festen Körpers erscheint.

Um sie darzustellen, taucht man die von beiden Polen der Säule ausgehenden Drähte in Wasser, und bringt an dem Ende des negativen Poles ein Stück Arsenik an. Die beiden Bestandtheile des Wassers werden getrennt, und der Wasserstoff, welcher sich nach dem negativen Pole begiebt, verbindet sich mit dem Arsenik und stellt damit röch-

lich braune Flecken dar. Murray, der diesen Versuch wiederholte, bemerkte zwar eine Entwicklung von Wasserstoffgas an dem einen Ende des Drahtes, jedoch in geringerer Menge, als wenn ein Platindraht allein angewandt wird. Es scheint demnach, daß das braune Pulver Arseniks wasserstoff mit einer geringeren Menge Wasserstoff als in der gasförmigen Verbindung sey. (Man sehe: Recherches phys. chim. T. I. p. 232; ferner Davy in den philosophischen Transaktionen vom Jahre 1810 S. 31.)

8. Auf direktem Wege läßt sich das Arsenik nicht mit Kohlenstoff verbinden. Dasjenige Produkt hingegen, welches unter dem Namen von Cadets rauchendem Liquor bekannt ist, enthält nach Davy Arsenik und Kohle, wahrscheinlich in Verbindung mit Wasserstoff. Es wird erhalten, wenn man Arsenikoryd mit essigsaurem Kali destillirt. Dieser Liquor hat eine rothe Farbe, einen sehr stinkenden Geruch, und stößt häufige Dämpfe aus. Die Disoner Akademiasten fanden, daß wenn er so ausgegossen wurde, daß er mit der Luft in freier Berührung war, er sehr dicke Dämpfe austief, und in eine rosenrothe Flamme ausbrach. Bei der Bereitung dieses Produktes nach der Vorschrift von Cadet entwickeln sich Gasarten von ungemein stinkendem Geruch, die entzündlich sind, und Kohle, Arsenik und Wasserstoff enthalten.

9. Mit dem Schwefel läßt sich das Arsenik durch Zusammenschmelzen oder durch Sublimation verbinden. Eine ähnliche Zusammensetzung wird erhalten, wenn man das Dryd, ja die Säure selbst mit Schwefel erhitzt. Ein Theil des Schwefels, der den Sauerstoff des Dryds sich aneignet, wird in gasförmige schweflichte Säure verwandelt, die, wie Bergmann beobachtete, stets unter diesen Umständen entweicht.

Diese Schwefelverbindungen sind nach der Art der Bereitung und des Verhältnisses der Bestandtheile von rother oder gelber Farbe. Die Farbe der Schwefelarseniks ist gelb, wenn das Arsenik und Schwefel ohne Schmelzen vereinigt wurden; roth, wenn zur Bereitung das Schmelzen angewandt wurde.

Diese künstlichen Zusammensetzungen ähneln den natürlichen arsenikalischen Schwefelerzen, dem gelben und rothen Kauschgelb; sie haben daher auch denselben Namen erhalten. Das gelbe nennt man auch Auripigment, welchen Namen man auch wohl in Operment umwandelte; das rothe Sandarach, Arsenikrubin, Realgar u. s. w.

Das gelbe hat ein blätteriges und schuppiges Gefüge, das rothe kann man krystallförmig erhalten. In Hinsicht des Verhältnisses ihrer Bestandtheile herrschen unter den Chemisten verschiedene Meinungen. Man nahm an, daß in den natürlichen Schwefelverbindungen das Arsenik sich im oxydirten Zustande befinde. Proust und Lhenard zeigten, daß das Arsenik in dieser Zusammensetzung als metallisches Arsenik enthalten sey. Lhenard leitete ferner den Unterschied unter diesen beiden Arten von dem Verhältnisse der Bestandtheile ab, indem das rothe Schwefelarsenik nach ihm aus 75 Arsenik und 25 Schwefel, das gelbe aus 57 Arsenik und 43 Schwefel gebildet ist.

Hauy schloß aus dem Umstand, daß die primitive Form der Krystalle bei beiden dieselbe ist, daß sie auch in Hinsicht ihrer Grundmischung übereinkommen werden. Dadurch wurde Laugier zu einer neuen Analyse dieser Verbindungen veranlaßt. Er fand, daß jede Mischung aus Arsenik und Schwefel, die in verschlossenen Gefäßen einem zum

Schmelzen oder Sublimiren hinreichenden Feuersgrade ausgesetzt wird, sich in eine Substanz von gelber oder rother Farbe, welche die Durchsichtigkeit des Glases hat, verwandelt, und daß, abgesehen von der Farbe, jede dieser Schwefelverbindungen aus demselben Verhältnisse der Bestandtheile 58 Arsenik, 42 Schwefel gebildet ist. In dem natürlichen gelben und rothen Kauschgelb ist die Menge des Schwefels etwas geringer. Das gelbe enthält, so wie dieses früher von Klaproth gefunden wurde (man sehe Seite 247), ungefähr 38 Procent, das rothe 30 bis 31 Schwefel. Diesen Ueberschuß von Arsenik in beiden betrachtet er als nicht wesentlich zu der Zusammensetzung gehörend, sondern als zufällig, daher die Identität ihrer Krystallengestalt. Durch Anwendung von Wärme wird derselbe verflüchtigt, und es tritt das Verhältniß der Bestandtheile ein, welches im künstlichen Schwefelarsenik angetroffen wird. (Ann. de Chimie T. LXXXV. p. 52.)

Durch die Versuche des Herrn Lavgier wurde Herr Berzelius veranlaßt, diesen Gegenstand einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Er fand, wenn das natürliche Schwefelarsenik in luftleeren Gefäßen erhitzt wurde, daß sich keine Spur von weißem Arsenikoryd sublimirte; hatte hingegen die Luft freien Zutritt, so fand eine Art von Röstung der Schwefelverbindung statt, wodurch die Entbindung von gasförmiger, schweflichter Säure und weißem Arsenikoryd veranlaßt wurde. Ersteres verflüchtigte sich im gasförmigen Zustande, und letzteres setzte sich an der Wölbung des Gefäßes an.

Da nun Lavgier fand, daß das gelbe natürliche Schwefelarsenik in 100 Theilen 33,14 Schwefel enthält; die gelbe glänzende Substanz aber, welche niedergeschlagen

wird, wenn man eine Auflösung des weißen Arsenikoxyds durch Schwefelwasserstoffgas fällt, aus 39 Schwefel gegen 61 Arsenik gebildet ist, so sind in diesem Schwefelarsenik 100 Arsenik mit 46,33 Schwefel vereinigt. Herr Berzelius hält diese Bestimmung für die richtigere, weil das Auripigment stets mehr oder weniger mit Realgar gemengt ist, wodurch die bei der Analyse gefundene Menge des Schwefels vermindert wird.

Im Realgar fanden sowohl Klaproth als Laugiter 100 Theile Arsenik mit 43,67 Theilen Schwefel verbunden. Diese Menge ist aber nahe $\frac{2}{3}$ von 64,33. Genauer ist die Zahl 42,9. Es läßt sich hier aber ebenfalls annehmen, daß dem Realgar etwas Auripigment beigemischt sey, wodurch eine kleine Vermehrung des Schwefelgehaltes bewirkt wird.

Hieraus glaubt nun Herr Berzelius zu der Folgerung berechtigt zu seyn, daß Auripigment und Realgar zwei verschiedene Schwefelverbindungen sind, in denen das Verhältniß des Schwefels wie 1 zu $\frac{2}{3}$ oder wie 2 zu 3 ist.

Da Herr Berzelius das Maximum des Schwefels finden wollte, das sich mit dem Arsenik verbinden kann, so überzeugte er sich, daß sich der Schwefel fast in allen Verhältnissen mit dem Arsenik vereinigen könne. Der Schwefel schwimmt einige Zeit über dem geschmolzenen Schwefelarsenik, nach und nach mischen sie sich aber zu einer gleichartigen gelben Masse. Auf diesem Wege ließ das Arsenik sich mit seinem siebenfachen Gewichte Schwefel verbinden. Das erkaltete Schwefelarsenik war elastisch wie Caoutchouc, ganz so, wie es zuweilen bei dem Schwefel allein der Fall ist, und erst nach einigen Wochen wurde es völlig fest und hart. Die Menge des Schwefels in diesen Verbindungen

wurde dadurch bestimmt, daß sie in salpêtrichter Salzsäure aufgelöst, und die gebildete Schwefelsäure durch salzsaures Baryt gefällt wurde.

Bei der Destillation dieser Schwefelverbindungen ging zuerst Schwefel, der wenig Arsenik enthielt, über. Bei dem Fortschreiten der Operation nahm die Menge des Arseniks in dem überdestillirten Produkte zu, das zugleich gefärbter wurde, so daß die letzten Tropfen, welche sich an der Wölbung der Retorte sublimirten, eine schön rubinrothe Farbe hatten. Hieraus scheint hervorzugehen, daß die Wärme kein sicheres Mittel an die Hand giebt, die verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit dem Arsenik in bestimmten Mischungsverhältnissen darzustellen. (Man sehe: *Annales de Chimie et de Physique*. T. XI. p. 242 et suiv.)

Die Verbindungen des Arseniks mit Schwefel werden bei Unterstühung durch Wärme von den feuerbeständigen Alkalien zersezt. Auf nassem Wege machen die Alkalien sie in Wasser auflöslich; Säuren fällen aus dieser Auflösung einen Niederschlag von lebhaft gelber Farbe. Daher läßt sich eine ähnliche Verbindung darstellen, wenn man eine Auflösung von Kali mit Arsenik und Schwefel kocht, und der gelbe Niederschlag wird ebenfalls gebildet, wenn man Schwefelwasserstoff auf irgend eine arsenikalische Auflösung wirken läßt.

Kocht man Kalk, Wasser und Schwefelarsenik zusammen, so wird eine Flüssigkeit gebildet, welche, wenn sie auf mit Haaren bewachsene Theile des Körpers gestrichen wird, das Ausfallen der Haare veranlaßt; sie dient auch als Probeflüssigkeit, um die Gegenwart des Bleies im Weine zu entdecken.

10. Das Arsenik geht mit dem Phosphor eine Ver-

bindung ein. Sie erfolgt, wenn man gleiche Theile von beiden in einer Retorte mäßig erhitzt. Die Zusammensetzung ist eine glänzende Masse von schwarzer Farbe, die an der freien Luft zerfällt wird, und auf glühende Kohlen geworfen brennt. Eine ähnliche Zusammensetzung wird erhalten, wenn man Phosphor mit Arsenikoryd erhitzt.

11. Wird Arsenik in gasförmige Chlorine gebracht, so entzündet es sich von selbst, brennt mit lebhaftem Glanze und es wird Chlorine-Arsenik, eine Zusammensetzung, die sonst Arsenikbutter genannt wurde, gebildet. Die alte Vorschrift, diese Verbindung zu bereiten, ist folgende. Man macht ein Gemenge aus 6 Theilen ägendem Quecksilbersublimat und 1 Theile Arsenik, und destillirt das selbe bei gelinder Wärme aus einer Retorte. Es geht eine Flüssigkeit in die Vorlage über, welche Chlorinearsenik ist.

Dieselbe ist durchsichtig, und von der Consistenz des Oeles. Sie ist sehr flüchtig. Unter Mitwirkung der Wärme löst sie mit Leichtigkeit Schwefel und Phosphor auf; bei dem Erkalten scheiden sich jedoch diese Stoffe wieder aus. Sie löst ebenfalls Harz auf, und verbindet sich mit Baumöl und Terpenthindl. Wird sie mit Wasser gemischt, so wird sie zerfällt und es entsteht ein weißer Niederschlag, der basisches, saures Arsenikoryd ist.

Den Versuchen von Dr. John Davy zufolge, absorbiren 2 Gran Arsenik, wenn sie in Chlorinearsenik verwandelt werden, vier Kubitzoll gasförmiger Chlorine. Nun wiegen aber 4 Kubitzoll gasförmige Chlorine 3,05 Gran (engl. Maaß und Gewicht), dieses giebt für diese Zusammensetzung folgendes Verhältniß der Bestandtheile:

Arsenik	2	40
Chlorine	3	60
		<hr/> 100

12. Mit der Jodine verbindet sich das Arsenik, und stellt damit Jodine-Arsenik dar. Diese Verbindung erfolgt nach Kuhlmann (Schweigger's Journal B. XI. S. 140.), der bis jetzt allein, so viel bekannt ist, diese Verbindung untersucht hat, mit Leichtigkeit und ohne Entwicklung von Wärme. Das Jodine-Arsenik löst sich in Wasser auf, und wenn die Auflösung mit Kali gesättigt wird, so erfolgt kein Niederschlag. Wird salpetersaures Silber in die Auflösung getröpfelt, so fällt ein schwefelgelber Niederschlag zu Boden, der arseniksaures Silber ist.

13. Man macht von dem Arsenik in den Künsten mannigfaltige Anwendungen. In dem Zustande des Dryds wird es auf den Glashütten gebraucht, um dem Glase mehr Durchsichtigkeit zu geben. Wendet man es in größerer Menge an, so erhält es davon eine milchigte Undurchsichtigkeit. In den Färbereien und Druckereien ist sein Gebrauch von großer Wichtigkeit. Einige seiner Bereitungen werden als Pigmente gebraucht u. s. w.

Da das Arsenikoryd als ein sehr heftiges Gift wirkt, so wird es häufig zu Vergiftungen angewendet. Die Chemie muß Mittel an die Hand geben, bei gerichtlichen Untersuchungen durch unzweifelhafte Kennzeichen das Daseyn desselben darzuthun. Die weitere Ausführung dieses Gegenstandes findet man: Supplemente zu dem chemischen Wörterbuche u. s. w. B. I. S. 155 ff.

Berzelius bestimmt das Gewicht eines Drachentheilschen Arsenik gleich 940,77; das des weißen Dryds gleich 1240,77 und das der Arseniksäure gleich 1440,77.

Man sehe: Bergmanni Opusc. Vol. II. p. 272. Scheele phys. chem. Schr. B. II. S. 111 ff. Bucholz; in Scherer's neuem Journ. B. V. IX. S. 397, Proust

a. a. D. V. S. 519, 522. Thénard in Gehlen's Journ. B. II. S. 685. Stromeyer de hydrogenio arseniato. In den Commentariis Soc. Gött. Vol. XV.

Zehnter Abschnitt.

Von dem Selenium.

Herr Professor Berzelius bemerkte, in Gesellschaft von Gahn, auf dem Boden der großen Bleizisterne der Schwefelsäure-Fabrik zu Gripsholm einen röthlichen Schwefelschlamm. Versuche überzeugten ihn, daß die rothe Farbe weder von Eisenoryd noch Schwefelarsenik herrühre. Aus der Auflösung des Schwefels in salpêtrichter Salzsäure schlug kauftisches Ammonium einen weißen Körper in geringer Menge nieder, der vor dem Löthrohre behandelt ein Bleikörn gab, aber einen fauligen Rettiggeruch verbreitete, den Klaproth als Kennzeichen des Tellurium angiebt. Dieses veranlaßte bei den beiden genannten Chemisten die Vermuthung, daß dieses von einer geringen, dem Schwefel beigemischten Menge Tellurium herrühre. Sie wurden um so mehr in dieser Vermuthung dadurch bestärkt, da der in dieser Fabrik angewandte Schwefel bei Fahlun aus dem dortigen Schwefelkiese bereitet wird, und Assessor Gahn schon früher den Geruch nach Tellur bei den Rösthausen verspührt hatte, obgleich es ihm niemals gelingen wollte, Spuren von Tellur in diesen Erzen aufzufinden.

Berzelius unternahm eine genauere Untersuchung