fixen kaustischen Alkalien aufgenommen wird, so geben diese ein sehr einfaches Trennungsmittel ab. — Die Auflösung der beiden Metalle in Salpetersäure wird mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzt, und damit einige Zeit im Sieden erhalten. Das Wismuthoxyd fällt anfangs als weißes, säurefreies Hydrat nieder, wird aber während des Kochens gelb, indem es, wie das Kupferoxydhydrat, schon bei dieser Hitze sein Wasser verliert. Diefs geschieht so vollständig, daßs man es nach dem Auswaschen nur zu trocknen braucht, indem es dann, bis zum Glühen erhitzt, kein Wasser mehr ausgiebt. Das kaustische Kali scheint mir daher auch überhaupt zur Ausfällung des Wismuthoxyds sehr anwendbar, und dem von Rose vorgeschlagenen kohlensauren Ammoniak vorzuziehen. — Das Bleioxyd läßt sich dann aus der alkalischen Auflösung, nachdem man sie mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt hat, durch klee saure Alkalien fällen. — Erforderlich ist übrigens bei dieser Methode ebenfalls, was Rose bei der Ausfällung durch kohlensaures Ammoniak schon bemerkt, daßs keine Chlorwasserstoffsäure im Spiele sey, indem sich dann ein basisches Chlorwismuth niederschlagen würde, das von kaustischem Kali nicht zersetzt wird.

VII. *Ueber den Arsenikgehalt des Stollenwassers zu Reichenstein in Schlesien;*
von N. W. Fischer.

Bekanntlich wird die grösste Menge der im Handel vorkommenden arsenigen Säure zu Reichenstein in Schlesien gewonnen, und dort aus dem Arsenikeisen bereitet. Diefs Mineral, welches sich wesentlich von dem Arsenikkies

durch den Mangel eines Schwefelgehalts unterscheidet *), findet sich ganz dicht bei jenem Städtchen in Serpentin eingesprengt, und wird daraus bergmännisch gewonnen. Die Grubenwässer, welche aus dem daselbst befindlichen Stollen abfließen, wollte ein Brauer in Reichenbach zu seinem Geschäfte benutzen. Der Magistrat des Städtchens indess, ehe er demselben die Erlaubniß dazu ertheilte, wollte die Gewißheit haben, daß das Stollenwasser von jedem Gehalte an Arsenik gänzlich frei sey, und sandte deshalb mehrere Flaschen von diesem Wasser zur Untersuchung an Hrn. Prof. Fischer in Breslau. Letzterer fand nun wirklich Arsenik in dem Wasser, aber in so geringer Menge, daß er sich genöthigt sah, dabei von den bekannten Methoden abzugehen und eine neue anzuwenden, welche, wegen ihrer Zweckmäßigkeit und ihrer Brauchbarkeit in ähnlichen Fällen, verdient allgemein gekannt zu werden.

Nachdem eine vorläufige Prüfung mit den gewöhnlichen Reagenzien, namentlich mit hineingeleitetem Schwefelwasserstoffgas, gelehrt hatte, daß auf diese Weise kein Arsenik zu entdecken war, wurde eine bedeutende Menge (sechs Flaschen) des Wassers zur Trockne verdampft, und der Rückstand nach einander mit heißem Wasser, mit Ammoniak und mit Salzsäure behandelt, welche letztere ihn völlig auflöste. In der wässrigen und in der ammoniakalischen Lösung war auch jetzt noch kein Arsenik aufzufinden. Es wurde daher die salzsaure Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas in großem Ueberschuß behandelt. Anfangs schien auch dies nicht zu wirken; allein nach einiger Zeit entstand eine Trübung, die nach 24 Stunden bedeutend zunahm, und nach 4 bis 6 Tagen die Ablagerung eines gelb gefärbten Niederschlags zur Folge hatte. Da Schwefelarsenik für sich beim Erhitzen

*) Wie man sich noch aus der neuern Analyse von E. Hofmann (Im vorherigen Bande dieser Annalen, S. 489) erinnern wird.

keinen Knoblauchgeruch giebt, und andererseits bei einer gerichtlichen Untersuchung die Darstellung des Arsens in metallischer Gestalt unerlässlich ist, so wurde der Niederschlag, nachdem er auf einem Filtrum getrocknet, gewaschen und gewägt worden war, mit Ammoniak übergossen, welches ihn mit Zurücklassung des überschüssigen aus dem Schwefelwasserstoff herstammenden Schwefels löste.

Aus dieser ammoniakalischen Lösung, welche das vorhandene Schwefelarsenik aufgelöst enthalten mußte, ward das Arsenik auf folgende Weise abgeschieden. Setzt man zu einer solchen Lösung eine von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so fällt der Schwefel als Schwefelsilber nieder, und das Arsenik bleibt, je nachdem das Schwefelarsenik AsS^3 oder AsS^5 war, als arsenigsaures oder arseniksaures Silberoxyd in der Lösung zurück, falls nur das Ammoniak in hinreichendem Ueberschuß zugegen ist. Sättigt man daher das Ammoniak mit verdünnter Salpetersäure, so fällt das Silbersalz zu Boden, und man braucht dieses nur abzusondern, zu trocknen, mit Kochsalz zu schmelzen und in einer Röhre mit Kohle zu erhitzen, um das Arsenik in metallischer Gestalt zu erhalten; auch entwickelt das Salzgemisch, an der Luft auf Kohle geglüht, sehr leicht den bekannten Knoblauchgeruch.

Ob man arsenige Säure oder Arseniksäure in der Lösung hatte, ersieht man aus der Farbe des Silbersalzes: das arseniksaure ist braunroth, das arsenigsaure dagegen gelb. Letzteres wird bei Behandlung mit Salpetersäure roth, und ist auch daran zu erkennen, daß seine ammoniakalische Lösung beim Sieden einen Theil des Silbers in metallischer Gestalt fallen läßt, und dann nur arseniksaures Silberoxyd enthält, welches sich bei fernerer Verdunstung des Ammoniaks als braunrothes Pulver niederschlägt.

Durch dieses Verfahren wurde das Arsenik noch in

dem genannten Wasser aufgefunden, wiewohl die verschiedenen Proben desselben nur $\frac{1}{100000}$ bis $\frac{1}{600000}$ davon enthielten. Das Arsenik wurde dabei als arseniksaures Silberoxyd erhalten, war also, wie auch aus der langsamen Einwirkung des Schwefelwasserstoffs hervorgeht, als Arsensäure im Wasser vorhanden, und, wie die Unlöslichkeit des Rückstandes in Wasser und Ammoniak vermuthen läßt, darin mit Kalk verbunden.

VIII. *Neues Mittel zur Verhütung der Oxydation von Stahl und Eisen.*

Als solches empfiehlt Hr. Payen *) neuerlich die Anwendung alkalischer Lösungen, namentlich die Lösungen von Aetzkali, Aetznatron, Aetzkalk, Ammoniak, kohlen-saurem Natron und selbst von Borax, in welchen allen, wenn sie die gehörige Concentration haben, polirtes Eisen sich Monate lang unverändert erhält. Das Mittel ist indess keinesweges neu, sondern bereits vor mehreren Jahren vom Dr. Marshall Hall angegeben, wie man aus diesen Annalen, Bd. XIV (90) S. 145, sehen kann. Indess bleibt Hrn. Payen allenfalls das Verdienst, daß er seine Versuche auf eine größere Anzahl von Alkalien ausdehnte (Hr. Hall wandte nur Aetzkalk und Magnesia an), und überdies für einige derselben die Gränze der Verdünnung feststellte, welche sie, ohne ihre Schutzkraft zu verlieren, nicht überschreiten dürfen. In dieser Beziehung hat er Folgendes beobachtet: Eine bis 22° C. gesättigte Aetzkallilösung, mit dem 500fachen ihres Volumens Wasser verdünnt, schützt noch vollständig gegen das Rosten, bei 3- bis 4000maliger Verdünnung aber nicht mehr. Kalkwasser mit dem dreifachen Volume Wasser verdünnt, wirkt noch schützend, bei vierfacher Verdün-

*) *Annales de chim. et de phys. T. L p. 305.*