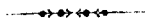


durch nochmaliges Schmelzen mit Schwefel das *Antimon. sulph. nigr.* chemisch rein.

Oxalsäure.

Im Juliheft des Archivs von diesem Jahre*) wird mitgetheilt, dass Herr Apotheker Krause jun. in Schildau aus dem Rückstand der bei der Bereitung des Aloe-Extractes erhalten wird, durch Behandlung mit Salpetersäure, Oxalsäure erzeugt habe, und zugleich wird die Vermuthung ausgesprochen, dass das Verfahren in ökonomischer Hinsicht ein vortheilhaftes zu werden verspreche. Da es immer seine Schwierigkeiten hat, aus Zucker sich Klee-säure darzustellen; da ferner die aus saurem klee-saurem Kali erzeugte immer noch etwas Kali enthält, so stellte ich sofort den Versuch genau nach der Angabe zwei Mal an, fand aber meine Erwartung nicht befriedigt. Ich erhielt zwar Oxalsäure, doch nur in geringer Menge, so dass die Kosten der verwendeten Salpetersäure durchaus nicht gedeckt wurden. Hierzu gesellte sich aber noch ein grösserer Uebelstand, nämlich die Schwierigkeit, die entstandene Oxalsäure von der Aloesäure und der Substanz, wodurch dieselbe gelb gefärbt war, wahrscheinlich Pikrin-salpetersäure, zu trennen.



Ueber Arsenik- und Kupfergehalt in den Quell- absätzen des Wildunger Sauerbrunnens;

von

Fischer in Ovelgönne.

Einer der interessantesten Vorträge, die von deutschen Naturforschern und Aerzten in Bremen im Jahre 1844 gehalten worden, ist der des Herrn Professor Walchner in Carlsruhe, wo er bei dem Eisenerze, das dort alljährlich zum Verhütten verwendet werden soll, nicht nur

*) Archiv der Pharmacie. Neue Folge. Bd. LI. S. 38.

den Grad der Schmelzbarkeit, sondern auch die das Verschmelzen beeinträchtigenden Beimengungen zu prüfen hat, und bei all diesen Untersuchungen fand, dass Arsenik und Kupfer in jedem Eisenerz mehr oder minder vergesellschaftet seien, woraus er folgern durfte, in den Ockern und Eisenabsätzen der eisenführenden Mineralwässer, in Linsen- und Bohnerz, im Rasen-Eisenstein und andern als Quellbildungen zu betrachtenden Steinen, Erden und Erzen, ebenfalls Kupfer und Arsenik zu finden.

Versuche mit jeglicher Vorsicht mit den Ockerabsätzen der Mineralquellen zu Griesbach, Rippoldsau, Rothenfels und Steinach im Schwarzwalde, von Lamscheid am Hundsrück, aus dem Brohlthal, von Cannstadt, von Ems, Schwalbach, Wiesbaden und Pyrmont ausgeführt, bestätigten die Vermuthung, dass die Gegenwart von Kupfer und Arsenik aufs entschiedenste nachgewiesen werden könne

Es konnte nicht fehlen, dass diese wichtige Entdeckung Naturforscher und Aerzte zu weitem Versuchen veranlasste, und es ergaben denn auch die Befunde von Berzelius, Tripier, Chevalier und Henry, Bauer, Flandin, Chatin, Keller, Buchner und andern, dass nicht nur in den von Walchner angeführten ockerartigen Quellabsätzen der sogenannten Stahlwässer Arsenik und Kupfer, sondern in dem Saidschützer Mineralwasser, Zinn und Kupferoxyd — in einer Quelle bei Schupfheim im Canton Luzern — Antimonoxyd, in den Quellen bei Rippoldsau, ausser Arsenik und Kupfer, Blei, Zinn und Antimon, in den Quellen von Soden und Homburg, ausser Arsen, auch Zinn, in den Stahlbrunnen zu Brückenau, ausser Arsenik und Kupfer, ebenfalls Zinn gefunden ist.

Zur Vervollständigung einer zweiten Auflage meines im Jahre 1838 ausgegebenen »Wildungen und seine Umgebungen mit besonderer Rücksicht auf seine Mineralquellen« glaubte ich die obigen Resultate der mit Scharfsinn ausgeführten Analysen nicht unberücksichtigt lassen zu dürfen, und nahm desshalb bei meinem diesjährigen Aufenthalt daselbst Veranlassung, von dem durch freiwilli-

ges Verdunsten abgelagerten Quellenschlamm, so wie von dem Kesselabsatz des zum Baden aus der Quelle zufließenden Wassers, so viel zu sammeln, als zu einer nähern Untersuchung nöthig war.

Es bestand der Erstere nach starkem Austrocknen (anfangs durch Sonnenwärme und nachheriges Erhitzen in einer Porcellanschale im Wasserbade) aus 46 Loth eines hellgelben, feinen, ockerartigen Pulvers, wovon 4 Loth hinreichend mit etwas verdünnter reiner Salzsäure übergossen und zur Aufnahme der löslichen Theile gelinde erwärmt wurden. Ein anhaltender Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung schied andern Tags aus der filtrirten Auflösung einen schmutzig weislichgelben Absatz aus, der oft abgewaschen auf ein gewogenes Filtrum mit der Spritzflasche nachgespült, getrocknet 8 Gran wog.

Diese 8 Gran getrockneten Pulvers wurden in einer kleinen Glaskugel mit lang ausgezogenem Halse, und darüber ein gleichfalls getrocknetes Gemenge von 24 Gran Cyankalium mit 24 Gran trockner Soda geschüttet und über der Spirituslampe erhitzt. Es legte sich nach einer Weile ein ausgezeichnet reiner Metallspiegel in den Hals des reichlich zur Hälfte gefüllt gewesenen Retörtchens an. Das Gewicht desselben betrug $4\frac{1}{2}$ Gran, verrieth auf einer Kohle vor dem Löthrohr durch einen starken Knoblauchgeruch, durch die Sublimation auf Kupferblech an Eisen und durch alle sonst gebräuchlichen Prüfungsmittel Arsenik.

Weitere 4 Loth des getrockneten Quellabsatzes wurden gleichfalls in chemisch reiner Salzsäure gelöst, die Auflösung filtrirt, und in dieselbe gereinigtes Schwefelwasserstoffgas bis zum Ueberschuss geleitet. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, mit Königswasser gekocht, dann eingedampft, mit ein paar Tropfen Salzsäure und etwas destillirtem Wasser angesäuert und mit Zink in einem Platintiegel über der Weingeistflamme zum Niederschlagen erhitzt. Es zeigte deutliche Spuren (besonders andern Tags) metallischen Kupfers, die sich in verdünnter und abgeschie-

dener Lösung noch bestimmter an blankpolirten Stahlflächen herausstellten.

Weitere 4 Loth des ockerartigen Quellabsatzes wurden mit schwefliger Säure erwärmt, bis alles Eisenoxyd in Eisenoxydul übergegangen war, in verdünnter Salzsäure von gleichen Theilen destillirten Wassers und reiner Salzsäure aufgelöst, Schwefelwasserstoffgas zur Umwandlung des Eisenchlorids in Eisenchlorür hineingeleitet, bis der Geruch nach mehrtägigem Stehen noch stark nach Schwefelwasserstoffgas bemerklich war.

Der Schwefelmetallniederschlag wurde ausgesüsst und dann getrocknet. Er wog 6 Gran. Die Hälfte mit Königswasser digerirt, zur Abscheidung des nicht aufgelösten Schwefels filtrirt, und die saure Auflösung mit salzsauerm Baryt niedergeschlagen, ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Durch stöchiometrische Berechnung fand sich Arsenik 0,6. Die andere Hälfte von 3 Gran zeigte im Marsh'schen Apparate ebenfalls die unzweideutigste Reaction auf Arsenik.

Wenn Figuier aus der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, welches sogleich den Niederschlag erzeuge, den Schluss zieht, dass das Metall in Gestalt des arseniksauren Natrons im Wasser gelöst sei, und dass das an der Luft in Eisenoxydhydrat übergehende Eisenoxydul beim Niederfallen die Arseniksäure mit niederreisse, so vermag ich diese Ansicht nicht zu theilen, gerade weil aus den Walchner'schen Versuchen und Entdeckungen das Vorkommen dieser Metalle in gar vielen eisenschüssigen Erdarten, in den Eisensteinen, in Rasenerzen und die zum Theil gar kein Natron enthalten, aufs evidenteste nachgewiesen ist.

Wird der aus Säure mit Schwefelwasserstoffgas gefällte, ausgewaschene und getrocknete Niederschlag in einer engen, an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Weingeistlampe erhitzt, so schmilzt er zu einer rubinrothen Flüssigkeit, giebt einen gelben Rauch, und sublimirt als durchsichtiger, wo die Hitze am intensivsten

einwirkte als rother, und nach der kälter werdenden Oeffnung der Röhre zu als gelber Beschlag, als Schwefelarsen.

Ich habe noch des Rückstandes zu erwähnen, der sich beim Sieden als unlöslich in dem zum Baden, aus der Quelle dem Kessel durch Röhren und Pumpen zugeführten Wasser (Kesselstein, unauflöslicher Verdampfungsrückstand etc.) absetzt, bevorworte indess, dass es ein kupferner Kessel ist, worin das Mineralwasser zum Erwärmen der Bäder gekocht wird.

Das Gewicht desselben betrug 10 Loth, liess nach jedesmaligem Hinzugießen von verdünnter Schwefel- und Salzsäure unter stürmischer Entwicklung eine Menge Kohlensäure frei, und konnte erst nach tagelangem Zufügen der immer verdünntern Säure von den aufgelösten Schwefelmetallen durch Filtration getrennt werden. Gewaschenes Schwefelwasserstoffgas bis zur Uebersättigung in die klare Flüssigkeit geleitet, schied andern Tags einen bräunlich-grüngelblichen schmutzigen Niederschlag aus, der mehrere Male mit destillirtem Wasser abgespült, ausgewaschen und ausgesüsst, filtrirt und getrocknet, 10 Gran betrug.

5 Gran hiervon wurden mit etwas destillirtem Wasser vorsichtig zum Kochen gebracht und dann mit einer Auflösung von kaustischem Kali versetzt, worauf sich sogleich ein starker Niederschlag von schwarzbrauner Farbe ausschied. Um alle Spuren von Kali zu trennen, wurde dieser vollkommen durch kochendes Wasser ausgesüsst, filtrirt, getrocknet und sammt Filtrum in einem Platintiegel bis zum Verkohlen des Filtrums erhitzt. Um das Kupfer zu reduciren, wurde der fast schwarze Inhalt des Tiegels mit Soda der innern Flamme des Löthrohrs auf Kohle ausgesetzt. Abgeschlämmt lagerten sich mit der eigenthümlich rothen Farbe einzelne Kupferpartikelchen ab.

Die zweiten 5 Gran sind mit einer reducirenden Mischung von kleesaurem Kali und Aetzkalk gemischt, in eine Berzelius'sche Röhre geschüttet und nach und nach von oben herab der Löthrohrflamme ausgesetzt worden, wobei sich oberhalb der erhitzten Stelle ein spiegelnder Ueber-

zug von metallischem Glanz ansetzte, der durch Reagentien, und selbst durch Wiederherstellung zu Schwefelarsen, keinen Zweifel über die Identität des metallischen Arsens zuließ.

Um aber die Menge des Arsens und anderer Metalle in den Wildunger Mineralwässern mit Bestimmtheit nachweisen zu können, steht mir muthmaasslich in Kurzem eine grössere Quantität des Quellschlammes zur Ermittlung zu Gebote, und werde ich es mir alsdann erlauben, die Resultate der Untersuchung gleichfalls mitzutheilen, wobei sich ebenfalls herausstellen wird, ob die bräunlichgelbe, durch Vermischung der salzsauren Auflösung mit schwefliger Säure entstehende Fällung, wie Herr Dr. Will sie in allen von ihm untersuchten, ockerartigen Absätzen gefunden, von Schwefelzinn herrühre.



Ueber den Gehalt an Arsen und einigen andern in Mineralwässern seltener vorkommenden Metallen in den Mineralquellen von Alexisbad;

von

Dr. L. F. Bley und E. Diesel.

Nachdem zuerst Professor Walchner in Carlsruhe das Vorkommen des Arsens und einiger anderer Metalle, welche bis dahin in den Mineralquellen nicht waren nachgewiesen worden, ermittelt und in der Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte in Bremen Septbr. 1844 zur Sprache gebracht hatte, waren viele Chemiker bemüht, die Gegenwart des Arsens, Kupfers etc. in den Mineralquellen zu erforschen. Walchner war dazu gelangt, diese Stoffe in den Mineralwässern aufzusuchen, durch die von ihm gemachte Beobachtung des Vorkommens der Spuren von Arsen und von Kupfer in den Eisenerzen, als Braun- und Spatheisen, Linsenerzen, Bohnerzen, Sumpferzen und Rasensteinerzen. Aber vor ihm, schon im Jahre 1840, hatte der Akademiker Schafhäütl die Gegenwart