

Einige Thatsachen zur Kenntniss der arsenigen Säure und ihrer Salze;

mitgetheilt von
Prof. O. B. Kühn.

Die Isomorphie der Trioxyde des Arsens und des Antimons war zwar lange schon anerkannt, aber in den Krystallen der resp. Körper nicht beobachtet, bis Wöhler mittheilte, dass in einem Kobaltrösten sich wasserhelle, perlgänzende, biegsame, dünne sechsseitige Tafeln sublimirt hätten, bisweilen mit daraufsitzenden Oktaedern; die ersten krystallisirten aus wässriger Lösung in Oktaedern und Tetraedern und zeigten sich frei von Arsensäure (*Pogg.* 26, 177.). Diese Form ist sehr selten und neuerdings nur noch von Pasteur beobachtet worden. Bei Gelegenheit der Untersuchung des arsenigsauren Silberoxyds, über welche ich sogleich einige Mittheilungen machen werde, haben sich mir Krystalle von Arsentrioxyd in der nämlichen Modification nur in anderer Aggregation dargeboten. Als nämlich eine Auflösung von arsenigsaurem Silberoxyd in Salpetersäure längere Zeit in einem bedeckten Becherglase stehen gelassen worden war, hatten sich nach und nach eine grosse Menge kleiner halbkugeliger Massen an die Wände sehr fest angesetzt; die grössten besitzen einen Durchmesser von etwa 4 Pariser Linie. Dieselben zeigen grossentheils weisse Farbe, einige sind auch dunkel, fast schwarz gefärbt durch eine mechanische Einmischung, und bestehen aus concentrisch zusammengefügt Nadeln, die jedoch wegen ihrer grossen Feinheit nur mit der Loupe sich erkennen lassen, und deren freie Enden, feine Spitzen bildend, der Oberfläche der kugeligen Massen ein rauhes Ansehen ertheilen. Sie lösten sich in Wasser bei längerem Kochen fast vollständig auf; die concentrirte Lösung setzte beim Abkühlen deutlich kleine Oktaeder ab; Salzsäure erzeugte nur ein schwaches Opalisiren; Silbersolution und Aetzammoniak brachten, auf bekannte Weise angewandt, einen lebhaft gelben Niederschlag

hervor. Eine Parthie der kugeligen Aggregate ward in eine kleine dickwandige Glasröhre gebracht, an diese mittelst eines Knies der eine Schenkel einer hufeisenförmig gebogenen Thermometerröhre befestigt; über den andern Schenkel stürzte man über Quecksilber eine enge Proberöhre, die mit heissem Quecksilber gefüllt, aber wieder zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt worden war. Als man darauf die in der ersten Röhre eingelegte, etwa 0,3 Grm. betragende Substanz erhitze, verflüchtigte sie sich alsbald fast vollständig; es blieb ein äusserst geringer Rückstand, welcher das Gewicht der Röhre noch nicht um 0,001 Grm. vermehrte; die in die Proberöhre ausgetriebene Luft verschwand aber durch das Leitungsrohr, dessen Ende bis in ihre äusserste Wölbung aufstieg, beim Abkühlen zur ersten Temperatur vollständig wieder: wäre nur ein einziges Milligramm (hier $\frac{1}{3}$ Proc.) Arsenteutoxyd zugegen gewesen, so hätte das Volum der eingeschlossenen Luft um mehr als $\frac{1}{10}$ C.C. sich vermehren müssen. Diese kugeligen Massen bestehen also dem Wesen nach nur aus Arsentrioxyd.

Ich erlaube mir, hier einige hierher gehörige Beobachtungen, welche mein Assistent, Herr Dr. H. Hirzel, in letztem Sommer gemacht hat, beizufügen. Als derselbe Arsentrioxyd zu einem gewissen Zwecke in heissem Aetzammoniak bis zur Sättigung aufgelöst hatte, erhielt er bei sehr langsamer Abkühlung sehr grosse oktaëdrische Krystalle, deren Kanten 3 Pariser Linien messen; an einer Parthie dieser Oktaëder waren die Flächen mit sehr flachen dreiseitigen Pyramiden besetzt, die Krystalle waren Triakisoktaëder, und zwar zeigten auch sehr kleine Individuen dieser Krystallisation die nämliche Form. Lässt man aber Arsentrioxyd längere Zeit mit Aetzammoniak kochen, so bilden sich beim Erkalten ausser den oktaëdrischen Krystallen, welche zuerst anschliessen, gewöhnlich auch warzen- oder sternförmig vereinigte Krystallbüschel, an welchen nur durch die Loupe die rhombische Krystallform zu erkennen ist. Je länger das Kochen unter jeweiligem Erhitzen des Aetzammoniaks fortgesetzt wird, um so grösser

fallen diese Krystalle aus: man kann auf diese Weise leicht beim Erkalten zu einzelnen grösseren Gruppen vereinigte, lebhaft perlmutterglänzende, biegsame Krystalle erhalten, welche deutliche gerade rhombische Prismen sind, und in ihrer Form mit dem natürlich vorkommenden Antimontrioxyd (Weiss-Spiessglaserz) übereinstimmen. (*Zeitschrift für Pharmacie*, 1851. pag. 83.)

Versetzt man völlig neutrales salpetersaures Silber in concentrirter wässriger Lösung mit kochender Lösung von Arsenioxyd, so wird die Flüssigkeit schlammig trübe und nimmt deutlich eine gelbe Farbe an; nach kurzer Zeit entsteht ein pulveriger gelber Niederschlag, jedoch nur in geringer Menge; eine äusserst kleine Menge Aetzammoniak erzeugt aber einen sehr starken Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd; so viel als niederfallen kann, wird hierbei gefällt, mehr Ammoniak vermehrt den Niederschlag nicht; es wird aber nicht allein arsenigsaures Silberoxyd niedergeschlagen, weil salpetersaures Ammoniak das arsenigsaure Silber auflösen kann, daher auch aus sehr stark sauren Auflösungen des Silbersalzes in Salpetersäure durch Ammoniak, auch bei vollständiger Neutralisation, nichts ausgeschieden wird. Dasselbe ist nach der Formel $3 \text{AgO} + \text{AsO}_3$ zusammengesetzt. Dies ergab sich aus folgenden Versuchen.

2,106 trocknes Silbernitrat gab 1,776 sorgfältig getrocknetes arsenigsaures Silberoxyd, und in der abfiltrirten Flüssigkeit erzeugte weder Ammoniak noch arsenige Säure einen Niederschlag, aber es war darin noch 0,034 Silber enthalten. Da nun angenommen werden kann, dass diese in 0,053 Nitrat enthalten waren, so ist also bloss das Silber von 2,053 Nitrat im niedergeschlagenen Arsenit. Man darf also den Ansatz machen:

$$2,053 : 1,776 = 170,1 : 147,2.$$

In diesen 147,2 steckt aber 1 Aeq. Silberoxyd (146,4), und es bleibt also nach Abzug desselben 31,4 für das Arsenioxyd, was so scharf, als es ein derartiger Versuch nur erwarten lässt, $\frac{1}{3}$ Aeq. ist = $\frac{1}{3}$.

Ferner wurden 1,007 der ebenso sorgfältig getrockneten

Silberverbindung von einer andern Darstellung ganz gelind erhitzt; noch lange vor dem Glühen ward die Masse dunkel, fast schwarz (bei etwas weniger behutsamem Erhitzen erhebt sich ein weisser Dampf und der schwarze Körper bedeckt sich beim Abkühlen mit einem weissen Anfluge), und diese Masse gab auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, leicht und schnell 0,714 gut geschmolzenes arsenfreies Silber, welche Menge daher bei erneuetem Umschmelzen sich nicht im Geringsten veränderte. 0,714 Silber = 0,780 Silberoxyd; und es bleibt also $1,007 - 0,780 = 227$ Arsentrioxyd, vielleicht mit einer Spur von Wasser, was ich jedoch kaum glauben kann.

$$780 : 227 = 116,4 : 33,8.$$

Also ergibt sich wieder, dass 1 Aeq. Silberoxyd mit $\frac{1}{3}$ Aeq. Arsentrioxyd verbunden sei, oder, was gleich ist, 3 Aeq. Silberoxyd mit 1 Aeq. Arsentrioxyd. Die oben erwähnte schwarze Masse könnte man demnach, wenn nichts entweicht, als ein Gemenge von $3(3\text{AgO} + \text{AsO}_3)$ und $3\text{Ag} + \text{As}$ ansehen; arsensaures Silberoxyd entsteht jedenfalls.

Eine Probe dieses arsenigsauren Silbers, welche so viel als möglich vor dem concentrirten und zerstreuten Sonnenlichte geschützt, bereitet und getrocknet worden war, und noch eine ziemlich reine gelbe Farbe besass, war nach einem Halbjahr, im Dunkeln aufbewahrt, durch und durch grünlichgelb geworden. Aetzammoniak löste in der Kälte nur wenig davon auf, und es zeigte sich noch Arsentrioxyd in der Flüssigkeit: Salpetersäure brachte einen gelben Niederschlag hervor. Beim Kochen färbte sich das Ungelöste grauschwarz, es hatte sich hier und da etwas blankes Silber sowohl in der Masse als an das Glas abgesetzt; in der Flüssigkeit gab Salpetersäure jetzt einen braunen Niederschlag; bei weiter fortgesetztem Kochen ward Stickstoffgas entwickelt und das schwarze Pulver färbte sich immer heller und heller, endlich so hell wie durch Zink gefälltes Silber, und enthielt eine sehr grosse Menge von Silberflittern; es liess sich darin jetzt keine Spur von Arsen nachweisen, und in der Flüssigkeit keine Spur von Silber.

Sehr bekannt ist, wie leicht frisch gefälltes arsenigsaures Silberoxyd in Aetzammoniak sich auflöst; daher musste die Angabe von Filhol in Liebig's und Pogendorff's Handwörterb. d. Ch. Suppl. pag. 366 auffallen, dass arsenigsaures Silberoxyd niederfallen solle, wenn man mit Arsentrioxyd gesättigtes Ammoniak mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak versetze. Der wirklich angestellte Versuch hatte ein verneinendes Ergebniss. Es ist leider nicht angegeben, woran man eine vollständige Sättigung von Ammoniak mit Arsentrioxyd leicht und sicher zu erkennen habe, und so goss ich sehr starkes Aetzammoniak auf pulverisirtes Arsentrioxyd, schüttelte das Glas stark um, und stellte es abwechselnd Viertelstunden lang an einen etwa 25° warmen Ort. Nach ungefähr 2 Stunden goss ich die völlig klare Flüssigkeit sogleich in eine vorgeschriebene Silberauflösung, welche freilich, da die Menge des Aetzammoniaks nicht bestimmt ist, auch wieder sehr verschiedene Mengen von Ammoniak enthalten kann; wie ich sie zufällig dargestellt, blieb sie unverändert, und es entstand erst ein dicker gelber Niederschlag, als ich wässrige Silberauflösung in nicht unbeträchtlicher Menge zuschüttete. Der gelbe Niederschlag war aber $= 3\text{AgO} + \text{AsO}_3$, keineswegs $2\text{AgO} + \text{AsO}_3$.

Wird das grünlich gewordene Silberarsenit mit mässig starker Salpetersäure (etwa 1,3 spec. Gew.) übergossen, so zeigen sich zuerst weisse Streifen, das Pulver klebt zusammen, wie zu einer teigigen Masse und löst sich endlich beim Schütteln auf. Beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich nach und nach ein weisser anscheinend krystallinischer Körper aus, neben einer kermesfarbigen Masse. Die unmittelbar erhaltene Solution giebt mit Aetzammoniak einen gelben Niederschlag, die gekochte aber einen braunen. Der beim Kochen ausgeschiedene krystallinische Körper liess unter der Loupe keine bestimmte Form erkennen. Beim völligen Abdampfen der Flüssigkeit entwickeln sich gelbe Dämpfe und es bleibt ein Rückstand, der am Boden des Gefässes braun, höher oben gelb aussah, und nur an einer Stelle roth, fast wie die oben erwähnte kermesfarbige

Substanz. Beim Uebergiessen dieses Rückstandes mit neuer Salpetersäure färbt er sich erst weiss, und es zeigen sich nadelförmige Kryställchen, die aber alsbald sich auflösen. Beim zweiten Abdampfen war der Rückstand noch brauner, als beim ersten Male, und zeigt mit Salpetersäure übergossen die nämlichen Erscheinungen; die braune Masse löste sich rascher als die gelben Kryställchen. Bei dritter und vierter gleicher Behandlung des Rückstandes erschien beim Abdampfen der klaren Flüssigkeit erst eine weisse Masse, welche bei weiterem Erhitzen erst orange und endlich ganz braun ward. Schon nachdem zum zweiten Male die Silberverbindung mit Salpetersäure behandelt worden war, gab sich kein Arsentrioxyd mehr zu erkennen, weder durch die Farbe des Silberniederschlags durch Aetzammoniak, noch nach Entfernung des Silbers mittelst Aetzkalis durch Goldauflösung. Es ist also nicht richtig, was Laugier und Pelletier über die Unveränderlichkeit des Silberarsenits bei Behandlung mit Salpetersäure angegeben haben (*L. Gmelin's Handb. III, 642*), und es ist dieser Irrthum um so weniger erklärlich, als im Gegentheil die höhere Oxydation des Arsentrioxys, welche sich mit einiger Gewissheit schon voraussehen liess, sogar mit Leichtigkeit vor sich geht.

Unge nau ist die in den Suppl. zu Liebig's und Poggendorff's Handwörterbuch, pag. 366 aufgeführte Angabe Reynoso's, dass das Silberarsenit in Aetzkali löslich sei. Frisch niedergeschlagenes, aber gut ausgewaschenes Silber-salz verhält sich mit ziemlich starker Aetzkalilösung bei gewöhnlicher Temperatur ganz unveränderlich: die gelbe Farbe bleibt ebenso lebhaft, wie von Anfang; nur bei längerem Stehen (ein Paar Stunden) wird die Farbe schmutzig. Erhitzt man eine concentrirte Aetzlauge mit Silbersalz, so geht dieses Schmutzigwerden schon bei 30° an, und schreitet rasch vorwärts; bei 60 bis 70° tritt in wenigen Augenblicken eine schwarze Färbung ein. Hat die Flüssigkeit nur einmal aufgeköcht, so löst sich das schwarze Pulver nicht vollständig mehr in Aetzammoniak auf: das Unlösliche muss also metallisches Silber oder Arsensilber sein.

Die alkalische Flüssigkeit enthält noch arsenige Säure, aber auch schon Arsensäure, Silber jedoch nie mehr als eine Spur: die Flüssigkeit blieb mit Chlor- und Schwefelwasserstoff völlig unverändert, oder färbte sich mit letzterem nur bräunlich. Bei längerem Kochen der alkalischen Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen schwarzen Pulver bildet sich immer mehr Arsensäure; ob die arsenige Säure vollständig verschwindet, habe ich nicht weiter untersucht, ist aber höchst wahrscheinlich.

Bei einigermaassen sorgfältiger und gründlicher angestellten Beobachtungen hat sich herausgestellt, dass arsenigsaures Kali ein Auflösungsmittel des Silberarsenits sei, keineswegs reines Alkali. Fügt man zu der alkalischen Lauge, womit man arsenigsaures Silber eine Weile digerirt hat, eine kleine Menge Arsentrioxys, so verringert sich sogleich die Masse des Silberarsenits, und das Salz kann bei Anwendung der nöthigen Menge von Arsentrioxyd und Aetzkali mit Hinterlassung des entstandenen schwarzen Silbers oder Arsensilbers vollständig in Auflösung übergeführt werden. Diese Auflöslichkeit des Silbersalzes in arsenigsaurem Kali erklärt die oben erwähnte geringe Reaction der alkalischen Flüssigkeit auf Silber: es bildet sich bei der ersten Einwirkung des Kalis auf arsenigsaures Silber doch eine grosse Menge von entsprechendem Kalisalz; bevor das Arsentrioxyd durch das Silberoxyd in Arsensäure übergeführt, und bevor noch alles Silberarsenit durch das Kali zersetzt ist, muss eine Portion des Silbersalzes in der Flüssigkeit sich vorfinden; aber diese zusammenwirkenden Umstände gehen, wie man wohl leicht übersieht, alsbald vorüber. Wird überschüssiges Arsentrioxyd angewandt, so scheint die Auflöslichkeit des Silbersalzes abzunehmen, oder wohl gar aufzuhören. Denn als eine Portion trocknes, durch Wärme etwas geschwärztes Silbersalz in eine concentrirte Aetzlauge, die etwas Arsentrioxyd enthielt, eingetragen ward, so lösten sich die ersten Theile leicht mit Ausscheidung des erwähnten schwarzen Zersetzungsproductes auf; die letzten Antheile aber blieben angelöst. Um noch mehr vom Silbersalz in Auflösung zu

versetzen, fügte ich der noch nicht filtrirten stark alkalischen Flüssigkeit noch mehr glasige arsenige Säure zu, und sah, als die Flüssigkeit auf das erste Filter gegossen ward, die durchgehenden Tropfen in der durchgegangenen Flüssigkeit einen geringen gelben Niederschlag hervorbringen. Beim zweiten oder dritten Aufgiessen von kochend-heissem Wasser, wodurch der schmutzig-gelbe Niederschlag auf dem Filter nicht verändert ward, ging eine Flüssigkeit durchs Filter, welche zwar immer noch etwas alkalisch reagirte, aber keine Spur von Silber enthielt, wohl aber viel Arsentrioxyd; denn Salzsäure erzeugte nicht die geringste Trübung, dagegen bewirkte Schwefelwasserstoff nach Zusatz von Salzsäure sogleich einen starken gelben Niederschlag, der sich in Aetzammoniak vollständig auflöste. Zum Ueberfluss ward diese ammoniakalische Auflösung noch mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt, erlitt jedoch dabei nicht die geringste sichtbare Veränderung.

Die Auflösung des Silbersalzes in arsenigsaurem Kali wird allerdings, wie a. a. O. in Liebig's und Poggen-dorff's Handwörterbuch angegeben ist, nicht durch Chlorkalium gefällt, wohl aber durch Kochsalz, so wie durch Salmiak. Letzter Niederschlag war weiss, flockig und verschwand auf Zusatz von noch mehr Salmiak. Der Niederschlag durch Chlornatrium ist schleimig, giebt aber doch das Wasser beim Filtriren leicht ab; er schwärzt sich am Lichte, kann aber kein reines Silberchlorid sein, schon seiner Aggregationsform nach; auch entwickelte der Niederschlag nach sehr gutem Auswaschen beim Verbrennen mit dem Filter sehr bedeutend den Geruch nach Arsen. In der Flüssigkeit war, ebenso wie in der mit Chlorkalium versetzten, nach etwa 24 Stunden bei sehr trübem Wetter, also nicht bei Einwirkung hellen Lichtes am Tage, ein schwarzer Niederschlag entstanden; die Salmiak enthaltende Flüssigkeit war unverändert geblieben, auch nach noch längerer Zeit.

Die Zusammensetzung des arsenigsauren Silberoxyds, die also eine andere ist oder sein kann, als wie sie in

Liebig's und Poggendorff's Handwörterb Suppl. p. 366 angegeben worden, berechnete zu der Vermuthung, dass auch beim Blei ein analoges Salz sich auffinden lassen werde. Als eine Auflösung von Bleizucker mit kochend-heisser Auflösung von Arsentrioxyd versetzt ward, entstand ein dicker Niederschlag, welcher mit lauwarmem Wasser ausgewaschen und gehörig getrocknet, beim Erhitzen leicht zu einem klaren gelben Glase schmolz, unter Sublimation von etwas Arsen und Arsentrioxyd, welches letzteres wohl durch Verbrennung aus ersterem entstanden sein mochte. Nach Auflösung des Rückstandes in verdünnter Salpetersäure war die Glasröhre an der getroffenen Stelle blind und hatte von 25,652 auf 25,634 sich vermindert. Aus der heissen salpetersauren Auflösung erschienen beim Erkalten kleine büschelförmig vereinigte prismatische Krystalle. Dieselben wurden in der Wärme unter Zusatz von etwas Salpetersäure wieder aufgelöst und das Blei durch Schwefelsäure gefällt. Man erhielt von 1,716, welche beim Glühen $0,045 = 0,88$ Proc. an Gewicht verloren, 1,183 schwefelsaures Blei, woraus sich 0,87066 Bleioxyd berechnen, oder 51,19 Proc. Dies stimmt hinreichend genau mit der Annahme zusammen, dass der Körper einfach-arsenigsaures Bleioxyd sei. Bei dieser Analyse war zwar etwas schwefelsaures Blei verloren gegangen; indess bedurfte diese Untersuchung keiner Wiederholung oder sorgfältigerer Behandlung, da die Existenz eines solchen Salzes von Berzelius schon dargethan worden ist.

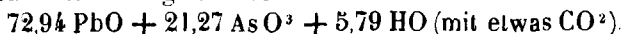
In gleicher Weise ward halbessigsaures Blei (*Acet. plumbi*) mit kochend-heisser Auflösung von Arsentrioxyd in einem Stöpselglase versetzt. Der Niederschlag war noch dicker als im ersten Versuche; nachdem er sich gesetzt hatte, zog man die klare Flüssigkeit mit dem Heber ab, und füllte das Glas von Neuem mit kochend-heissem Wasser, liess wieder sedimentiren und verfuhr in dieser Weise 5 oder 6 Mal, worauf der Niederschlag auf ein Filter gebracht, und hier unter möglichst strenger Absperrung der Luft noch einige Mal ausgesüsst ward. Beim Erhitzen schmilzt der weisse Körper noch leichter als das erste

Salz zu einer rothbraunen öligen Flüssigkeit unter Ausstossung eines sehr leichten Dampfes und Entwicklung eines schwachen ekelhaften Geruches, wie von Arsen; nach dem Abkühlen war die geschmolzene Masse orange-farben, am Boden schwarz. 1,218 verloren beim Glühen in einer Glasröhre 0,079 an Gewicht, = 6,49 Proc.; 1,828 des nämlichen Niederschlags erzeugten in Salpetersäure aufgelöst mit Schwefelsäure 1,801 Niederschlag, woraus sich 72,16 Proc. Bleioxyd berechnen. Das Salz enthielt etwas Kohlensäure; da diese aber ohne allen Zweifel nur erst während des Trocknens zugetreten sein konnte, und bei der Analyse im Glühverlust mit steckt, so darf man mit Gewissheit annehmen, dass das ganze gefundene Bleioxyd mit dem Arsentrioxyd, als dessen Gewicht das an Hundert Fehlende angesetzt werden kann, ursprünglich verbunden gewesen sei. Demnach ergibt sich:

$$21,35 : 72,16 = 99,0 : 334,6$$

d. h. das Arsentrioxyd war genau mit 3 Aeq. Bleioxyd ($3 \times 111,5$) verbunden.

Ein auf gleiche Weise dargestellter Niederschlag verlor von 0,846 im Glühen 0,049 = 5,79 Proc. 1,233 des Salzes der nämlichen Darstellung lieferte 1,222 Bleisulphat; darin sind 0,89936 Bleioxyd enthalten. Die procentische Zusammensetzung ist also:



Hier kommt also auf 99,0 AsO³ 339,5 PbO, $\frac{1}{67}$ über 3 Aeq., aber das Salz ist ohne Widerrede drittelsauer. Das Wasser, was vielleicht nicht wesentlich ist, macht fast 3 Aeq. aus.

Dies Verhältniss zeigen auch andere arsenigsaure Salze: ich habe solches bei den Salzen von Nickel, Kobalt, Zink beobachtet. Untersuchungen über die arsenigsauren Salze von Quecksilber-Semi- und -Monoxyd sind zwar angefangen, aber noch nicht zur gewünschten Sicherheit zu bringen gewesen. Drittel-arsenigsaure Magnesia habe ich in anderer Weise erhalten, als James Stein (*Liebig's Ann.* 71, 218 ff.) und endlich hat sich mir $3\text{CaO} + \text{AsO}^3$ dargeboten, als die siedend-heisse Auflösung von arseniger Säure mit Kalkwasser in starkem Ueberschusse versetzt,

und wie das Bleisalz ausgewaschen ward. Letzte Beobachtung musste für mich Veranlassung werden, das gleiche Verhältniss auch bei den übrigen Alkalien aufzusuchen; ich bin jedoch bis jetzt noch nicht so glücklich gewesen, dasselbe sicher darzustellen. Doch kann man es in dem Körper annehmen, welches aus einer Auflösung von arseniger Säure in Aetzkali durch Weingeist niedergeschlagen wird, schon in Folge der Angabe, dass die Auflösung dieses Niederschlags mit salpetersaurem Silberoxyde den gewöhnlichen gelben Niederschlag gebe, die Flüssigkeit aber nach der Fällung neutral sich verhalte. Da der gelbe Silberniederschlag $= 3\text{AgO} + \text{AsO}^3$ sein kann, vielleicht immer ist, trotz der Angaben von Pasteur und Filhol, so könnte natürlich unter den angegebenen Umständen das Kalisalz auch entsprechend zusammengesetzt sein, also $= 3\text{KaO} + \text{AsO}^3$. Man hätte demnach auch $3\text{NaO} + \text{AsO}^3$ zu vermuthen. Allein dieser Schluss scheint nicht vollkommen sicher zu sein. Löst man glasiges Arsentrionxyd in concentrirter Aetzlauge auf, und versetzt die Flüssigkeit mit Weingeist von etwa 80 Proc., so scheidet sich allerdings ein Oel aus. In der darüber stehenden Flüssigkeit müsste dann eine andere Verbindung enthalten sein, nebst dem etwa überschüssigen Kali. Hat man nicht zu wenig Arsentrionxyd angewandt, so erzeugt diese weingeistige Flüssigkeit einen weissen Niederschlag mit wenig Silberauflösung, einen hellgelben mit mehr; im ersten Falle reagirt die Flüssigkeit noch alkalisch, im letztern nicht mehr. Fügt man zu dieser weingeistigen Flüssigkeit eine verhältnissmässig kleine Menge weingeistiger Kalilösung, so wird die Fällung durch Silbersolution eher schön gelb, bleibt auch so, bis die alkalische Reaction durch den Zusatz der Silberlösung getilgt ist. So kann man noch eine zweite oder dritte Portion von Kalitinctur zufügen, ehe die Reaction des reinen Kalis durch die dunkle Färbung des Niederschlags sich bemerklich macht; und so enthielt ein Niederschlag dieser Art, der aus einer neutral gewordenen Flüssigkeit sich abgesetzt hatte, mehr als 4 Aeq. Silberoxyd auf 1 Aeq. Arsentrionxyd, ohne dass dieser Ueberschuss von Silberoxyd durch die Farbe des Niederschlags

sich zu erkennen gegeben hätte. Die wässerige Auflösung des öligen Absatzes, welche mit Silberauflösung gleich von allem Anfang an einen gelben Niederschlag giebt, zeigte, abgesehen von einem geringen Gehalte an Kohlensäure und Kieselsäure, bei den vorläufigen Analysen durch Schwefelwasserstoff annähernd das Verhältniss von $3\text{K}\text{aO} + \text{As}\text{O}^3$. Wie der weisse oder lichtgelbe Niederschlag von Silbersolution in der weingeistigen Flüssigkeit zusammengesetzt sei, habe ich selbst bis jetzt nicht untersuchen können; einer meiner Praktikanten fand in einem lichtgelben Niederschlage die Zusammensetzung $2\text{AgO} + \text{As}\text{O}^3$, hatte aber freilich nur mit einigen Decigrammen gearbeitet.

Ueber den Ozongehalt der Atmosphäre;

von

Dr. N. Gräger in Mühlhausen.

Es giebt, wie Shakespeare schon in seinem Hamlet sagt, mehr Dinge im Himmel und auf Erden, als die Schulweisheit sich träumen lässt. Was Wunder also, wenn Jemand glaubt, Eins davon erhascht zu haben; giebt's doch der Herr den Seinen bisweilen im Schlafe.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass bei Versuchen mit der Elektrisirmaschine die im Dunkeln feurige Strahlen aussendenden Spitzen am Reibzeuge u. s. w. einen eigenthümlichen phosphorartigen Geruch verbreiten; derselbe Geruch zeigt sich auch bei Entladung kräftiger elektrischer Batterien; auch hat man ihn in Räumen, in die der Blitz eingeschlagen hatte, wahrgenommen. Die Ursache dieses Geruches ist unbekannt, und erst in neuerer Zeit ist derselbe Gegenstand von Untersuchungen, besonders durch Schönbein, gewesen. Er fand hierbei, dass dieser Geruch auch dem Wasser mitgetheilt werden könne, wenn dasselbe der zersetzenden Einwirkung eines starken hydroelektrischen Paares ausgesetzt wird, wo derselbe am positiven Pole, wenn dieser aus Draht oder einer Platte aus Platin oder Gold besteht, auftritt und sich dem Wasser