

1672 der Hydrophan von dem polnischen Leibarzt Andreas Cnoeffel unter diesem Namen beschrieben wurde.

Mangansäure und
übermangansäure
Kali (mineralisch)
Chamäleon).

Die Ursache der Farbenveränderung des mineralischen Chamäleons wird von den auf Scheele folgenden Schriftstellern sehr verschieden angegeben. Einige, wie z. B. Fourcroy (1793), gaben sehr oberflächlich an, verschiedener Gehalt an Sauerstoff, Wärmestoff und vielleicht an Stickstoff möge die verschiedene Färbung bedingen; andere, wie z. B. Bucholz (1809), meinten, in der grünen Auflösung sei eine niedrigere Drydationsstufe, als der Braunstein, enthalten, und das Rothwerden beruhe auf Sauerstoffabsorption aus der Atmosphäre. Zu richtigeren Ansichten hierüber leiteten erst die Untersuchungen von Chevillot und Edwards. Diese fanden 1817, daß sich bei dem Glühen von Braunstein mit Kali kein Chamäleon bildet, wenn aller Sauerstoff der Luft abgeschlossen ist, daß die Bildung leichter im Sauerstoffgas als in der atmosphärischen Luft erfolgt, und daß dabei stets eine Sauerstoffabsorption stattfindet. Sie beobachteten, daß sich bei Anwendung von mehr Braunstein und weniger Kali unmittelbar eine rothe Verbindung bildet, welche man krystallisirt erhalten kann, und worin das Kali neutralisirt ist. 1818 fanden sie, daß auch Natron, Baryt und Strontian mit Braunstein unter Sauerstoffabsorption Salze bilden. Sie schlossen, daß sich bei diesen Operationen der Braunstein in eine Säure, die Mangansäure, verwandle (welche sie jedoch nicht isoliren konnten), und daß die grüne Auflösung des Chamäleons sich von der rothen durch größeren Kaligehalt unterscheide. Forchhammer unterschied zuerst 1820 in dem grünen und dem rothen Chamäleon zwei verschiedene Säuren des Mangans; Mitscherlich bestimmte 1830 die richtige Zusammensetzung derselben; seine Untersuchung wurde 1832 ausführlicher bekannt.

Von den Arsenikverbindungen waren am ersten die mit Schwefel bekannt. Das gelbe und das rothe Schwefelarsenik wurden von den Alten nicht unterschieden; für beide gebrauchten die Griechen die Bezeichnungen *σινδαράχη* und *ἀρσενικόν* oder *ἀρσενικόν*; die erstere findet sich schon bei Aristoteles im 4. Jahrhundert vor Chr., die zweite bei seinem Schüler Theophrastos. Im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung giebt Dioskorides weitläufigere Nachrichten über Arsenik und Sandarach;

Arsenik.
Erste Bekanntheit
mit Verbindungen
dieselben.

Arsenik.
Erste Bekanntschaft
mit Verbindungen
desselben.

jenes scheint nach seiner Beschreibung vorzüglich Auripigment, dieses Realgar gewesen zu sein; wenigstens giebt er von dem Arsenik an, das beste sei *χρυσίζον τῆ χροῶς*, goldähnlich an Farbe, von der Sandarache, man ziehe vor *τὴν κατακορῆ πυρρῶν, κινναβαρίζουσαν τὴν χροῶν*, die gefärbt röthliche, dem Drachenblut an Farbe ähnliche. In chemischer Beziehung berichtet er nur, man röste das Arsenik, indem man es in einem irdenen Geschirr erhize, bis es brenne und die Farbe verändere, ohne daß jedoch angegeben wird, welche neue Eigenschaften ihm hierdurch zukommen. Ueber die giftige Wirkung des neu entstehenden Körpers sagt Dioskorides nichts, ebensowenig Plinius, welcher letztere übrigens auch mittheilt, verfälschte sandaracha werde aus gebranntem Bleiweiß (Mennige) bereitet. Für arsenicum wird auch schon von Plinius und Vitruv die Bezeichnung auripigmentum gebraucht.

Eine bestimmte Kenntniß des weißen Arseniks oder der arsenigen Säure findet sich zuerst bei Geber im 8. Jahrhundert. In den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften wird dieser Körper von dem Schwefelarsenik nicht durch einen besonderen Namen unterschieden, sondern nur als sublimirter Arsenik bezeichnet; es scheint, daß Geber die arsenige Säure durch Verbrennen des Schwefelarseniks und durch Auffangen dessen, was dabei sublimirt, erhalten habe, und richtig bemerkt er, dieser Sublimat sei nur flüchtig, aber nicht mehr verbrennlich, wie es der Körper doch war, aus dem er entstanden; quod vero per sublimationem removeatur, patet experimento, quoniam arsenicum, quod prius ante sui sublimationem impurum erat, post ejus sublimationem inflammari se non permittit, sed solummodo sine inflammatione recedit, sagt er in seiner Summa perfectionis magisterii. Uebrigens unterscheidet Geber ein (natürliches Schwefel-) Arsenik citrinum et rubeum. Vollständiger unterschied Avicenna im 11. Jahrhundert (wie Bergman in seiner Abhandlung über den Arsenik mittheilt, ohne daß ich jedoch angeben kann, in welcher Schrift sich die angeführte Stelle befindet, und mit welchem Rechte diese Schrift Avicenna zugeschrieben wird) gelben, rothen und weißen Arsenik, und macht auch auf die giftigen Eigenschaften des letzteren und seines Sublimats aufmerksam: Arsenicum aliud est album, aliud citrinum, aliud rubeum. Album ex eo interficit, et sublimatum ex eo interficit. Der weiße Arsenik ist allen abendländischen Alchemisten bekannt. Im 15. Jahrhundert spricht Basilius Valentinus über den Arsenik im Allgemeinen in seiner »Wiederholung

des großen Steins der uralten Weisen: »In seiner Farbe ist der Arsenicus weiß, gelb und roth; er wird sublimirt für sich ohne Zusatz, und auch mit Zusatz nach vielerlei Manier. Allein so er durch Salz und den Martem (Eisen) aufgetrieben wird, ist er durchsichtig wie ein Krystall anzusehen.«

Wie der Arsenik eine Bezeichnung für ein hypothetisches Element der Metalle abgab, wurde bereits bei den Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle, Theil III, Seite 97, angeführt.

Ueber die Constitution des Arseniks (wir müssen dies Wort vorerst noch in der unbestimmten Bedeutung der früheren Zeit nehmen) hatten sehr lange viele Chemiker dieselbe aber gleich irrige Ansicht, er sei etwas Aehnliches wie Schwefel. Es scheinen zu dieser Meinung Beobachtungen an Schwefelarsenik geführt zu haben, und später die Wahrnehmung, daß der Arsenik wie der Schwefel die Metalle vererzt. So sagt schon Geber, der Arsenik sei dem Schwefel ganz ähnlich (vergl. Theil III, Seite 97); ebenso Avicenna. Später gab man genauer an, der Arsenik bestehe zum größten Theil aus Schwefel. Libavius sagt um 1600 in einer Abhandlung *De natura metallorum*: *Arsenicum est succus mineralis pinguis, inflammabilis, vicinus sulphuri, virulentior tamen ob salem conjunctum; constans pinguetudine sulphurea, hydrargyro paucio et spiritu salis.* M. Lemeroy meint in seinem *Cours de chimie* (1675): *L'arsenic est une matière minerale composée de beaucoup de soufre et de quelques sels caustiques.* Erstlich bestritt Kunkel in seinen »Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der weiße Arsenik Schwefel enthalte oder dem Schwefel ähnlich sei. — Auch spätere Chemiker meinten, ähnlich wie Libavius, in dem weißen Arsenik seien salzartige Stoffe enthalten; namentlich schien ihnen die Auflöslichkeit desselben in Wasser dieses anzuzeigen. So deutete auch Becher darauf hin, es möge Salzsäure darin enthalten sein; in Neumann's medicinischer Chemie (1749) ist die Ansicht ausgesprochen, er enthalte Schwefelsäure; der Berggrath Pörner zu Freiberg äußerte noch 1771 in seinen Anmerkungen zu Baume's Abhandlung vom Thon, in dem Arsenik befinde sich eine mit Salz- und Vitriolsäure genau verbundene kieselartige Erde.

Früher erscheint indeß auch schon die richtigere Meinung, der Arsenik sei eine metallische Substanz, sowie auch die Metallisation des gemeinen Arseniks schon lange bekannt ist. In Geber's Schrift *de fornacibus*

Frühere Ansichten
über die chemische
Natur des (weißen)
Arseniks.

Bekanntwerden des
metallischen Arseniks.

Bekanntwerden des
metallischen Ar-
seniks.

wird bereits arsenicum metallinum genannt, aber in einer undeutlichen Stelle, aus welcher sich über die Bereitung dieses Präparats, oder ob es wirklich regulinischer Arsenik war, nichts entscheiden läßt. Im 13. Jahrhundert sagt Albertus Magnus von der Metallisation des Arseniks in seiner Schrift de alchymia: Arsenicum fit metallinum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici. Im 15. Jahrhundert betrachtet Basilius Valentinus den Arsenik als eine Abart (einen Bastard) der Metalle (vergl. Theil III, Seite 94 f.), und vergleicht ihn namentlich mit Quecksilber und Antimon; »der Arsenicus ist dem Mercurio und Antimonio gleichwie ein Banckhard in der Freundschaft zugewandt«, sagt er in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«. Im 16. Jahrhundert meldet Paracelsus in seinem Tractat von natürlichen Dingen, »daß der arsenicus von Künstlern in viel Weg verendert wird und verkeret, etwan in ein metallisch Urth,« und ebendasselbst nennt er auch »arsenicum metallinum, der auff metallisch prepariert sei«. Im 17. Jahrhundert schreibt N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) von regulinischen Arsenik durch Erhitzen von weißem Arsenik mit Pottasche und Seife darzustellen. Becher betrachtet in seiner Physica subterranea (1669) den weißen Arsenik als etwas metallisches: Arsenicum ex terra sulphuris, quae inest sali communi, et metallo intermixto constat. Unter der Schwefelerde, welche im Kochsalz steckt, scheint Salzsäure verstanden zu sein, welche Becher in allen flüchtigen metallischen Substanzen annahm, so z. B. unrichtig im Quecksilber (vergl. da) und richtig in den Hornmetallen; so nennt er auch das Quecksilber einen flüssigen Arsenik, und betrachtet das Quecksilber und die Hornmetalle als Arsenikarten. — Den Arsenikfönig sicherer als durch Bereitung in einem Schmelztiegel, nämlich durch Sublimation, darzustellen, lehrte zuerst J. F. Henckel in seiner Pyritologia 1725. Diese Methode beschrieb auch G. Brandt, welcher in den Schriften der Upsaler Akademie für 1733 Beweise dafür gab, daß der regulinische Arsenik als ein wahres Halbmetall betrachtet werden müsse, dessen Kalk der weiße Arsenik sei. Diese Ansicht unterstützte J. Browall in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1744, und Monnet (1774) in einer Abhandlung über den Arsenik, welche einen von der Berliner Akademie ausgesetzten Preis davontrug; der letztere Chemiker widerlegte zugleich die immer noch hin und wieder geäußerte Ansicht, der Arsenik trage als ein Element der Metalle zu ihrer Erzeugung bei. Der weiße Arsenik wurde von nun an

als der Kalk eines eigenthümlichen Metalls anerkannt, und wengleich noch einzelne Ansichten über die Constitution und die künstliche Zusammensetzung des ersteren geäußert wurden, welche an Becher's und seiner Zeitgenossen Meinungen erinnern, so fanden sie doch keine Anhänger mehr. (So behauptete noch N. Sokoloff in den Denkschriften der Petersburger Akademie für 1782, Arsenik sei Schwefel oder Salzsäure mit brennbarer Metallerde vereinigt, was er dahin verdeutlichte, der Arsenik sei der Geist des gemeinen Schwefels, aber durch Salzsäure oder das metallische Mittelsalz derselben in seinen besondern Zustand versetzt.)

Hinsichtlich des Vorkommens des Arseniks wurden die ältesten Wahrnehmungen an den natürlichen Schwefelverbindungen gemacht. Auch an anderen Mineralien machte man schon früher Beobachtungen, welche auf einen Arsenikgehalt hätten schließen lassen können; so sagt Albertus Magnus in seiner Schrift *de rebus metallicis* von den Mineralien, welche er unter der Bezeichnung *Marchasita* zusammenfaßt (Kiese im Allgemeinen), sie enthalten zweierlei Substanzen, Schwefel, und sodann eine andere Substanz, vermöge welcher sie dem Kupfer eine weiße Farbe mittheilen können; diese zweite Substanz hält er aber für etwas Mercurialisches. Bekannter muß zu Basilius Valentinus' Zeit der Arsenikgehalt vieler Erze gewesen sein, da die bei ihm vorkommende Bezeichnung „Hüttenrauch“ für den weißen Arsenik dafür spricht, daß man damals schon die bei dem Rösten arsenhaltiger Erze entweichende Substanz beachtet habe. — Marggraf behauptete 1747, alles Zinn enthalte Arsenik, und zwar in erheblicher Quantität; das reinste im Handel vorkommende Malacca-Zinn bestehe etwa zum achten Theile seines Gewichts aus diesem Gift. (Schon C. J. Geoffroy hatte 1738 bei der Calcination der meisten Arten von Zinn einen Rauch bemerkt, der ihm arsenikalisch zu sein schien.) Marggraf's Methode, das Arsenik zu entdecken, war die, daß er das verdächtige Metall in Königswasser, das mit Salmiak bereitet war, auflöste. blieb ein Rückstand, so wurde dieser als Arsenik betrachtet, und die Krystalle, welche sich bei dem Abdampfen und Erkalten der Lösung bilden, halten nach ihm gleichfalls Arsenik, denn auf Kupfer erhitzt machen sie einen weißen Fleck und verursachen einen Knoblauchgeruch, und mit Schwefel erhitzt geben sie einen Sublimat, der für Schwefelarsenik gehalten wurde. Marggraf's Behauptung gab Veranlassung, daß in Paris eine Commission, bestehend

Vorkommen des
Arseniks.

aus H. M. Rouelle, Charlard und Bayen, niedergelegt wurde, den Arsengehalt des Zinns zu prüfen. Ihre Resultate wurden 1781 publicirt; auch sie gaben zwar an, Arsenik gefunden zu haben, aber höchstens Einen Gran in der Unze Zinn. Die Besorgnisse, welche Marggraf erregt hatte, wurden hierdurch beseitigt. — Die in letzterer Zeit wieder zur Sprache gekommene Frage über einen Arsengehalt der meteorischen Massen wurde schon 1816 durch Monheim angeregt, welcher in der (angeblich meteorischen) Eisenmasse von Aachen Arsenik fand, was durch Stromeyer bestätigt wurde.

Kennzeichen des
Arseniks.

Die Eigenschaft des Arseniks, Kupfer weiß zu färben, wurde längere Zeit als das wichtigste Kennzeichen des ersteren Stoffes betrachtet. Stephanos Alexandrinos, der im Anfange des 7. Jahrhunderts zu Alexandrien lehrte und *περὶ χρυσοποιίας πράξεις ἕννεα* (neun Abhandlungen über die Goldbereitung) schrieb, ist der erste, welcher jener Eigenschaft des Arseniks deutlich erwähnt. Geber im folgenden Jahrhundert kennt sie gleichfalls; in seiner *Summa perfectionis magisterii* sagt er, es gebe ein zweifaches Mittel, Kupfer weiß zu machen (*medicina Venerem dealbans*), Quecksilber und Arsenik; sublimirter Arsenik mit Kupfer erhitzt färbt dieses weiß, aber die Sache gelinge nur demjenigen gut, der mit den Handgriffen der Sublimation (Arsenik metallisch darzustellen?) wohl erfahren sei. Auch könne man den Arsenik zuerst mit Silber verbinden und dann die Mischung auf Kupfer anwenden; das gebe eine ganz eigenthümliche Färbung (*dealbat enim peculiore*). Diese Eigenthümlichkeit scheint man aber sehr verkannt zu haben, denn man hielt das weiße silberhaltige Kupfer geradezu für Silber; so meint Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in seiner Schrift *de esse et essentia mineralium*, man erhalte Silber, wenn man den weißen Sublimat von verbranntem Schwefelarsenik (*auripigmentum in album sublimatum*) mit Kupfer verbinde und der Mischung noch das halbe Gewicht an reinem Silber zusetze. Doch wußte schon Albertus Magnus, daß diese alchemistische Verwandlung des Kupfers in Silber nur scheinbar ist, und daß in starker Hitze sich der Arsenik vom Kupfer trennt; *arsenicum aeri conjunctum penetrat in ipsum, et convertit in candorem; si tamen diu stet in igne, aes exspirabit arsenicum, et tunc redit pristinus color cupri, sicut de facili probatur in alchymicis*, ist sein Urtheil in der Schrift *de rebus metallicis*.

Anderere Reagentien auf Arsenik wurden erst spät gesucht, nachdem man sich lange mit den trügerischsten Indicien begnügt hatte. Es zeigt dies die

eben angeführte Untersuchung Marggraf's über den Arsengehalt des Zinns, und noch in den chemischen Werken um 1780 ist als Kennzeichen einer stattgehabten Arsenikvergiftung allein das angegeben, man finde alsdann in dem Magen und den Gedärmen des Verstorbenen entzündete Stellen, und gewöhnlich auch noch Arsenik in Substanz, der sich dann, auf glühende Kohlen geworfen, an dem entstehenden Knoblauchgeruche leicht erkennen lasse. Unter denjenigen, welche sich zuerst bestrebten, den Arsenik mit größerer Sicherheit nachzuweisen, ist vorzüglich *Hahnemann* zu nennen, welcher in seiner Schrift »über die Arsenikvergiftung«, 1786, empfahl, den Arsenik, wo solcher zu vermuthen sei, in Auflösung zu bringen, und ihn hierin mittelst Kalkwasser, Schwefelwasserstoff und Kupfersalmiak nachzuweisen. — Die längere Zeit hauptsächlich angewandte Methode, den Arsenik aus Theilen des menschlichen Körpers durch Kochen derselben mit verdünntem Kali in Auflösung zu bringen, gab zuerst *B. Rose der Jüngere* 1806 an.

Kennzeichen des Arseniks.

Nachdem man den regulinischen Arsenik als ein eigenthümliches Metall erkannt hatte, betrachteten ausgezeichnete Chemiker unter den letzten Anhängern der phlogistischen Theorie den weißen Arsenik als einen chemisch unzerlegbaren Körper, das Arsenikmetall als die Verbindung desselben mit Phlogiston. Daß sich der weiße Arsenik mit wässerigen Alkalien verbinde, zeigte *Macquer* 1746 und 1748; er nannte die so entstehenden Verbindungen foies d'arsenic, Arseniklebern, was an die früheren Ansichten erinnert, wo man den weißen Arsenik als etwas dem Schwefel Aehnliches betrachtete. Ueber die richtigere Benennung dieser Verbindungen vergl. unten.

Arsenigs. Salz.

Später entdeckte man, der weiße Arsenik sei nicht vom Phlogiston gänzlich befreit, sondern er könne noch mehr dephlogistisirt (oxydirt) werden. — Die Bekanntschaft mit arseniksauren Verbindungen läßt sich weit vor die Zeit zurückverfolgen, wo man die Arseniksäure selbst darstellen lernte. Schon *Paracelsus* erhitzte den weißen Arsenik mit Salpeter, und wandte das entstehende Präparat arzneilich an; er nannte es arsenicum fixum. *Libavius* lehrte in seiner Alchymia, butyrum arsenici dadurch zu bereiten, daß man weißen Arsenik mit seinem doppelten Gewicht Salpeter gemischt nach und nach in ein glühendes Gefäß eintrage; die Masse soll darin stark erhitzt werden, ut instar butyri in lebetes resideat; refrigeratum resacet. Auch *van Helmont* wußte, daß weißer Arsenik mit Salpeter

Arseniksäure und ihre Verbindungen.

Arseniksäure und
ihre Verbindungen.

zu einem feuerfesten Salze vereinigt werden könne. N. L e m e r y beschreibt in seinem Cours de chymie ein Präparat, das er arsenic caustique nannte, und welches aus arseniksaurem und schwefelsaurem Kali mit überschüssigem Alkali bestand; es wurde durch Verpuffen von weißem Arsenik und Schwefel mit Salpeter und längeres Glühen des entstehenden Körpers erhalten. Glauber hatte in seinen novis furnis philosophicis (1648) eine Methode angegeben, Salpetersäure durch Destillation von Salpeter mit weißem Arsenik zu bereiten, aber er untersuchte den Rückstand in der Retorte nicht. M a c q u e r entdeckte 1746, daß in diesem Rückstande ein eigenthümliches krystallisirbares Salz enthalten sei, welches er sel neutre arsenical, arsenikalisches Mittelsalz, nannte; 1748 stellte er auch das arseniksaure Natron dar. In seinem Dictionnaire de chymie theilte er 1778 die Beobachtung mit, bei starker Erhitzung des weißen Arseniks mit (unreiner?) Vitriolsäure habe er einen feuerfesten glasartigen Rückstand erhalten, welcher an der Luft langsam zu einer starken Säure zerfließen sei. Er hatte hier vielleicht Arsenikssäure *), allein ohne sie als die Säure zu erkennen, welche in den von ihm entdeckten Salzen enthalten ist, obgleich damals bereits S c h e e l e die Entdeckung dieser Säure gemacht hatte. S c h e e l e beschrieb 1775, wie der weiße Arsenik noch weiter dephlogistisirt werden könne. Er bewirkte dies, indem er in ein Gemenge von weißem Arsenik und Wasser Chlor leitete, und auch durch Behandeln des weißen Arseniks mit Königswasser. Er nannte den entstehenden Körper Arsenikssäure und beschrieb seine Salze und sein Verhalten zu anderen Substanzen vollständig.

*) Aus dem Tagebuche, welches Cavendish über seine chemischen Arbeiten führte, und das theilweise in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 veröffentlicht wurde, geht hervor, daß Cavendish bereits um 1764 die Arsenikssäure sehr genau kannte. Er stellte sie dar durch Erhitzen des weißen Arseniks mit starker Salpetersäure, und erhielt nach dem Abdampfen einen festen Körper, welcher die Feuchtigkeit an der Luft anzog, wenig Wasser zur Lösung brauchte, sich als eine ziemlich starke Säure erwies, und mit Kali das gewöhnliche (M a c q u e r 'sche) Mittelsalz gab. Er erhielt dem Gewichte nach mehr Arsenikssäure, als er arsenikige Säure angewandt hatte, und schloß, dies rühre von der Aufnahme von Wasser her, denn von der Abwesenheit der Salpetersäure in der von ihm dargestellten Arsenikssäure überzeugte er sich durch einen besonderen Versuch. Er stellte noch mehrere Beobachtungen an dieser Säure an, welche er als arsenical acid bezeichnete, und von der er glaubte, sie enthalte weniger Phlogiston, als der weiße Arsenik. Von allen diesen Versuchen publicirte er aber nichts.

Außer dem, was schon oben über die früheste Kenntniß des Schwefel-^{Verbindungen des Arseniks mit Schwefel.} arseniks mitgetheilt wurde, berichten noch Dioskorides und andere Schriftsteller der Alten, das Schwefelarsenik mache die Haare ausfallen. Die Mischung von Auripigment und Kalk, welche in dem Orient zu diesem Zweck häufiger in Anwendung zu sein scheint (das Kusma der Türken), lehrte unter den Abendländern zuerst Hieronymus Rosello (unter dem angenommenen Namen Alexius Pedemontanus) in seinem Werke *de secretis* (1557) bereiten. — Daß das Schwefelarsenik neben Schwefel weißes Arsenik enthalte, glaubte man bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts; wie Becher in seiner *Physica subterranea* 1669 gemeint hatte: *Auripigmentum arsenicum* (gemeines weißes) est, nisi quod accedat terra sulphuris communis, so wurde derselbe Körper noch bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur 1787 als *oxyde d'arsenic sulfuré jaune* bezeichnet. Daß in dem reinen Realgar und Auripigment kein Sauerstoff enthalten ist, zeigte erst Proust 1801.

Das Chlorarsenik entdeckte Glauber. Seine *Furni novi philosophici* (1648) enthalten die Vorschrift: »ex Arsenico et Auripigmento ein: Butyrum oder dickes Oehl zu destilliren. — Gleichermäßig wie von dem Antimonio gelehret, also auch von Arsenico oder Auripigmento kann mit Salz und Vitriol ein dick Oehl destilliret werden.« (Bei Libavius bedeutete, wie eben angegeben wurde, *Butyrum Arsenici* arseniksaures Kali.) Bald darauf findet sich das Chlorarsenik auch in N. Lemeray's *Cours de chymie* (1675) erwähnt; es wird hier angegeben, bei der Destillation gleicher Theile Arsenik und Aethersublimat erhalte man eine ätzende Flüssigkeit, welche als *huile corrosive d'arsenic* oder *heure d'arsenic* bezeichnet wird. Pott machte in seiner *Dissertatio de auripigmento* (1720) darauf aufmerksam, daß bei Anwendung von weißem Arsenik der Proceß nicht gelinge, was Bergman in seiner Abhandlung vom Arsenik (1777) bestätigte. Die Darstellung aus arseniger Säure, Kochsalz und Vitriolöl ist schon in Leonard's Anmerkungen zu Macquer's chemischem Wörterbuche (1788) angegeben.

Das Arsenikwasserstoffgas entdeckte Scheele 1775 bei seiner Unter-^{Arsenikwasserstoff.} suchung der Arseniksäure. Ließ er diese auf Zink einwirken, so erhielt er ein Gas, welches beim Verbrennen Arsenik absetzte; er erklärte es für entzündliche Luft (Wasserstoff), welche Arsenik aufgelöst halte. Proust zeigte 1799, daß es auch entsteht, wenn Zink und verdünnte Schwefelsäure sich

mit arseniger Säure in Berührung befinden, oder wenn Schwefelsäure auf arsenikhaltende Metalle einwirkt.

Cadet's arsenikalische Flüssigkeit.

Die Arsenikverbindung, von welcher Bunsen's Untersuchungen über das Kakodyl ausgingen, wurde durch Cadet (geboren zu Paris 1731, gestorben daselbst 1799) 1760 entdeckt. Dieser destillirte eine Mischung von gleichen Theilen weißen Arseniks und essigsauren Kali's; er erhielt eine Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, deren Selbstentzündlichkeit er beobachtete. Diese Substanz wurde lange Zeit als Cadet's rauchende arsenikalische Flüssigkeit oder auch (gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts) als flüssiger Pyrophor bezeichnet.

Benennung der Arsenikverbindungen.

Die Nomenclatur der Arsenikverbindungen war längere Zeit sehr verwirrt. Die ältesten Namen arsenicum *), sandarache, auripigmentum bezeichnen das gelbe, wie das rothe Schwefelarsenik, arsenicum außerdem bald auch noch die arsenige Säure und das metallische Arsenik. Für die erstere hat Basilius Valentinus bereits die Bezeichnung Hüttenrauch, das letztere wurde als arsenicum metallinum unterschieden; Arsenicum ohne weiteres Beiwort wurde von dem 16. Jahrhundert an vorzugsweise für den weißen Arsenik gebraucht, für die Schwefelverbindungen von dieser Zeit an fast ausschließlich auripigmentum, sandarache und realgar. Woher der letztere Name stammt, kann ich nicht angeben; man findet ihn bei Libavius, der u. a. in seiner Schrift de iudicio aquarum mineralium (1597) realgaria venenosa neben Aërsublimat da nennt, wo er überhaupt von giftigen Substanzen spricht; und in seiner Abhandlung de scenastica artis wird eine cadmia (Sublimat vom Schmelzen der Erze) quaedam sulphurea et arsenicalis erwähnt, quam realgar et elimiam vel cachymiam vocant barbarie gaudentes Paracelsici. Demnach wäre das Wort aus der Paracelsus'schen Schule hervorgegangen, wo der Gebrauch von neuen Wörtern, die an sich keine Bedeutung haben, häufig war. Mit Realgar (oft heißt es

*) Die spätere alchemistische Ansicht, wonach zur Erzeugung des Goldes zwei entgegengesetzte Principien, ein männliches und ein weibliches, mitwirken sollen (vergl. Theil II, Seite 235), ließ den Arsenik wegen des Doppelsinn seines Namens (ἀρσενικόν, Arsenik, ἀρσενικός, männlich) zu einem für hermetische Arbeiten besonders gesuchten Material werden. Das Wort ἀρσενικός kommt übrigens in beiderlei Bedeutung weit vor der Zeit vor, für welche sich die Existenz einer solchen alchemistischen Ansicht zuerst nachweisen läßt.

auch Realgal) wird auch gleichzeitig rizigal oder risigallum gebraucht. (Die Schreibarten für dieses Wort sind sehr verschieden; Libavius nennt in seiner Alchymia [1595] rosagallum, Rauschgäl, id est arsenicum citrinum vel sandaracha. Fit ex arsenico et auripigmento confusis. Alii risam galli scribunt.) Die meisten dieser Benennungen gingen sowohl auf rothes als auf gelbes Schwefelarsenik; nur Realgar und Auripigment (aus dem französischen orpiment machte man auch Sperment) wurden bestimmter unterschieden. — Der weiße Arsenik hieß vorzugsweise Arsenik bis zu der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787), wo mit diesem Worte bezeichnet wurde, was bisher stets Arsenikflözgen genannt worden war. Der weiße Arsenik hieß jetzt Arsenikflözgen; Fourcroy benannte ihn um 1800 zuerst als acide arsenieux. Die Arseniksäure erhielt ihre jetzige Bezeichnung sogleich bei ihrer Entdeckung durch Scheele.

Benennung der
Arsenikverbindun-
gen.

Den Alten bereits war das natürlich vorkommende Schwefelantimon bekannt, welches überhaupt der Ausgangspunkt für die Darstellung und Untersuchung der Antimonverbindungen gewesen ist. Die chemische Bearbeitung dieses Körpers beschränkte sich im Alterthume auf wenige einfache Operationen, Rösten und Aehnliches; arzneilich wurde er nur äußerlich angewandt. Präparate desselben innerlich anzuwenden versuchte zuerst Basilius Valentinus, welcher gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in seinem »Triumphwagen des Antimonii« die chemische Geschichte dieses Metalls vollständig gab, als sie damals für irgend ein anderes vorlag. Seinem Beispiel folgten Paracelsus und alle Iatrochemiker, so daß die innerliche Anwendung der Antimonpräparate einen bedeutenden Streitpunkt in dem Kampfe der Iatrochemiker und der Anhänger der alten Galenischen Schule abgab. Es mußte hierdurch stets wieder die Aufmerksamkeit auf die Bereitung antimonialischer Heilmittel gerichtet werden, und die unter den Anhängern und Nachfolgern des Paracelsus herrschende Unsitte, daß jeder nach eignen Geheimmitteln strebte, trug gleichfalls dazu bei, daß bald von dem Antimon mehr Präparate als wirksame Arzneien angepriesen wurden, als von irgend einer andern Substanz. Außerdem arbeiteten auch die Alchemisten seit Basilius Valentinus eifrig in dem Antimon und entdeckten viele neue Verbindungen desselben, welche arzneilich anzuwenden man gleichfalls

Antimon.