

# LEHRBUCH

der

# CHEMIE

von

J. Jacob Berzelius.

Nach des Verfassers schwedischer Bearbeitung der *Blöde-  
Palmstedt'schen* Auflage übersetzt

von

*F. Wöhler.*

---

Zweiter Band, in zwei Abtheilungen.

---

DRESDEN,  
in der Arnoldischen Buchhandlung.

---

1826.

# LEHRBUCH

der

# CHEMIE

VON

J. Jacob Berzelius.



Nach des Verfassers schwedischer Bearbeitung der *Blöde-Palmstedt'schen* Auflage übersetzt

VON

F. W ö h l e r.

---

Zweiten Bandes erste Abtheilung.

---

DRESDEN,  
in der Arnoldischen Buchhandlung.

---

1826.

ROY WEB  
CLUB  
YEAR

# Inhalt.

## Zweiten Bandes erste Abtheilung.

### Metalle.

#### II. Abtheilung.

Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden: electro-  
negative Metalle.

	Seite
<b>Selen.</b>	<b>3</b>
Selenoxyd.	10
Selensäure.	11
Selenwasserstoffsäure,	17
Schwefelselen.	20
Phosphorselen.	22
Chlorselen.	23
Selenmetalle.	24
<b>Arsenik.</b>	<b>30</b>
Suboxyd.	32
Arsenichte Säure.	32
Arseniksäure.	34
Arsenikwasserstoff.	37
Schwefelarsenik.	41
Phosphorarsenik.	44
Chlorarsenik.	44
Fluorarsenik.	45
Arsenikmetalle.	45
Arsenikvergiftung.	47
<b>Chrom.</b>	<b>55</b>
Chromoxydul.	56
Chromoxyd.	58
Chromsäure.	58
Schwefelchrom.	63
Phosphorchrom.	65
<b>Molybdän.</b>	<b>67</b>
Molybdänoxydul.	69
Molybdänoxyd.	72
Molybdänsäure.	75
Blaues Molybdänoxyd.	77
Schwefelmolybdän.	80

5. **Wolfram.**  
 Wolframoxyd.  
 Wolframsäure.  
 Schwefelwolfram.  
 Chlorwolfram.  
 Fluorwolfram.
6. **Antimon.**  
 Antimonoxyd.  
 Antimonichte Säure.  
 Antimonsäure.  
 Schwefelantimon.  
 Antimonmetalle.
7. **Tellur.**  
 Telluroxyd.  
 Tellurwasserstoff.  
 Schwefeltellur.  
 Tellurmetalle.
8. **Tantal.**  
 Tantaloxyd.  
 Tantalsäure.  
 Schwefeltantal.  
 Chlortantal.  
 Fluortantal.  
 Tantalmetalle.
9. **Titan.**  
 Titanoxyd.  
 Titansäure.  
 Schwefeltitan.  
 Chlortitan.  
 Fluortitan.
10. **Osmium.**  
 Osmiumoxyd.  
 Chlorosmium.
11. **Gold.**  
 Goldoxyde.  
 Schwefelgold.  
 Phosphorgold.  
 Goldlegirungen.

### III. Abtheilung.

Metalle, welche vorzugsweise Salabasen bilden:  
 electropositive Metalle.

1. **Platin.**  
 Platinoxide.  
 Schwefelplatin.  
 Phosphorplatin.

# Inhalt,

V

	Seite
Borplatin. Kieselplatin.	182
Platinlegirungen.	183
2. Iridium.	187
Iridiumoxyde.	189
Schwefeliridium.	190
Iridiumlegirungen.	191
3. Rhodium.	191
Rhodiumoxyde.	192
Schwefelrhodium.	195
Rhodiumlegirungen.	195
4. Palladium.	196
Palladiumoxyd.	199
Schwefelpalladium.	199
Kohlenstoffpalladium.	200
Palladiumlegirungen.	201
5. Silber.	201
Silberoxyde.	206
Schwefelsilber.	209
Phosphorsilber.	211
Silberlegirungen.	211
6. Quecksilber.	219
Quecksilberoxyde.	222
Schwefelquecksilber.	227
Phosphorquecksilber.	230
Amalgame.	230
7. Kupfer.	235
Kupferoxyde.	241
Schwefelkupfer.	246
Phosphorkupfer.	248
Kupferlegirungen.	249
8. Uran.	252
Uranoxyde.	254
Schwefeluran.	259
9. Wismuth.	260
Wismuthoxyde.	262
Schwefelwismuth.	263
Wismuthlegirungen.	264
10. Zinn.	266
Zinnoxide.	269
Schwefelzinn.	277
Phosphorzinn.	281
Zinnlegirungen.	282
11. Blei.	286
Bleioxyde.	288
Schwefelblei.	292
Phosphorblei.	293
Bleilegirungen.	294

12. Cadmium.
    - Cadmiumoxyd.
    - Schwefelcadmium.
    - Phosphorcadmium.
    - Cadmiumlegirungen.
  13. Zink.
    - Zinkoxyde.
    - Schwefelzink.
    - Phosphorzink.
    - Zinklegirungen.
  14. Nickel.
    - Nickeloxyde.
    - Schwefelnickel.
    - Phosphornickel.
    - Nickellegirungen.
  15. Kobalt.
    - Kobaltoxyde.
    - Kobaltsäure.
    - Schwefelkobalt.
    - Phosphorkobalt.
    - Kobaltlegirungen.
  16. Eisen.
    - Eisenoxyde.
    - Schwefeleisen.
    - Phosphoreisen.
    - Kohlenstoffeisen.
    - Boreisen, Kieseisen.
    - Eisenlegirungen.
  17. Mangan.
    - Manganoxyde.
    - Mangansäure.
    - Schwefelmangan.
    - Phosphormangan.
    - Kohlenstoffmangan.
    - Manganlegirungen.
  18. Cerium.
    - Ceroxyde.
    - Schwefelcerium.
    - Kohlenstoffcerium.
-

# LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

*J. Jacob Berzelius.*

---

Zweiten Bandes erste Abtheilung.

---





---

## II. Abtheilung.

Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden; elektronegative Metalle.

### 1. Selen. (Selenium.)

Dieser Körper wurde, im Jahre 1817, auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft mit Herrn Gottlieb Gahn, die Methode, deren man sich zur Bereitung der Schwefelsäure zu Gripsholm bedient. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher, bei einer Prüfung vor dem Löthrohre, wie verfaulter Rettig roch und ein Bleikorn zurückließ. Dieser Geruch ist von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Herr Gahn bemerkte dabei, daß er bei den Röstgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, oft einen Geruch von Tellur bemerkt hatte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich bloß deswegen anstellte, um das Tellur abzuscheiden, wobei aber kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich ließ dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine größere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführli-

chen Untersuchung, wobei ich fand, daß sie einen vorher unbekanntem Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnelt. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selen, vom griechischen Worte Selene, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.

Selen scheint sehr sparsam verbreitet zu sein. In Schweden kam es vormals in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein, in der jetzt nicht mehr betriebenen Kupfergrube bei Skrickerum in Småland, vor; bei Åtvidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Quantitäten im grobwüflichten Bleiglanz. In Norwegen ist es in Verbindung mit Tellur und Wismuth vorgekommen; es scheint in einigen tellurhaltigen Golderzen in Siebenbürgen enthalten zu sein, und es ist neulich von Zinken in Verbindung mit Blei, Kupfer und Quecksilber auf dem Harz, von Stromeier in Verbindung mit Schwefel auf den Liparischen Inseln, und außerdem in mehreren Arten deutscher und englischer Schwefelsäure gefunden worden.

Was die Gewinnung dieses Metalles betrifft, so will ich die Methode angeben, deren ich mich bediente, um es aus dem ziegelrothen Schwefelschlamm abzuscheiden, welcher sich auf dem Boden der Bleikammer in der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm absetzte, wenn Fahluner Schwefel angewandt wurde. Dieser Schlamm enthält eine gewisse Menge Selen mit sehr viel Schwefel und nicht weniger als 7 anderen Metallen, nämlich Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei vermischt. Der Prozeß, es auszuziehen, ist also ziemlich lang. Der Schwefelschlamm wird 24 bis 48 Stunden lang mit Königswasser digerirt, womit er zur Consistenz eines dünnen Breies angerührt wird. Wenn das Gemenge während dieser Operation nach verfaultem Rettig zu riechen anfängt, muß mehr Königswasser zugesetzt werden. Nach beendigter Digestion hat die Masse ihre vom Selen herführende rothe Farbe verloren, und der unaufgelöste Schwefel hat eine schmutzig-grünliche Farbe. Es wird

nachher Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf dem Filtrum gut gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, welches Selen, in Begleitung von Kupfer, Zinn, Arsenik und Quecksilber niederschlägt. Das Zink und das Eisen bleiben in der Auflösung zurück, und das Blei bleibt als schwefelsaures Bleioxyd unter dem Schwefel unauflöst übrig. Der erhaltene Niederschlag ist schmutzig-gelb. Er wird in concentrirtem Königswasser wieder aufgelöst, und man hört nicht eher auf, den unauflösten Schwefel mit neuem Königswasser zu digeriren, als bis er eine rein citrongelbe Farbe angenommen hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, bis das meiste der überschüssigen Säure verdampft ist. Sie ist nun ein Gemenge von schwefelsaurem Zinnoxyd, Chlorzinn, Chlorquecksilber, ein wenig Arsensäure und sehr viel Selensäure. Die Flüssigkeit wird jetzt in kleinen Portionen mit einer Auflösung von kaustischem Kali vermischt, wodurch das Zinnoxyd und das Quecksilberoxyd ausgefällt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und in einem Platintiegel geglüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber abzuscheiden. Die gebrannte Masse wird in einem warmen Mörser schnell zu feinem Pulver gerieben und mit gleichem Gewichte, oder etwas mehr, vorher feingeriebenen Salmiak vermischt, wonach die Masse in eine gläserne Retorte gebracht, und bei einer allmählich vermehrten Hitze erhitzt wird. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und Wasser, die ein wenig mechanisch anhängendes Selen enthalten und daher in einer Vorlage gesammelt werden müssen, und bei einer vermehrten Hitze sublimirt sich Selen als ein schwarzer oder brauner Anflug. Erhitzt man das Gemenge langsam, so ist es hinreichend, die Operation so lange fortzusetzen, bis sich eine Portion Salmiak sublimirt hat, weil dann die ganze Quantität Selen reducirt ist. Die Theorie dieser Operation ist, daß von den mit dem Salmiak vermischten Kalisalzen, nur das selensaure zu selensaurem Ammoniak zersetzt wird, welches bei einer höheren Tem-

peratur auf die Art zerlegt wird, daß der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten des Sauerstoffs der Selensäure oxydirt, und sich Selen unter Entwicklung von Stickstoffgas reducirt, wobei letzteres einen Antheil Selen, in einer Temperatur, worin dieses nicht flüchtig ist, mit sich führt. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wird mit Wasser übergossen, welches die Salze auflöst und das Selen unaufgelöst zurückläßt, welches jetzt auf dem Filtrum gesammelt wird; man wäscht es gut aus, trocknet es, und destillirt es bei angelgender Glühhitze in einer kleinen gläsernen Retorte.

Die überdestillirte ammoniakalische Flüssigkeit enthält gewöhnlich ein wenig Selen; dasselbe kann auch mit der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze der Fall sein. Man verdampft das Ammoniak, mischt die Flüssigkeiten mit einander, erhitzt sie bis zum Kochen und setzt nur in kleinen Portionen wässrige schwefelichte Säure zu, welche das Selen reducirt und es in schwarzen Flocken niederschlägt.

Es ist wahrscheinlich, daß man aus den selenhaltigen Bleiglanzen, die bei Fahlun und Ätwidaberg vorkommen, Selen im Großen würde bereiten können, wenn diese in einem ähnlichen Ofen, wie der in Fahlun zur Bereitung des Schwefels eingerichtete, geröstet würden; dieses müßte aber bei einem so großen Zutritt von Luft geschehen, daß der Schwefel entweder gänzlich, oder zum größten Theil verbrannt würde.

Selen ist, seinen chemischen Eigenschaften zufolge, einer der interessantesten Körper, und es ist also für die Chemiker von dem größten Interesse, sich ihn verschaffen zu können.

Selen für sich in metallischer Form hat folgende Eigenschaften:

Wenn Selen nach vorhergegangener Destillation erkaltet, so nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkler, in's Rothbraune fallender Farbe, mit völligem Metallglanz, polirtem Blutstein nicht unähnlich, an. Im Bruch ist es muschlich, glasartig, von bleigrauer Farbe und

völlig metallglänzend. Läßt man geschmolzenes Selen sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück von metallischem Kobalt. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt dem Selen die vorhergenannten äußeren Charaktere. Selen ist wenig geneigt, eine krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus wasserstoffgeselentem Selenammonium langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, deren obere Seite eben ist und eine hell bleigraue Farbe hat, während die untere dunkelgrau und glimmerartig ist. Beide zeigen unter dem zusammengesetzten Vergrößerungsglase eine krystallinische Textur, die auf der oberen Seite unregelmäßig ist; aber auf der unteren Seite kann man deutlich rechtwinkelige, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben und Parallelepipeden aussahen. Sogar in der Flüssigkeit selbst schießt Selen auf den Seiten des Glases an, in dem Grade als sie durch die Einwirkung der Luft zersetzt wird, und die Krystalle bilden eine dendritische Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden, an welchen jedoch keine näher bestimmte Form beobachtet worden ist.

Die Farbe dieses Körpers ist sehr veränderlich. Ich habe angeführt, daß sie auf der schnell abgekühlten Oberfläche dunkel in's Braune spielend ist, und daß die Bruchfläche eine graue Farbe hat. Aus einer verdünnten Auflösung kalt gefällt, entweder durch Zink oder mit schweflichter Säure, ist sie zinnoberroth; wird der rothe Niederschlag gekocht, so nimmt er eine schwarze Farbe an, und sammelt sich zusammen und wird schwerer. Wenn eine verdünnte Auflösung von Selensäure in Wasser mit schweflichter Säure, oder mit schweflichtsaurem Ammoniak, in eine zur Hälfte angefüllten gläsernen Gefäße gemengt, dem Tageslichte ausgesetzt wird, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit, durch die reducirende Einwir-

kung der schweflichten Säure, mit einem glänzenden dünnen Häutchen, das nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird auf Papier oder Glas gesammelt, so ähnelt es einer blauen Vergoldung, so wie man sie erhalten würde, wenn ein Blatt von unächtem Golde darauf gelegt wäre.

Reibt man Selen zu Pulver, so wird dieses dunkelroth, aber es backt an einigen Stellen leicht zusammen, nimmt vom Reiben des Pistills Politur an, und wird grau, so wie es geschieht, wenn Wismuth und Antimon gepulvert werden. In dünnen Lagen ist Selen durchsichtig, mit einer schönen und dunkelrubinrothen Farbe. wird in der Wärme weich, ist bei  $+100^{\circ}$  halbfest und schmilzt bei wenigen Graden darüber gänzlich. bleibt während der Abkühlung lange weich, und wird dann, so wie Siegelack, in langen, schmalen, in beiden entdem Grade biegsamen Dräthen ausgezogen. werden welche, wenn man sie etwas breit und zugleich etwas dünn auszieht, die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Der Drath ist, im zurückgeworfenen Lichte, grau und metallglänzend; im Durchsehen ist er klar und rubinroth.

Wird Selen bis nahe zum Rotthglühen in einem Destillationsapparate erhitzt, so geräth es in's Kochen und verwandelt sich in ein Gas von einer gelben Farbe, die jedoch weniger dunkel, als die des Schwefelgases, aber dunkeler, als die des Chlorgases ist. Das Gas condensirt sich im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen, welche zusammenfließen, ganz so wie es geschieht, wenn Quecksilber destillirt wird.

Erhitzt man Selen in der offenen Luft, oder in weiten Gefäßen, worin das Selengas von der von Außen einströmenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in Form eines zinnberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Noch vor dem Absetzen hat es das Ansehen eines rothen Rauchs, der keinen merklichen Geruch hervorbringt. Der Rettiggeruch stellt sich nicht eher ein, als wenn die Hitze so hoch gestiegen ist, daß eine Oxydation stattfindet.

Selen leitet nicht den Wärmestoff. Man kann es zwischen den Fingern halten und es einige Linien davon an der Lichtflamme schmelzen, ohne daß man die Hitze empfindet. Es leitet auch die Elektrizität nicht. Als ich gegen den Conductor einer Elektrisirmaschine ein Stück Selen, einen Zoll an Länge und von dem Diameter einer Linie, so hielt, daß es den Conductor berührte, so gab dieser  $\frac{3}{4}$  Zoll lange Funken, so oft ein Ableiter mit einer messingenen Kugel gegen den Conductor geführt wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selen mit einem langen Zischen entladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funke über die Oberfläche des Selens und machte die Entladung; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Selens gab, so nahm der Funke immer diesen kürzeren Weg, auch wenn der Unterschied unbedeutend war; es scheint also die elektrische Entladung dadurch nicht erleichtert zu werden, daß der Schlag über die Oberfläche des Selens ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. m. a. geschieht. Dagegen habe ich durch Reiben des Selens keine so deutliche Spuren von Elektrizität erregen können, daß dieses zu den idioelektrischen Körpern gerechnet werden könnte.

Selen ist nicht hart, es wird vom Messer geritzt, ist zerbrechlich wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Sein eigenthümliches Gewicht fand ich in mehreren verschiedenen Wägungen = 4,3 bis 4,32; es ist übrigens schwer, das eigenthümliche Gewicht zu bestimmen, weil das Selen inwendig so leicht mit Blasen angefüllt sein kann. Langsames Erkalten und ein körniger Bruch verändert das eigenthümliche Gewicht nicht.

#### Selen und Sauerstoff.

Das Selen hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren; aber wird es von der Flamme getroffen, so giebt es der äußeren Kante der Flamme



eine schöne, rein azurblaue Farbe, und das Selen verfliegt mit einem starken Rettiggeruch, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas vom Geruche verdorbener Kohlrüben hat. Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Selen. In Sauerstoffgas kann Selen angezündet werden und bildet dann die Selensäure.

#### Selenoxyd.

Wenn das Selen in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten Florentiner Flasche erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die in der Flasche befindliche Luft erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit etwas Wasser gewaschen, so erhält dieses den Geruch des Gases, mit der Eigenschaft, auf's Lackmuspapier schwach sauer zu reagiren, und vom Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe niedergeschlagen zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheil Selensäure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wasser geschüttelt wird, so erhalten sie seinen Geruch, ohne weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens bloß in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselen in Königswasser auflöst, so daß die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zersetzt wird, so entwickelt sich dieses Gas, während die Selensäure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit füllt sich mit einer rothen Trübung von reducirtem Selen, und es entwickelt sich der Rettiggeruch. Werden Selensäure und Selen zusammengemischt und erhitzt, so erhält man auch eine Portion von diesem Gase; aber das Meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, beide zugleich durch eine glühende Röhre streichen zu lassen, wobei vermuthlich die Zersetzung vollständiger erfolgen würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, ertheilt diesen Rettiggeruch; aber es wird von diesen nicht in größerer Menge, als

von Wasser absorbirt, und verändert nicht die Pflanzenfarben. Es gehört mithin zur Klasse der Suboxyde.

## Selensäure.

Erhitzt man Selen in einer mit Sauerstoffgas angefüllten Florentiner Flasche, so verfliegt es, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, eben so wie es geschieht, wenn der Versuch in atmosphärischer Luft gemacht wird. Erhitzt man aber Selen in einer kleinen gläsernen Kugel, z. B. vom Durchmesser eines Zolls, durch welche man einen Strom Sauerstoffgas langsam gehen läßt, so entzündet es sich gerade, wenn es in's Kochen geräth, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weissen, aber an den Kanten und an der Spitze bläulich-grünen Flamme, wobei Selensäure gebildet und sublimirt wird. Das Selen verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überschüssig zugeführte Gas erhält jedoch auch bei dieser Gelegenheit einen Rettiggeruch.

Uebergießt man Selen mit Salpetersäure und erwärmt das Gemenge, so löst sich das Selen mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; aber in der Kälte wirken sie wenig auf einander. Das Selen backt während der Auflösung zusammen. War es gepulvert, so schmilzt es gegen das Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit im concentrirten Zustande gekocht wird, zu einem schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird.

Läßt man die gesättigte saure Flüssigkeit langsam erkalten, so schießen darin große prismatische Krystalle an, die der Länge nach gestreift sind und dem Salpeter ähneln. Diese sind wasserhaltige Selensäure.

Wird Selen in Königswasser aufgelöst, so geht die Auflösung geschwinder, aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann man also keine höhere Oxydationsstufe des Selens erhalten. Auch wenn Selensäure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd versetzt wird, erfolgt keine höhere Oxydationsstufe, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas, und man erhält schwefelsaures und selensaures

**Manganoxydul.** Dampft man die saure Auflösung von Selensäure in einer Retorte ab, so verfliegt zuerst die Salpetersäure mit dem Chlor und die Selensäure bleibt, in Form einer weißen Salzmasse, die sich bei fortwährendem Erhitzen zu sublimiren anfängt, in der Retorte zurück. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur nicht bestimmen können, wobei dieses statt findet; aber es geschieht bei einer Hitze von einigen Graden unter der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt; wenn sie daher beide auf einmal erhitzt werden, so wird die Selensäure zuerst sublimirt, und noch vor Beendigung dieser Sublimation fängt die Schwefelsäure an sich zu verflüchtigen. Die in Gas verwandelte Selensäure ist dunkelgelb von Farbe, etwas blasser als das Gas des Selen allein, und kann dem Ansehen nach nicht vom Chlorgase unterschieden werden.

Das selensaure Gas condensirt sich, auf kälteren Theilen des Apparats, in langen, vierseitigen Nadeln, die in einer Retortenkugel von einiger Größe, bis zu der Länge von einigen Zollen erhalten werden können. Wird die Stelle des Apparats, wo sich die Säure condensirt, in einer ziemlich starken Hitze erhalten, so legt sich die Säure darauf als eine dichte, halbgeschmolzene und halbdurchsichtige Rinde an. Sie ist nun wasserfreie Selensäure.

Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Apparate hat die Selensäure ein besonderes trockenes Ansehen und einen eigenen Glanz. Läßt man sie an der offenen Luft stehen, so erhält die Oberfläche der Krystalle ein mattes Ansehen, und sie hängen sich an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzurühren, daß die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure verbindet, ganz so wie es mit geschmolzener Borsäure geschieht. Es ist sogar schwer, eine Portion Selensäure so schnell zu wägen, daß sie nicht während dieser Operation eine hinreichende Menge Wasser angezogen hätte, um das Resultat unrichtig zu machen. Erhitzt

man nachher die Säure, so entweicht das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die Selenensäure hat einen rein sauren Geschmack, der ein brennendes Gefühl auf der Zunge zurückläßt. Die gasförmige Säure hat den allgemeinen, stechenden Geruch der Säuren, ohne dabei etwas Eigenthümliches zu besitzen, welches sie vor andern auszeichnet. Sie ist in Wasser leicht auflöslich, und wird beinahe in allen Proportionen vom siedendheissen Wasser aufgelöst. Eine gesättigte, kochendheisse Auflösung von Selenensäure in Wasser, schießt beim schnellen Abkühlen in kleinen Körnern an. Bei einer weniger schnellen Abkühlung bildet sie streifige Prismen von wasserhaltiger Selenensäure. Während eines allmählichen Eintrocknens, giebt sie eine Menge sternförmiger Figuren von concentrirten Strahlen. Die Selenensäure wird ebenfalls leicht und in großer Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine concentrirte Auflösung von Selenensäure in Alkohol, so wird ein wenig Selen reducirt, und das Destillat besitzt einen deutlichen Aethergeruch, der zwischen dem von Schwefelsäure-Aether und Salpetersäure-Aether liegt, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, daß sich bei der Sättigung des Destillats mit Chlorcalcium kein Aether abscheiden liefs. Es blieb Selenensäure in fester Form in der Retorte zurück. Versetzt man die Auflösung von Selenensäure in Alkohol mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so geht Spiritus über, welcher einen flüchtigen Stoff von einem ganz unerträglichen Geruch, aufgelöst, enthält. Es reducirt sich dabei ein bedeutender Theil von Selen. Der widerliche Geruch des Destillats hat mich gehindert, diefs näher zu untersuchen. Er wird ohnedieß nicht in jeder Operation in gleicher Menge hervorgebracht.

Die Selenensäure wird sowohl auf nassem, als auf trockenem Wege sehr leicht reducirt. Mischt man eine Auflösung von Selenensäure mit Chlorwasserstoffsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es bildet sich kein Chlor. Setzt man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen, so erhält dieses augenblicklich eine Kupfer-

farbe, und Selen wird allmählich in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken niedergeschlagen, je nachdem der Niederschlag in höheren oder niedrigeren Wärmegrad geschah. Wird die flüssige Selensäure mit Schwefelsäure vermischt, und legt man in diese Auflösung ein Stück Zink, so geschieht die Fällung nur sehr langsam, und der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Hält die Flüssigkeit Arsenik aufgelöst, so wird das Selen äußerst langsam gefällt. Das auf Eisen niedergeschlagene Selen fällt, wenn es destillirt wird, gewöhnlich eine Portion Selen zurück.

Die beste Methode, Selen aus Selensäure oder selen-sauren Salzen niederzuschlagen, ist, die Flüssigkeit mit Säure zu versetzen und nachher schweflichtsaures Ammoniak zuzusetzen. Es entsteht dabei eine Portion freie, schweflichte Säure, durch welche das Selen nach einer Weile reducirt zu werden anfängt. Die Flüssigkeit ist anfangs klar, fängt dann an gelb zu werden, wird trübe, erhält darauf zinnoberrothe Farbe, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selen wird jedoch in der Kälte nicht völlig ausgefällt; um es so vollständig wie möglich zu fällen, muß man die Flüssigkeit kochen, und zwar muß dieses Kochen eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden, während von Zeit zu Zeit schweflichtsaures Ammoniak zugesetzt wird. Der während des Kochens sich bildende Niederschlag ist dunkelgrau, beinahe schwarz.

Befindet sich in der Flüssigkeit, die mit schweflichter Säure niedergeschlagen werden soll, Salpetersäure, so erhält man zwar einen Niederschlag, aber das Meiste bleibt in der Auflösung zurück, bis daß die Salpetersäure von der schweflichten Säure zersetzt worden ist. In einem solchen Falle ist es am besten, die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen und behutsam abzdampfen, damit die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird, und das trockene Salz aufgelöst und die Fällung mit schweflichter Säure vorgenommen werden kann.

Ich habe schon angeführt, daß, wenn Selensäure mit Kali gesättigt, das Salz mit Salmiak vermischt und erhitzt

wird, sich selensaures Ammoniak bildet, welches von der Masse zersetzt wird und Selen zurückläßt. Man verliert aber bei dieser Operation immer ein wenig Selen, welches als Säure mit der überdestillirten Flüssigkeit übergeht; und es geschieht bisweilen, daß die in der Retorte befindliche obere Salzschiicht unzersetzte Selensäure enthält, so daß die Auflösung dieser Salzmasse beim Kochen mit schweflichtsaurem Gas gefällt wird. Ich habe zugleich immer bei dieser Reduction bemerkt, daß sich eine selenthaltige Gasart bildet, die in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selen sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auf der inwendigen Seite des Glases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jeden Fall sehr gering. Enthält das auf diese Weise zur Reduction bestimmte Salz Arsenik, so findet sich etwas davon mit dem Selen verbunden, und die sich während der Reduction entwickelnden Gase haben einen starken Knoblauchgeruch. Die Selensäure enthält in 100 T. 28,73 Theile Sauerstoff, und 100 Theile Selen nehmen 40,33 Theile Sauerstoff auf.

**Selensaure Salze.** Die Selensäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie trennt das Silberoxyd von der Salpetersäure, und das Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure als aus der Auflösung des Chlorblei's. Sie verjagt durch ihre geringere Flüchtigkeit sowohl Chlorwasserstoffsäure, als Salpetersäure von stärkeren Basen; aber sie muß dagegen, durch ihre eigene Flüchtigkeit, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arseniksäure und der Borsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie in der Verwandtschaft der Arseniksäure nahe zu kommen, oder vielleicht dieser etwas nachzustehen. Ihre neutralen Salze mit alkalischer Base besitzen, so wie die phosphorsauren, arseniksauren und borsäuren, die Eigenschaft, einen alkalischen Geschmack zu haben und alkalisch zu reagiren. Alle neutralen Salze mit anderen Basen sind unauflöslich oder wenigstens sehr schwerauflöslich. In diesen Salzen enthält die Selensäure zweimal so viel Sauerstoff als die Base, und ihre Sättigungscapacität ist = 14,37. Sie giebt

saure Salze von zwei Sättigungsstufen; in der ersten nimmt die Base doppelt so viel Säure als im neutralen Salze auf, und diese Salze sind alle in Wasser auflöslich. Einige Basen, z. B. Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, bringen keine sauren Salze hervor. In den sauren Salzen der ersten Sättigungsstufe, die ich der Kürze wegen Biseleniate nennen will, enthält die Säure viermal so viel Sauerstoff als die Base. Diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, reagiren deutlich sauer, und man kann keine völlig neutrale Verbindung der Selen-säure mit einem Alkali auf eine andere Weise erhalten, als wenn man Auflösungen des neutralen mit dem sauren Salze mischt, bis daß die Flüssigkeit nicht mehr reagirt; aber im Abdampfen scheidet sich das saure Salz in Kry-stallen ab, und das sogenannte neutrale bleibt in der Auf-lösung zurück und reagirt alkalisch. In der höchsten Sät-tigungsstufe, die ich Quadriseleuiat nennen will, ist die Base mit 4 mal so viel Selen-säure, als im neutralen, ver-bunden. Ich weiß wenig mehr von dieser Klasse von selensauren Salzen, als daß sie mit einigen Basen, beson-ders mit den Alkalien, wirklich existiren.

Die Selen-säure ist im Gegentheil sehr wenig geneigt, basische Salze zu bilden; selbst mit solchen Basen, die mit anderen Säuren leicht basische Salze geben, z. B. mit Bleioxyd kann man durch Digestion mit kaustischem Am-moniak kein basisches, selensaures Salz erhalten, obgleich neutrales selensaures Bleioxyd sonst in der Destillation einen Theil seiner Säure verliert und ein basisches Salz zurückläßt. Mit Kupferoxyd giebt sie jedoch sehr leicht eine basische Verbindung. Ich habe aber nicht Gelegen-heit gehabt, das relative Verhältniß der Säure und der Basis in den basischen Salzen zu untersuchen.

Selensaure Salze sind öfters, wenn sie auch nur äußerst gelinde gebrannt werden, einer theilweisen Zer-setzung unterworfen, und diese rührt von fremden, brenn-baren Stoffen her, wovon sich gewöhnlich bei jeder Be-handlung eine kleine Quantität, besonders vom Filtrirpa-mengen kann. Es wird ein kleiner Theil der Selen-

Selensäure zersetzt, und Selen bleibt in Verbindung mit dem Radikal der Basis zurück. Alkalische Salze werden dann mit einer röthlichen Farbe aufgelöst, und Säuren schlagen daraus Selen nieder; und wenn die alkalischen Erdsalze in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, bleibt Selen, mit einem Antheil des Radikals der alkalischen Erde verbunden; in rothen Flocken unaufgelöst zurück. Dieser Umstand trifft nicht ein, wenn man das Salz vor dem Brennen mit ein wenig Salpeter mischt, dessen Säure dann vorzugsweise zersetzt wird.

Werden selensaure Salze, die entweder ein Alkali oder eine Erde zur Base haben, mit Kohlenpulver gemengt und erhitzt, so wird Selen reducirt, aber es erhält sich in Verbindung mit dem Radikal der Base. Aus der Verbindung mit den eigentlichen Erden wird es im Glühen verjagt. Es entsteht bei diesen Zersetzungen keine Verpuffung.

Die Selensäure giebt ihren Salzen keinen von der Säure abhängenden eigenthümlichen Geschmack. Die alkalischen Salze haben einen schwachen, aber rein salzigen Geschmack, welcher dem der phosphorsauren Salze gleich kommt. Die Erd- und Metallsalze schmecken nach der Base, eben so wie es mit den Salzen anderer Säuren der Fall ist:

#### Selenwasserstoffsäure.

Wird Selen mit Kalium zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser übergossen, so wird sie ohne alle Gasentwicklung zur dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst; diese ist Selenkalium. Mischt man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich eine Portion Selen nieder, und die Flüssigkeit erhält einen Geruch von Schwefelwasserstoff; aber es entsteht kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht stark concentrirt ist.

Wird Selenkalium, anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparate mit Salzsäure übergossen, so schwillt die Masse auf und färbt sich roth; es scheidet sich viel Selen in losen Flocken ab, und es ent-



wickelt sich Selenwasserstoffgas. Dieses wird auch erhalten, wenn Seleneisen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Fängt man dieses Gas über gekochtem Wasser auf, so wird es davon nach und nach völlig aufgelöst. Das Wasser erhält davon keine Farbe; aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, die von einer Portion Selen herzurühren scheint, welches die im Wasser enthaltene Luft, die das Selenwasserstoffgas zersetzte, aus diesem ausgeschieden hat. Das mit Selenwasserstoffgas angeschwängerte Wasser schmeckt hepatisch, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, und der dadurch entstandene Flecken kann nicht weggewaschen werden. An der Luft wird es allmählich von oben an trübe, färbt sich roth und setzt Selen in leichten Flocken ab. Salpetersäure, in geringer Menge zugesetzt, zersetzt den Selenwasserstoff nicht, und das Wasser behielt, in meinen Versuchen, noch 12 Stunden, nachdem ich diese Säure zugesetzt hatte, die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Selenwasserstoffgas dampft nicht so leicht vom Wasser ab, wie Schwefelwasserstoff; daher kommt es, daß das Wasser einen weit unbedeutendern Geruch von Selenwasserstoffgas, als von Schwefelwasserstoffgas erhält. Ein mit der Hälfte seines Volums Selenwasserstoffgas angeschwängertes Wasser, riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht bestimmt, bis zu welchem Grade dieses Gas in Wasser auflöslich ist; aber aus dem schon Angeführten scheint zu folgen, daß das Wasser mehr davon aufnimmt, als vom Schwefelwasserstoffgase.

Alle Metallsalze, auch die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind, werden von einem Wasser, das mit Selenwasserstoff angeschwängert ist, niedergeschlagen. Die Niederschläge sind im Allgemeinen schwarz oder dunkelbraun, und nehmen metallischen Glanz an, wenn sie mit einem polirten Blutstein gestrichen werden. Hievon machen jedoch die Niederschläge von Zink, Mangan und Cerium Ausnahmen; diese sind fleischroth.

Selenwasserstoffgas wird durch die gemeinschaftliche

Einwirkung der Luft und des Wassers leichter, als Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird er sogleich von seinem Wasser absorbiert und giebt, nach wenigen Augenblicken, eine zinnoberrothe Farbe, wenn der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das bei dieser Gelegenheit abgesetzte Selen dringt so in poröse, besonders organische Stoffe ein, daß es nicht mehr mechanisch abgeschieden werden kann. Ein Stück nasses Papier wird von der rothen Farbe durchdrungen; diese Farbe dringt in ein nasses Stück Holz etwas hinein, und es fand sich, daß sogar ein Stück von einer dünnen Cautschukröhre, die bei einem Versuche, Selenwasserstoffgas zu bereiten, angewandt wurde, nach beendigtem Versuche durch die ganze Masse roth geworden war.

Auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens bringt Selenwasserstoffgas sehr heftige Wirkungen hervor, von denen es scheint, als wenn sie leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung auf die Nase ist zuerst ein Geruch, dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich; aber kaum hat man Zeit gehabt, diesen zu fühlen, so verbreitet sich ein peinliches, stechendes und zusammenziehendes Gefühl über alle Stellen der inneren Hant der Nase, die vom Gas getroffen sind. Dieses Gefühl gleicht sehr demjenigen, welches von Fluorkieselgas hervorgebracht wird; aber es ist unendlich heftiger. Die Augen werden augenblicklich roth; der Geruch ist gänzlich verschwunden; und bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, hatte ich, als eine Gasblase, vielleicht nicht größer als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher hereingekommen war, für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, daß ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder, aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt in zwei Wochen an \*).

\*) Ein anderes Mal, als ich diese Gasart bereitete, und der Apparat nicht völlig dicht hielt, wodurch ein unbedeutender hepatis-

Die Selenwasserstoffsäure verbindet sich mit denjenigen Selenmetallen, welche mit den Radikalen der Alkalien und alkalischen Erden erhalten werden. Wir nennen diese Klasse von Salzen Selensalze \*), und, analog mit den verschiedenen Benennungen eines jeden einzelnen Salzes bei den entsprechenden Schwefelsalzen, sagen wir wasserstoffgeselentes Selenkalium, Selenammonium u. s. w. Die Auflösung eines Selensalzes in Wasser ist farblos; sie röthet sich aber an der Luft, weil der Wasserstoff in der Selenwasserstoffsäure vernichtet und ein Selenmetall mit doppeltem Selengehalt gebildet wird, durchaus so, wie es bei den Schwefelsalzen der Fall ist.

Das Selenwasserstoffgas besteht in 100 Theilen aus 97,56 Theilen Selen und 2,44 Theilen Wasserstoff.

#### Schwefelselen.

Selen kann in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 Procent, macht es leichtflüssiger, röther von Farbe und

---

scher Geruch sich um ihn verbreitete, trug ich den Apparat unter den Rauchfang im Laboratorium. Ich fühlte darauf ein schwaches Stechen unter der Nase, erhielt rothe Augen und einen gelinden Schnupfen, aber in unbedeutendem Grade. Es stellte sich dagegen nach einer halben Stunde ein sehr peinlicher, trockener Husten ein, der von Zeit zu Zeit wiederkam. Dieses dauerte mehrere Tage mit einem geringen Aufhusten, wobei der schleimige Stoff ganz so schmeckte, wie eine kochende Auflösung von Sublimat riecht. Diese Symptome wurden aber durch ein über die Brust gelegtes Zugpflaster vertrieben. Ich glaube inzwischen versichern zu können, daß die Quantität Selen, welche bei diesen beiden Gelegenheiten auf meine Respirationsorgane wirkte, kleiner gewesen war, als es von irgend einem anderen schädlichen Körper erfordert wird, um merkliche Wirkungen hervorzubringen.

- \*) Ich erinnere hierbei an den schon bei den Metallen im Allgemeinen angeführten Unterschied zwischen selensauren Salzen und Selensalzen, zwischen z. B. Telluroxydsalzen, tellursauren Salzen und Tellursalzen. In den ersteren ist Telluroxyd Basis, in den zweiten ist Tellur das Radikal der Säure (d. h. des elektro-negativen Bestandtheiles im Salze), und in der dritten Art von Salzen spielt Tellur dieselbe Rolle, wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsalzen.

durchsichtig. So lange das Gemenge sich heiß erhält, ist es undurchsichtig, schwarz und wenig flüssig. Im Abkühlen bildet es, so wie der Schwefel, eine dünnere Flüssigkeit; es wird dabei dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich so nach der Abkühlung. Wird dagegen ein Theil Selen mit 100 Theilen Schwefel gemischt, so verbinden sie sich vollkommen, und der Schwefel erhält eine schmutzige, orangegelbe Farbe. Kleinere Quantitäten Schwefel, die dem Schwefelselen beigemischt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach der Abkühlung nicht, aber sie geben ihm eine blässere Farbe. Es wird undurchsichtig von vielem zugesetzten Schwefel.

Die einzige mir bekannte Methode, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selen zu erhalten, ist, eine Auflösung von Selenensäure mit Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich und erhält eine schöne citronengelbe Farbe; aber das Schwefelselen setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, so schlägt es sich leichter nieder, und wenn das Gemenge erwärmt wird, sammelt sich der Niederschlag zu einem feuerrothen, elastisch zusammenhängenden Körper. Das auf diese Art erhaltene Schwefelselen schmilzt sehr leicht. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch flüssig zu werden, und bei einigen Graden darüber kommt es in Fluß. Bei einer noch höheren Temperatur kocht es und destillirt über. Nach der Abkühlung ist es dann gelblichroth, durchsichtig, und ähnelt geschmolzenem Auripigment.

Schwefelselen wird von Salpetersäure nur langsam, aber leicht von Königswasser zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel hat hier und da röthliche Flecken, und behält das Selen sehr lange zurück; aber sobald er in der concentrirten, sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach der Abkühlung eine gelbe Farbe annimmt, so ist er von Selen frei. Schwefelselen wird von ätzenden, feuerfesten Alkalien und von wasserstoffgeschwefelten Schwefelmetallen der Alkalien und der alkalischen Erden aufgelöst. Die Auflösung ist dunkelgelb. Säuren schlagen Schwefelselen nieder

Wird Schwefelselen in offenem Feuer erhitzt und angezündet, so riecht es zuerst nach schweflichter Säure, und zu diesem mischt sich nachher ein Rettiggeruch, der zuletzt vorwaltend wird. Ist nur eine geringe Menge Sauerstoff da, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende schweflichte Säure, und es wird Selen sublimirt.

Das Schwefelselen ist in der Zusammensetzung mit der Selensäure proportional. Es besteht aus 55,21 Selen und 44,79 Schwefel, d. h. 100 Theile Selen nehmen darin  $80\frac{3}{4}$  Theile Schwefel auf. Ob sich das Selen mit dem Schwefel in anderen bestimmten Proportionen verbinden kann, ist noch unbekannt.

#### Phosphorselen.

Läßt man Selen auf schmelzenden Phosphor fallen, so wird es aufgelöst, und die Auflösung senkt sich im Phosphor als rothe Streifen nieder; es kann Phosphorselen in allen Verhältnissen vom schmelzenden Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selen gesättigt, so erhält man eine leichtflüssige Verbindung, die nach der Abkühlung eine dunkle, in's Braune schillernde Farbe, vielen Glanz und glasigen, polirten Bruch hat. Hielt das Gemenge überschüssigen Phosphor, so kann ein im Maximum mit Selen verbundener Phosphor davon überdestilliren, und dieser geht dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen über. Abgekühlt ist die Masse braungelb von Farbe und im Bruch krystallinisch.

Digerirt man Phosphorselen mit Wasser, so wird eine geringe Menge Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht schwach hepatisch, trübt sich in der Luft und setzt Selen ab. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so löst sie sich auf, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenkalium. In Berührung mit der Luft, setzt die Flüssigkeit Selen ab, gerade so, wie es mit Selenkalium allein geschieht.

## Chlorselen.

Wenn Selen in eine an einer Barometerröhre angeblasene gläserne Kugel gelegt wird, wodurch man Chlorgas leitet, so nimmt das Selen das Gas auf, wobei es sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Während das mehr und mehr vom Chlor hineingeleitet wird, verwandelt es sich zu einer festen, weißen Masse, die Chlorselen in Maximum von Chlorgehalt ist. Erhitzt man dieses, so schrumpft es, ohne zu schmelzen, zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes, dem selen-sauren Gase völlig ähnliches Gas, und wird nachher auf kälteren Theilen des Apparats, in Form von kleinen, feinen Krystallen, condensirt. Wenn während einer fortgesetzten Sublimation sich mehr absetzt und die Masse warm wird, so bildet sie eine halbgeschmolzene, weiße Masse, die während der Abkühlung Risse bekommt. Sie löst sich mit Entwicklung von Wärme, und bisweilen mit einem kleinen Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich zu finden glaubte, daß sich ein permanentes Gas entwickelt; jedoch fand dies immer nur in so geringer Menge statt, daß ich nichts über die Natur dieser kleinen Luftblasen habe bestimmen können. Die Auflösung in Wasser ist klar, farblos, ohne Geruch und scharf sauer.

Wird das trockene Chlorselen mit mehr Selen versetzt, so erhält es sogleich eine gelbe Farbe auf der Stelle, wo sich beide berühren, und beim Erwärmen verbinden sie sich zu einer dunkelgelben, durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, aber die viel weniger flüchtig als die feste Verbindung ist. Sie sinkt im Wasser unter und erhält sich darin eine Weile flüssig; sie wird jedoch endlich zersetzt, es wird Selensäure und Chlorwasserstoffsäure im Wasser aufgelöst, und Selen bleibt zurück, indem es die Form der eingelegten Masse behält. Es ist jedoch schwer, die Säure vom zurückbleibenden Selen zu trennen, und es ist mir immer so gegangen, daß, nachdem ich diesen Rückstand zerrührt, sogar mit kochendem Wasser gewaschen und ihn mit dem

Filtrum getrocknet hatte, dieses von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure ganz mürbe wurde.

Bei einem Versuche, das Chlorselen ganz mit Wasser zu sättigen, bis daß es in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, daß es noch 3mal so viel Selen aufnehmen fähig ist, als es vorher enthält.

#### Selenkohlenstoff.

Ich habe nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt, Selen und Kohlenstoff mit einander verbunden werden zu können; aber aus einigen Erscheinungen, die sich zeigen, wenn eine Verbindung von Selen mit Cyankalium mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, bin ich veranlaßt zu glauben, daß eine solche Verbindung wirklich statt findet, in welchem Fall sie mit dem Schwefelkohlenstoff analog sein dürfte.

#### Selenmetalle.

Selen verbindet sich als elektronegativer Körper mit den Metallen, die gegen dasselbe elektropositiv sind, wie bei es mit den meisten eine ähnliche Feuererscheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich sie an Intensität etwas schwächer ist. Daß nicht immer Feuer entsteht, rührt bei dem Selen, eben so wie bei dem Schwefel, daher, daß mehrere Metalle, und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuererscheinung hervorbringen müßten, eine so hohe Temperatur zur Verbindung erfordern, daß das Selen abdestillirt, ehe das Gemenge die Hitze erhalten hat, welche nöthig ist, wenn die Verbindung in einem oder einigen wenigen Augenblicken vor sich gehen soll. Dieses ist z. B. mit Eisen und Zink der Fall.

Selenmetalle haben beinahe dieselben äußeren Kennzeichen, wie die Schwefelmetalle. Die meisten derselben haben ein metallisches Ansehen, schmelzen leichter als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt Selen nur langsam mit schwach azurblauer Flamme und Rettiggeruch. Es ist schwerer

Das Selen durch Röstung zu vertreiben, als den Schwefel, was offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Selen herrührt. Die Selenmetalle werden von Salpetersäure, obgleich etwas langsamer, wie das Selen allein, aufgelöst; einige, z. B. Selenquecksilber, werden nur sehr langsam davon oxydirt.

Die Verbindungen des Selen mit den Metallen geschehen sehr deutlich in bestimmten Verhältnissen, wobei Selen mit dem Schwefel gleichen Schritt zu gehen scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selen in zwei Verhältnissen verbunden werden. Die eine Verbindung wird gebildet, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird; und die andere, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Selen übergeht und eine Verbindung zurückläßt, welche, so wie ich beim Kupfer erwähnen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Methode, die Selenmetalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel, ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen. Dann erst folgt das Verfahren, sie mit überschüssigem Selen zu mischen und den Ueberschuß durch Destilliren zu entfernen.

a) Selenkalium. Wird Selen mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sich beide unter Feuerentwicklung, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase trennen läßt und im Bruch krystallinisch ist. Dieser Regulus wird ohne Gasentwicklung und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier nicht unähnlich. Säuren entbinden daraus Selenwasserstoffgas und schlagen Selen nieder.

Wird Selen mit einem Ueberschuß von Kalium gemischt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verwandelten Ueberschuß des Kaliums herausgeworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; aber



die Auflösung hat auch jetzt eine rothe, obgleich mehr in's Weinrothe schillernde Farbe.

Selen hat dieselbe Eigenschaft wie der Schwefel, sich mit den Radikalen der stärkeren Salzbasen zu eigenen Arten von Hepar zu verbinden; und diese Verbindungen sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit den nämlichen Körpern in dem Grade ähnlich, daß wenn ihre rothe oder dunkelbraune Farbe nicht einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie, dem Geruch und Geschmacke nach, für Schwefelverbindungen würde ansehen können.

Wenn Selen in Pulverform mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so löst es sich allmählich auf, und man erhält eine Flüssigkeit von so dunkelbrauner Farbe, daß sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig hepatischen Geschmack, dem von Schwefel-leber ganz ähnlich. Säuren schlagen daraus Selen nieder, und aus der filtrirten, klaren Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas eine Portion Selen niedergeschlagen; ein Beweis, daß sich bei dieser Auflösung eine Portion Selen-säure zugleich gebildet hat. Bei dieser Gelegenheit wird also ein Theil des Kali's von Selen reducirt, auf dessen Kosten die Selen-säure erzeugt wird; aber es entsteht hier nicht, wie beim Schwefel, eine niedrigere Säurungsstufe. Das reducirte Kalium bildet Selenkalium, es ist aber nicht untersucht, in wie vielen Verhältnissen das Selen dabei vom Kalium aufgenommen werden kann.

Wird Selen in einem gläsernen Gefäße mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, so verbindet es sich sehr leicht damit, und das Selen wird durch Glühen nicht verflüchtigt. Die Verbindung ist an der Oberfläche dunkelbraun; aber die gegen das Glas liegende Seite hat eine zinnorrothe Farbe. Die Verbindung besteht aus einer Mischung von selensaurem Kali mit Selenkalium, in welcher 2 Theile Kali reducirt werden und 1 Theil in selensaures Kali verwandelt wird. Das Selenkalium wird in Wasser leicht aufgelöst, und zieht nur langsam aus der Luft Feuchtigkeit an.

Mischt man Selenpulver mit gepulvertem kohlen-sauren Kali und erhitzt das Gemenge in einem Gasentwickelungsapparate, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, es entsteht Selenkalium mit selensaurem Kali gemischt, und man erhält eine schwarze, angeschwollene, poröse Masse, die bei angehendem Glühen noch nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse giebt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Menge Wasser übergossen, wird sie mit einer dunkelbraunen Bierfarbe aufgelöst. Von mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Selens in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Flüssigkeit enthält eine niedrigere Stufe des Selenkaliums und bekömmt eine hellere Farbe. Hat man einen Ueberschufs von Selen genommen, so braust das Alkali nicht mehr mit Säuren auf. Ist das Alkali vorwaltend, so erhält sich das Selen in der Auflösung, wenn Wasser zugesetzt wird.

Die Verbindungen des Selens mit Natrium sind gar nicht untersucht.

b) Selenammonium. Kaustisches Ammoniak nimmt Selen eben so wenig wie Schwefel auf, und dieses geschieht weder wenn das Metall mit Ammoniakgas behandelt wird, noch wenn man es mit flüssigem ätzenden Ammoniak versetzt. Aber wird Selencalcium mit Salmiak gemischt und das Gemenge destillirt, so geht in die Vorlage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich, ohne getrübt zu werden, mit Wasser mischen läßt, und die, in offener Luft sich selbst überlassen, Ammoniak ausdunstet und reducirtes Selen von einer dunkelbleigrauen Farbe zurückläßt. Wird dieses Selenammonium mit vielem Wasser verdünnt und der Luft ausgesetzt, so wird es nach einer Weile trübe und ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückfallenden blaßroth. Es dauert lange, ehe sich das Selen völlig absetzt.

c) Selencalcium. Wenn Selen mit reiner kaustischer Kalkerde vermischt und das Gemenge beinahe bis zum angehenden Glühen erhitzt wird, so verbinden sich diese beiden Körper, und man erhält eine schwarze oder dunkelbraune, zusammengesinterte Masse, die nach de

Abkühlung weder Geschmack noch Geruch hat, und in Wasser unauflöslich ist. Gepulvert hat sie eine dunkelbraune Farbe, und Säuren scheiden daraus Selen in geschwollenen, rothen Flocken ab, zum Beweis, daß sie nicht bloß ein mechanisches Gemenge von Kalk und Selen gewesen ist. Diese Verbindung ist Selencalcium Maximum, mit selensaurer Kalkerde gemischt. Säuren entbinden daraus kein Selenwasserstoffgas, weil dieses von der gegenwärtigen Selensäure zersetzt wird.

Erhitzt man diese Verbindung bis zum Glühen, scheidet sie Selen ab, und man erhält Selencalcium im Minimum von hellrothbranner Farbe. Es bildet durch Erhitzen ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie das mit Selen Maximum verbundene Calcium. Mischt man eine Auflösung von Chlorcalcium mit einer Auflösung von Selenkalium, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, der dieselbe Verbindung ist.

Ich habe krystallisirtes Selencalcium erhalten, aus einer Auflösung von Kalkerde in Selenwasserstoffsäure in einem unvollkommen zugepfropften Glase von der Luft allmählich zersetzt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und es setzte sich Selencalcium an der Oberfläche ab. An die Seiten des Glases setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle, die, so weit ich es wegen der geringen Größe derselben bemerken konnte, aus vierseitigen Prismen, mit queer abgeschnittenen Enden, bestanden. Die meisten hatten sich je 3 und 3 zusammengesetzt, mit einer Neigung gegen einander von  $120^{\circ}$ ; bei einigen hatten sich sternförmige Figuren von 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit enthielt noch aufgelöste Kalkerde.

Die Salze von Baryt-, Strontian-, Talk-, Thonerde und den übrigen Erden, geben mit Selenkalium unauflösliche, fleischrothe Niederschläge, aus welchen Säuren Selen abscheiden. Die mit Baryt- und Strontianerde behalten Selen im Glühen zurück. Von den übrigen kann es durch Destillation verjagt werden.

Die auflöslichen Selenmetalle werden von der Luft

setzt. Das elektropositive Metall oxydirt sich zu Alkali-erz zu Erde, und das Alkali bleibt rein oder zum Theil Siliciumsäure in der Flüssigkeit zurück, indem das Selen ausgescheidet. Stand die Auflösung ruhig, so bildet sich Selen auf der Oberfläche eine graue, glänzende Haut, die deren nach unten gekehrter Seite das Selen krystallinisch erscheint. Ein selensaures Salz scheint nicht dabei entstehen. In hohen und schmalen Gefäßen setzt sich das reducirte Selen in Dendriten über der Flüssigkeit auf der dem Lichte zugekehrten Seite ab.

Selen hat endlich auch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und fetten Oelen aufgelöst zu werden; aber es wird nicht von den flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Selen in Baumöl ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber nach zurückfallenden ist sie bleichroth und hat ein unklar-liches Ansehn. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert im Gehen ihre rothe Farbe; diese kommt aber wieder, wenn sie geschmolzen wird. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selen hat bei dieser Auflösung einen Theil des Oels zersetzt.

Das Dasein eines Körpers, welcher so nahe an der Gränze zwischen den metallischen und nichtmetallischen trennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während daß er verschiedene charakteristische Eigenschaften, die man als dem Metalle hauptsächlich eigenthümlich ansah, z. B. den Glanz, besitzt, fehlen ihm andere eben so wesentliche, z. B. die Eigenschaft, die Elektrizität und den Wärmestoff zu leiten; und in der That sollte man jetzt, da es keine bestimmte Gränze mehr zwischen den chemischen Eigenschaften dieser Klassen giebt, auch wohl erwarten können, daß keine solche in ihren äußeren Charakteren zu finden sein möchten. Wir haben gesehen, daß von allen Körpern Selen am meisten dem Schwefel und zunächst diesem dem Tellur ähnlich ist, so daß es, seinen Eigenschaften nach, gerade zwischen beiden liegt.

Es sind diese die Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher Klasse von Körpern Selen gezählt werden muß, ob es unter die Metalle, oder mit Schwefel und Phosphor in die Klasse der brennbaren einfachen Körper, d. h. der Metalloide, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig sein, zu welchen es gestellt werde, da die Gränze nicht mehr scharf ist, und Selen so viel von den Eigenschaften beider hat, daß es mit gleichem Rechte zu der einen als zu der andern dieser Klassen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man vorher als Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das spezifische Gewicht. Von diesen hat das letztere aufgehört, ein auszeichnendes Kennzeichen zu sein, nachdem wir Metalle erhalten haben, die auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich würde glauben, daß, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die Metalle zu zählen. Da Selen diesen und im allgemeinen metallisches Ansehen in einem ausgezeichneten Grade hat, und auf jedem Fall zu einer dieser Klassen gezählt werden muß, so glaube ich, daß es vorzugsweise unter den elektronegativen Metallen aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

## 2. Arsenik. (*Arsenicum.*)

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor, man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus einigen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Producten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens *Arsenicum*. Paracelsus wußte, daß weißes Arsenik zu einem Metall reducirt werden konnte, und seit dem Ende

des 17ten Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weißes Arsenik mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theil des Gefäßes und bildet eine stahlgraue, metallglänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weißes Arsenik mit 3 Theilen schwarzen Fluß mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen anderen Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, daß der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgemacht werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten, wenn das in der Natur vorkommende Arsenik, welches man in den Officinen oft unter dem Namen Scherbenkobalt erhält, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der größte Theil desselben, welcher gediegenes Arsenik ist, sublimirt, und am Boden der Retorte Arsenikkobalt, Arsenikeisen und Arseniknickel, zurückbleibt. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das Arsenik hat eine stahlgraue Farbe und vielen Glanz. Sein eigenthümliches Gewicht ist im reinen Zustande 5,70. Es wird bei 180° verflüchtigt, ohne zu schmelzen. Die Dämpfe des Arseniks haben einen starken, knoblauch- oder phosphorähnlichen Geruch, der leicht zu erkennen ist. Das Arsenik schießt bei ihrer Condensation in unregelmäßigen und schwer zu bestimmenden Krystallen an. Man behauptet, daß es unter starkem Druck soll geschmolzen werden können, und daß es, einmal flüssig, in Formen ausgegossen werden könnte. Es

ist sehr spröde und läßt sich sehr leicht zu Pulver bringen. In der Luft läuft es mit schwarzer Oberfläche. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, und mit chloresurem Kali gemengt, kann durch einen Hammerschlag entzündet werden, wobei äußerst gewaltsam verpufft. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich, brennt mit einer blassen, blauen Flamme und wird in arsenichte Säure verwandelt.

#### Arsenik und Sauerstoff.

Das Arsenik hat drei bekannte Oxydationsstufen: Suboxyd, arsenichte Säure und Arseniksäure.

Das Suboxyd wird erhalten, wenn das Arsenik in der Luft oxydirt, wobei es bisweilen nur an der Oberfläche schwarz wird, bisweilen zum schwarzen Pulver zerfällt. Das Metall hat zuweilen diese Neigung in so hohem Grade, daß es schon nach einiger Zeit zum Pulver zerfällt. Zuweilen habe ich es dagegen von solcher Beschaffenheit erhalten, daß es sich in offenen Gefäßen mehrere Jahre unverändert erhalten hat. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist noch nicht bekannt. Man erhält auch das Suboxyd bei der Bereitung des Arseniks, wobei das sich zuerst Sublimirende ein Suboxyd ist, welches in sehr dünnen Lagen im Durchsehen bräunlich ist. Wird das Suboxyd für sich erhitzt, so wird es zerlegt, es sublimirt sich zuerst arsenichte Säure, und dann metallisches Arsenik. Uebergießt man es mit einer Säure, so wird es auf gleiche Art zersetzt; die Säure löst die arsenichte Säure auf, und metallisches Arsenik bleibt aufgelöst zurück. Die Zusammensetzung des Arseniksuboxyds ist noch nicht bekannt.

Die arsenichte Säure wird allgemein weisse Arsenik genannt. Sie kommt sehr selten im Mineralreich vor; aber sie macht dagegen eine gewöhnliche Handelswaare aus, die man bei der Bereitung von Zaffir oder Smalte aus arsenikhaltigen Kobalterzen erhält. Die arsenichte Säure wird bei der Röstung dieser Erze erhalten und folgt dem aufsteigenden Rauch, aus welchem sie

ensirt und in großen Behältern, an deren inwendigen Seiten sie sich absetzt, aufgefangen wird. Sie wird diesen aufgesammelt, durch Sublimation in eisernen Gefäßen gereinigt, und kommt so, in Stücken zerschlagen, im Handel vor. Sie ist milchweiß, hat glasigen Bruch, einen herben und etwas scharfen Geschmack, der nachher süßlich ist. In Dampfgestalt hat sie keinen bestimmten Geruch; der Knoblauchgeruch gehört bloß dem metallischen Arsenik an und wird durch Zusatz von brennbaren Stoffen leicht hervorgebracht. Wird sie in luftdicht verschlossenen Gefäßen einer höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, so schmilzt sie zum durchsichtigen Glase von 3,699 eigenth. Gewicht, welches in trockener Luft nicht verändert wird, in feuchter Luft aber allmählich wieder weiß und undurchsichtig wird. Bis zum annähernden Glühen in offenen Gefäßen erhitzt, wird sie weich und fängt an sich zu verflüchtigen. Unter fortwährender Hitze sublimirt sie sich als ein weißes Pulver, welchem man, indem man es bei einer mäßigen Hitze erweicht, seine glasige Textur giebt.

Wird die arsenichte Säure in geräumigen Gefäßen langsam sublimirt, so schießt sie immer in Krystallen an, deren Form ein regelmässiges Octaëder ist. Sie schmilzt oder erweicht dann nicht vor dem Sublimiren. Sie wird in Wasser nur sehr schwer und langsam aufgelöst. Ueber den Grad ihrer Auflöslichkeit hat man viel gestritten, weil man die Auflösung durch Kochen mit Wasser nicht dazu bringen kann, so viel aufzunehmen, als das Wasser löst zurückhalten kann. Man kann nämlich eine Lösung von arsenichter Säure sehr bedeutend abdampfen, so daß die Säure abgeschieden wird. Wenn sie krystallisiren anfängt, enthält die Auflösung zwischen 100 und 110 Theilen ihres Gewichts weißen Arsenik. Buchholz hat gefunden, daß 1 Theil arsenichte Säure bei  $+100^{\circ}$  in Wasser, bei  $+60^{\circ}$  22 Theile, bei  $+18^{\circ}$  66,6 Theile sättigt. Die aus der gesättigten krystallisirende Säure nimmt die Form von kleinen Octaëdern an, die kein Wasser enthalten.



Die arsenichte Säure reagirt nicht auf Lackmuspapier, weder im trocknen, noch im aufgelösten Zustande. Sie besteht aus 100 Theilen Arsenik und 31,907 Theilen Sauerstoff, enthält also 24,18 Procent Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{3}$  ihres Sauerstoffgehalts oder 8,06.

Von verschiedenen Säuren kann die arsenichte Säure aufgelöst werden, ohne daß diese Verbindungen deswegen die Eigenschaften der Salze besitzen. Ich muß jedoch anführen, daß die meisten krystallisirten Verbindungen, die man beschrieben hat, nichts anders gewesen sind, als arsenichte Säure, verunreinigt mit etwas von der Säure der Flüssigkeit, in welcher beide zusammen aufgelöst waren. Wird trocknes essigsäures Kali mit gleichen Theilen weißen Arsenik destillirt, so erhält man eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und arsenichter Säure, die einen höchst unerträglichen, stinkenden Geruch hat, und die mit so großer Heftigkeit aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, daß sie sich erhitzt und sich endlich entzündet, wobei sie mit einer rothen Flamme brennt und Dämpfe von arsenichter Säure ausstößt.

Die arsenichte Säure wird in Gewerben und Künsten sehr viel angewandt, besonders in Färbereien, Kattundruckereien, bei der Bereitung des Glases, wobei sie zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxydul gefärbt wird, als Arzeneimittel und zur Bereitung von Operment und Scheeleschem Grün. Der Handel mit arsenichter Säure ist immer unter sehr strenger Aufsicht gestellt, und es ist anderen nicht erlaubt, diese Waare zu kaufen, als denjenigen, die vor gesetzlichen Behörden zeigen können, daß sie für ihre Gewerbe oder Handtirungen unentbehrlich ist. Im entgegengesetzten Fall ist sowohl der Käufer als der Verkäufer zu einer sehr strengen gesetzlichen Verantwortung verbunden.

Die Arseniksäure wurde von Scheele entdeckt. Man erhält sie, wenn 8 Th. arsenichte Säure mit 2 Th. concentrirter Chlorwasserstoffsäure von 1,2 eigenth. Gewicht gekocht werden, die man mit 24 Theilen Salpeter-

säure von 1,25 eigenth. Gewicht in kleinen Portionen versetzt. Das Gemenge wird im gläsernen Gefäße, bis es die Consistenz von Syrup erhalten, destillirt. Die Säure wird darauf in einen Platintiegel gegossen und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher sie lange erhalten wird, damit alle Salpetersäure verjagt werde. Die so erhaltene Säure ist milchweiß und ist wasserfreie Arseniksäure. Sie hat dieselbe Eigenschaft wie die wasserfreie Phosphorsäure, sich nämlich beim Uebergießen mit Wasser nur theilweise aufzulösen und ein weißes Pulver unauflöst zu lassen, welches sich aber nach längerer Einwirkung des Wassers, zumal bei öfterem Umschütteln der Flüssigkeit, ohne Rückstand auflöst. Im Glühen wird ein Theil der Säure zersetzt, und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arseniksäure und aus arsenichter Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere unauflöst zurückläßt. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenichte Säure verwandelt, welche sich verflüchtigen.

Die Arseniksäure trocknet im Abdampfen zur syrupähnlichen Masse ein, die beim Verjagen des Wassers undurchsichtig und salzähnlich wird. Läßt man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach Mitscherlichs Versuchen, bei einem gewissen Punkt, große Krystalle, die noch leichter als der salzsaure Kalk zerfließen. Sie ist eine der stärkeren Säuren, und verjagt, unterstützt durch Wärme, alle flüchtige Säuren. Die Arseniksäure besteht aus 100 Th. Arsenik und 53,17 Th. Sauerstoff, enthält also 34,7 Procent Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{2}{3}$  ihres Sauerstoffgehalts oder 13,88. Der Sauerstoff in der arsenichten Säure verhält sich zum Sauerstoff in der Arseniksäure wie 3:5, eben so wie es beim Phosphor der Fall ist.

Die beiden Säuren des Arseniks geben eigene neutrale, basische und saure Salze. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß, wenn sie auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt werden, sie einen starken Knoblauchsgeruch ausstoßen, und wenn sie mit Kohlenpulver gemischt und in

einer an dem einen Ende zugeschmolzenen gläsernen Röhre erhitzt werden, metallisches Arsenik geben. Man erkennt, ob sie arsenichte Säure oder Arseniksäure enthalten, daran, daß, wenn die arsenichtsauen Salze für sich in einer solchen Röhre strengte erhitzt werden, ein Theil der arsenichten Säure sich in Krystallen sublimirt; die letzteren dagegen behalten ihre Säure, wenn sie nicht von der Base zum Theil reducirt wird, welches mit einigen arseniksauen Oxydulsalzen geschieht. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, geben die Salze der arsenichten Säure mit Schwefelwasserstoffgas einen bedeutenden gelben Niederschlag; die arseniksauen dagegen geben damit kein Schwefelarsenik. Diese beiden Säuren machen, in ihren Verbindungen mit Salzbasen, dieselbe merkwürdige Ausnahme von der allgemeinen Regel, wie die Säuren des Phosphors, daß nämlich der Sauerstoff in der Säure nicht immer ein Multipel nach einer ganzen Zahl vom Sauerstoff in der Base ist. So ist z. B. in den neutralen arsenichtsauen Salzen der Sauerstoff der Base  $\frac{1}{2}$  des Sauerstoffs der Säure, aber in den basischen  $\frac{2}{3}$ ; in den neutralen arseniksauen Salzen ist der Sauerstoff der Base  $\frac{2}{3}$  vom Sauerstoff in der Säure, und in den noch mehr basischen  $\frac{3}{4}$  davon. In den sauren Salzen ist er  $\frac{1}{2}$  des Sauerstoffs der Säure. Diese Verhältnisse sind dieselben, welche bei den Säuren des Phosphors statt finden. Auch hat Mitscherlich zu den vorher bekannten Aehnlichkeiten zwischen Arsenik und Phosphor die höchst merkwürdige hinzugefügt, daß die entsprechenden phosphorsauen und arseniksauen Salze sich gewöhnlich mit einer proportionalen Quantität Wasser verbinden, und daß sie ganz dieselbe Krystallform annehmen, so daß es für die Gestalt der Krystalle ganz gleichgültig ist, ob das Radikal der Säure Arsenik oder Phosphor ist, wenn nur die anderen Bestandtheile sich in derselben relativen Sättigungsstufe befinden; ein Umstand, woraus Mitscherlich für die chemische Proportionslehre sehr wichtige Resultate gezogen hat, welche ich bei der Abhandlung dieser Lehre am Ende dieses Theiles ausführlicher erwähnen werde.

## Arsenikwasserstoff.

Das Arsenik verbindet sich mit Wasserstoff in zwei Verhältnissen: 1) Arsenikwasserstoff in fester Form, wird erhalten, wenn man bei der Zersetzung des Wassers durch die Elektrizität sich des Arsenikmetalls als negativen Leiters bedient. Der Wasserstoff, welcher sich vom Wasser entwickeln sollte, verbindet sich dann mit dem Arsenik und scheidet sich vom Metall in kastanienbraunen Flocken ab. Diese Verbindung kann gesammelt und getrocknet werden, ohne sich zu verändern. In Stickstoffgas kann sie bis zum braunen Glühen erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. In Sauerstoffgas entzündet sie sich beim Erhitzen, brennt und giebt Wasser und arsenichte Säure. 2) Arsenikwasserstoffgas wurde von Scheele entdeckt. Man erhält diese Gasart, wenn Zinn oder Zink mit feingepulvertem Arsenikmetall vermischt und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Thénard schreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Theil metallischen Arsens zusammen zu schmelzen, diese Legirung darauf mit mehr gepulvertem Arsenik zu mischen, das Gemenge mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu übergießen und es in einem passenden Apparat zu erwärmen. Nach Serrullas erhält man dieses Gas am leichtesten, wenn man 2 Theile Schwefelantimon mit 2 Theilen sauren weinsäuren Kali und 1 Theil arsenichter Säure mischt, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen läßt. Man erhält dann einen metallischen Regulus, der die Eigenschaft hat, mit Wasser übergossen, Arsenikwasserstoffgas zu entbinden; man muß ihn daher nicht mit nassen Händen berühren und ihn in trockenen Gläsern aufbewahren. Um das Arsenikwasserstoffgas durch diese Verbindung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit ausgekochtem Wasser angefüllte, umgestürzte, gläserne Glocke zu bringen, wo sich dann das Gas nach und nach bildet, und in der Glocke ansammelt. Man hat angegeben, daß das Arsenik in dieser Gasart mit verschiedenen Antheilen Wasserstoff

verbunden sein sollte; aber diese Angabe ist unrichtig, und rührt davon her, daß man, nach ungleichen Zusätzen von Arsenik, verschiedene Quantitäten von Arsenikwasserstoffgas, mit reinem Wasserstoff gemengt, erhalten hat, welches letztere immer entstehen muß, so oft die Menge des Arseniks nicht zur Sättigung des entbundenen Wasserstoffs hinreicht. Diese Gasart ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft permanent; aber bei einer Kälte von 40 Graden wird sie zu einer klaren, ätherartigen Flüssigkeit condensirt, die bei einer, wenige Grade höheren Temperatur, sogleich ihre Gasform wieder annimmt. In trockenen und wohl verschlossenen gläsernen Gefäßen aufbewahrt, erleidet sie keine Veränderung. Ihr Geruch ist stinkend und sehr unangenehm, und dem des Arseniks nicht ganz ähnlich. Sie tödtet Thiere, die davon einathmen, auch wenn sie weniger als  $\frac{1}{10}$  der eingeathmeten Luft ausmacht. Diejenigen, welche mit dieser Gasart Versuche angestellt haben, und die von den kleinen Quantitäten, deren Ausgang aus den Gefäßen man oft bei den Versuchen nicht hindern kann, eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und der hartnäckigsten Verstopfung befallen worden, gegen welche man warmen Thee und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser als die besten Linderungsmittel benutzt hat. Dieses Gas hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es röthet das Lackmuspapier nicht und verändert keines der gewöhnlichen Reagentien aus dem Pflanzenreich. Zu Alkalien und Erden scheint es keine Verwandtschaft zu haben, und wird von ihren Auflösungen in Wasser nicht absorhirt. Es wird von luftfreiem Wasser nicht eingesogen; aber wenn es über Wasser, welches Luft enthält, aufbewahrt wird, so setzt sich das Arsenik nach und nach größtentheils in metallischem Zustande oder als brauner Arsenikwasserstoff ab, und es bleibt endlich reines Wasserstoffgas zurück. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemischt, kann es sowohl durch den elektrischen Funken, als durch einen brennenden Körper entzündet werden, wobei es mit einem Knall verbrennt.

Setzt man bei der Mischung der Gase zu wenig Sauerstoffgas zu, so brennt nur der Wasserstoff, und das Arsenik wird in metallischer Form gefällt. Wird ein Theil des Gases mit 5 Theilen Sauerstoffgas oder mit 4 bis 6 Theilen atmosphärischer Luft gemischt, so entsteht kein Verbrennen, wenn man versucht, das Gemenge zu entzünden. 100 Cub. Zoll Arsenikwasserstoff haben nach Stromeyer  $61\frac{1}{2}$  Cub. Zoll Sauerstoffgas nöthig, um zu arsenichter Säure und Wasser völlig verbrannt zu werden. Dagegen schreibt Thénard 2mal so viel Sauerstoffgas als Arsenikwasserstoffgas vor, wenn das Verbrennen vollständig werden soll. Die von Stromeyer und Tromsdorff zur Ausmittlung der quantitativen Zusammensetzung des Gases angestellten Versuche, sind nicht so genau, daß man die Zusammensetzung bis auf die Hundertheile kennt. Nach Stromeyers Angaben, die mehr Vertrauen, als die von Tromsdorff verdienen, besteht es aus 89,76 Th. Metall und 10,24 Th. Wasserstoff. Thénard und Gay-Lussac haben gefunden, daß das Gas so viel Wasserstoff enthält, daß, wenn das Arsenik von anderen Metallen absorbiert wird, reines Wasserstoffgas zu 1,4mal vom Volumen des Arsenikwasserstoffgases zurückbleibt. Wenn man in dieser Gasart Schwefel, Zinn, Kalium, Natrium u. m. a. erhitzt, so verbinden sie sich mit dem Arsenik, und der Wasserstoff bleibt rein zurück. Eine höhere Temperatur, z. B. die bloße Hitze einer Weingeistlampe, soll, nach Gay-Lussac, hinreichend sein, das Arsenik und den Wasserstoff von einander zu scheiden, und Stromeyer fand, daß das Gas immer mehr Arsenik enthält, wenn es ohne äußere Wärme entbunden wurde, als wenn man die Mischung erhitzte. Wenn man in eine Glocke, die Arsenikwasserstoffgas enthält, über Quecksilber Chlorgas einläßt, so entzündet sich jede hereinkommende Gasblase, es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, und es entsteht ein brauner Rauch, welcher Arsenikwasserstoff in fester Form ist.

Diese Gasart wird weder von einem Aufguls von Galläpfel, noch vom Schwefelwasserstoffgas, noch von

den Schwefelalkalien verändert. Sie wird aber in Stromeyers Versuchen von Salpetersäure, Königswasser, Chlor und von kochendheißer Schwefelsäure zersetzt und giebt nach der Zersetzung, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger hinreichend war, Wasser und Arsenik, arsenichte Säure oder Arseniksäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. m. d. wird sie nicht verändert. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest behalten, werden durchs Reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch ausgeschieden, theils als brauner Arsenikwasserstoff, und theils als arsenichte Säure niedergeschlagen. In diesen Fällen bleibt ein, mit dem des Arsenikwasserstoffgases gleiches Volum reines Wasserstoffgas zurück. Dieses widerspricht aber offenbar den Resultaten, die Gay-Lussac und Thénard erhalten haben, und verdient also eine nähere Prüfung. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich Quecksilberchlorid (Sublimat) aus, man kann dadurch in anderen Gasarten einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas entdecken, auch wenn dieses nur  $\frac{1}{10000}$  davon ausmacht. Wenn das Gas mit diesem Salz in Berührung kommt, so scheidet sich sogleich ein Häutchen von arsenichter Säure, mit Quecksilberchlorür vermischt, ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lage, welche aus Quecksilber und Arsenik besteht, und welches sich allmählich oxydirt und dunkeler wird. Nachdem die gegenseitige Einwirkung des Gases und der Flüssigkeit aufgehört hat, bleibt reines Wasserstoffgas zurück, und das Arsenik befindet sich in der Auflösung als arsenichte Säure, wenn die Menge des Quecksilbersalzes hinreichend gewesen ist; hat aber dieses nicht statt gefunden, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt; werden sie dann zusammen geschüttelt, so erhält man ein Amalgam von Quecksilber und Arsenik. Es treffen gleiche Zersetzungserscheinungen ein, wenn das Gas in Blasen durch eine Auflösung des Sublimats geleitet wird. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist. Kupferoxydsalze werden von

Dieser Gasart zu Oxydulsalzen reducirt, und das Arsenik theils metallisch, theils in Verbindung mit Kupferoxyd als arsenichte Säure abgesetzt.

Arsenikwasserstoffgas wird nicht von Alkohol oder Aether verändert. Fette Oele condensiren eine geringe Menge davon, wobei sie eine dunklere Farbe und größere Consistenz annehmen. Unter den flüchtigen Oelen wirkt das Terpenthinöl besonders stark darauf. Das Arsenik wird oxydirt und condensirt. Das Oel wird dick, milchicht, röthet das Lackmuspapier und setzt eine Menge kleiner weißer Krystalle ab, die, wenn sie auf glühenden Kohlen verbrannt werden, sowohl nach Arsenik, als nach Terpenthin riechen.

## Schwefelarsenik.

Das Arsenik kann, so wie das Selen und der Phosphor, mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Der Schwefel erhält davon eine dunklere Farbe, bleibt nach dem Erkalten lange weich, und giebt pulverisirt ein gelberes Pulver, als reiner Schwefel. Je mehr Arsenik es enthält, um so schöner wird die Farbe des Pulvers. Destillirt man ein solches Gemenge, so geht erst Schwefel über, und nachher wird das Destillat mehr und mehr arsenikhaltig. Dieses ist nicht ein Gegenbeweis, daß Schwefel und Arsenik nicht in bestimmten Verhältnissen verbunden werden können, sondern nur daß alle bestimmten Verbindungen zwischen Schwefel und Arsenik von geschmolzenem Schwefel aufgelöst werden können. Wir kennen davon drei bestimmte Verbindungen, nämlich: 1) Schwarzes Schwefelarsenik, welches man erhält, wenn die röthe Schwefelungsstufe oder das Realgar mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas in's Bräunliche ziehende, Pulver verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ähnelt es dem braunen Bleisuperoxyd. In Destillationsgefäßen erhitzt, wird es zerlegt; es sublimirt sich erst gewöhnliches Schwefelarsenik, und dann kommt metallisches Arsenik. 2) Rothes



Schwefelarsenik. Man erhält dieses, wenn Schwefel mit metallischem Arsenik oder mit arsenichter Säure, die in Ueberschuss zugesetzt worden sind, zusammengeschmolzen werden. Wenn der Schwefel und das Arsenik rein sind, so erhält man eine geschmolzene Masse, die nach der Abkühlung durchsichtig, schön rubinroth ist (Arsenikrubin), und die unverändert überdestillirt werden kann. Diese Verbindung kommt im Mineralreiche krystallisirt vor, und wird in der Mineralogie Realgar genannt. Sie enthält 29,96 Procent Schwefel, oder 100 Theile Arsenik nehmen darin 42,85 Theile Schwefel auf. Realgar wird zur Bereitung des sogenannten weissen indischen Feuers angewandt, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Theilen Salpeter, 7 Theilen Schwefelblumen und 2 Theilen Realgar genau gemischt und entzündet werden. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farblos. Eine damit gefüllte Büchse, 10 Zoll im Durchmesser, die an der Seeküste angezündet war, gab ein Feuer, welches in der See auf einem Abstand von 40 Seemeilen gesehen werden konnte. Es wird auch zuweilen angewandt, um auf dem Theater Feuer von ungewöhnlichem Glanz hervorzubringen. 3) Gelbes Schwefelarsenik wird erhalten, wenn eine Auflösung von arsenichter Säure in Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist schön citrongelb und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, schmilzt er erst und wird darauf sublimirt. Wenn man dabei mit einer größeren Portion auf einmal operirt, findet man, daß das, was zuletzt überdestillirt, reicher an Arsenik ist, als das zuerst übergegangene. Wird es in offenen Gefäßen erhitzt, so brennt es mit einer blaßblauen, schwachen Flamme, mit dem Geruch der schweflichten Säure und weißem Rauch. In einem Kolben erhitzt, giebt es ein wenig sublimirte arsenichte Säure, die auf Kosten der im Gefäße befindlichen Luft gebildet wird. Diese Verbindung kommt in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit

kleinen Antheilen des Vorhergehenden gemengt, in der Natur krystallisirt vor. Es enthält 39,08 Procent Schwefel. 100 Th. Arsenik verbinden sich darin mit  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel Schwefel, als im Vorhergehenden, d. i. mit 64,27 Th., und es ist also der arsenichten Säure proportional. 4) Das mit der Arseniksäure proportionale Schwefelarsenik wird erhalten durch Fällung einer etwas concentrirten Auflösung von Arseniksäure mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von arseniksaurem Kali mittelst dieses Gases, und durch Fällung des dabei gebildeten Schwefelsalzes mit Chlorwasserstoffsäure. Man erhält einen, der vorhergehenden Schwefelungsstufe so ähnlichen Niederschlag, daß er dem Ansehen nach nicht davon unterschieden werden kann, außer etwa durch eine etwas hellere Farbe. Es schmilzt viel schwerer als Schwefel, und erhält nachher eine dunklere, röthliche Farbe. Es sublimirt sich unverändert zu einer zähe fließenden, rothbraunen, nicht im mindesten krystallinischen Masse, welche, erkaltet, durchsichtig und schwach gelbroth ist. Wird es vor dem Schmelzen mit Alkohol gekocht, so löst dieser Schwefel daraus auf, der beim Erkalten herauskrystallisirt, und das Schwefelarsenik bekommt eine tiefere Farbe. Noch naß auf ein Lackmuspapier gelegt, gegen welches man den Dampf von kochendem Wasser strömen läßt, röthet es das Papier; oder mit Lackmusinfusion gekocht, wird diese roth, geht aber beim Erkalten meist wieder in Blau zurück. Es wird leicht von den Hydraten der Alkalien, von concentrirtem, kaustischem Ammoniak (verdünntes hinterläßt Schwefel) und von den Hydraten der alkalischen Erden aufgelöst; aus den wasserstoffgeschwefelten Salzen treibt es den Schwefelwasserstoff mit Aufbrausen aus, und aus sowohl neutralen als zweifach kohlen-sauren Salzen treibt es die Kohlensäure im Kochen aus, und um so leichter, je concentrirter die Auflösung ist. Es besteht aus 48,3 Th. Arsenik und 51,7 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 106,91 Th. Schwefel auf. Die unter 2) 3) und 4) genannten Schwefelungsstufen verbinden sich

mit electropositiven Schwefelmetallen zu Salzen. 5) Eine noch höhere Schwefelungsstufe des Arseniks entsteht durch Fällung einer neutralen Auflösung von arsenikgeschwefeltem Schwefelkalium oder Schwefelnatrium mit Alkohol und Abdestillation der Hälfte oder höchstens  $\frac{2}{3}$  des Alkohols von der filtrirten spirituösen Flüssigkeit, wo sich bei der langsamen Abkühlung Gruppen von gelben, glänzenden Krystallschuppen absetzen, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, obgleich ihre Gewichtsmenge nur sehr geringe ist. Diese Krystallschuppen enthalten immer zugleich kleine Mengen von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Sie schmelzen fast eben so leicht wie Schwefel. Aus der übrigen Flüssigkeit setzt sich oft bei zu langem Abdampfen eine niedrigere Schwefelungsstufe des Arseniks mit rother Farbe ab. — In dem 2ten, 3ten und 4ten Schwefelarsenik verhalten sich die Mengen des Schwefels wie 2, 3 und 5. Aber in dem 1sten und 5ten stehen sie nicht in einem solchen einfachen Verhältnisse. Das braune Schwefelarsenik besteht aus 96,53 Th. Arsenik und 3,47 Th. Schwefel, und das letzte durch Alkohol bereitete besteht aus 20 Th. Arsenik und 80 Th. Schwefel. Dieses Verhältniß ist ein solches, daß das Arsenik in dem ersten  $\frac{1}{12}$  Mal so viel Schwefel, und im letzteren 9 Mal so viel wie im Realgar aufnimmt, oder in der 5ten Schwefelungsstufe 108 Mal so viel wie in der ersten.

**Phosphorarsenik.** Mit Phosphor verbindet sich das Arsenik leicht, wenn sie zu gleichen Theilen in einer gläsernen Retorte oder unter Wasser zusammengeschmolzen werden. Die Verbindung ist schwarz, glänzend, spröde und muß unter Wasser aufbewahrt werden.

**Chlorarsenik.** a) Wird metallisches Arsenik mit Quecksilberchlorür vermischt und destillirt, so erhält man ein dunkelbraunes, in dünnen Lagen braun oder brandgelb durchscheinendes Sublimat, und in der Retorte bleibt ein Arsenikamalgam. Es besteht aus Quecksilberchlorür — Arsenikchlorür. In Wasser ist es unauflöslich. Kaliumkali löst arsenichte Säure daraus auf, unter Bildung von Chlorkalium und Arsenikamalgam.

Es enthält folglich weniger Chlor, als dem Sauerstoffgehalte in der arsenichten Säure proportional ist.

b) Wird 1 Theil Arsenik mit 6 Th. Quecksilberchlorid (Quecksilbersublimat) vermischt und destillirt, so geht eine dicke, rauchende, farblose Flüssigkeit über, welche sehr flüchtig ist und nicht bei  $-29^{\circ}$  gesteht. In ihrer Zusammensetzung ist sie der arsenichten Säure proportional. Wasser zersetzt sie in arsenichte Säure und Chlorwasserstoffsäure. Mit Hülfe von Wärme löst sie sowohl Schwefel als Phosphor auf, welche sich jedoch beim Abkühlen wieder ausscheiden. Sie absorhirt bis zu 10 mal ihr Volum Chlorkohlenoxydgas, welches jedoch durch Zusatz von Wasser wieder entbunden wird. Sie verbindet sich mit Terpenthinöl, Baumöl und Calophonium. — Es ist nicht bekannt, ob es ein der Arseniksäure proportionales Chlorarsenik gebe.

Jodarsenik wird erhalten, wenn beide Körper in Pulverform mit einander vermischt und gelinde erhitzt werden. Enthält die Verbindung einen Ueberschnfs an Jod, so löst sie sich mit purpurrother Farbe in Wasser auf.

#### Fluorarsenik.

Es wird erhalten, wenn ein Gemenge von Flußspath, arsenichter Säure und Schwefelsäure destillirt wird, wobei eine farblose, rauchende Flüssigkeit übergeht, welche sich mit Wasser in Arsenik-Fluorwasserstoffsäure und arsenichte Säure zersetzt. Von Glas wird sie vollkommen zersetzt, es entweicht Fluorkieselgas, und arsenichte Säure bleibt zurück. Ihr specifisches Gewicht ist, nach Unverdorben, welcher diese Verbindung zuerst untersuchte, 2,73.

#### Arsenikmetalle.

Mit den Metallen verbindet sich das Arsenik leicht. Die geschmeidigen werden davon spröde, und die schwer-schmelzenden leichtflüssiger.

Selenarsenik erhält man, wenn metallisches Arsenik in schmelzendem Selen aufgelöst wird. Die Verbindung schmilzt leicht, ist schwarz von Farbe und we-

das Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen des Magens entzündet, hie und da angefressen und zerstört; es ist jedoch nicht ohne Beispiel, daß es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zufälle sichtbar gewesen sind. Die Gefäße des Gehirns sind mit Blut überfüllt, und nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so daß sich hier im Gehirn ganz dieselben Erscheinungen wie beim Schlagfluß, obgleich in höherem Grade, zeigen. Da die Gesetze Leben für Leben fordern, so ist es nöthig, daß alle diese Zeichen einer geschehenen Vergiftung auch durch die wirkliche Anwesenheit des Giftes in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, oder in den Stoffen, deren sich der Kranke durch das Erbrechen entledigt hat, bestätigt werde. Man sucht dann zuerst die arsenichte Säure in fester Form auf, und entdeckt sie dabei öfters in Gestalt feinerer oder gröberer, weißer Körner. Man untersucht, ob sich solche Körner in den Contentis befinden, auf die Weise, daß der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit angerührt werden, wo dann die Arsenikkörner eher als die anderen Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arsenichter Säure daran festgesetzt haben. Um zu erkennen, daß diese Körner auch gewiß arsenichte Säure sind, so ist keine Probe zuverlässiger und leichter zu bewerkstelligen, als ihre Reduction zu Metall. Man verfährt dabei auf die Weise, daß man ein Stück Barometerröhre in eine feinere Röhre von dem Durchmesser einer dicken Stricknadel auszieht und



die feinere Röhre einige Zoll weit von der Ausziehungsstelle zuschmilzt. In das zugeschmolzene Ende *a* bringt man dann ein Korn der auf arsenichte Säure verdächtigen Substanz, und darauf schüttet man bis zu *b* Pulver von Kohle, welche man kurz zuvor in der Löthrohrflamme

aus-

ausgeglüht hat, so daß alle Feuchtigkeit daraus verjagt worden ist. Hierauf hält man die Röhre auf eine solche Art horizontal in die Flamme einer Spirituslampe, daß  $a$ , worin das Arsenikkorn liegt, außerhalb der Flamme bleibt. Wenn nun die Kohle bei  $b$  glüht, so wird auch  $a$  in die Flamme gebracht, wobei die arsenichte Säure in Gas verwandelt und während ihres Durchganges durch die glühende Kohle reducirt wird. Das metallische Arsenik condensirt sich in der schmalen Röhre gleich da, wo sie aus der Flamme tritt, in Gestalt eines glänzenden, dunkel metallischen Ringes, welcher durch gelinde Erhitzung noch weiter vor getrieben und mehr angesammelt werden kann, wodurch er noch spiegelnder und heller wird. Man schneidet die Röhre vor der Stelle, wo das Metall sitzt, ab, und erhitzt sie dann, während man in einigem Abstände die Nase darüber hält, wobei sich der Arsenikgeruch stark und deutlich zu erkennen giebt. Diese Probe kann mit so kleinen Mengen angestellt werden, daß ein jedes Korn arsenichter Säure, wenn es nur so groß ist, daß es von der Stelle, wo es liegt, in die Röhre gebracht werden kann, hinreichend ist, um ein zuverlässiges Resultat zu geben.

Ist die Vergiftung mit Arsensäure oder mit aufgelöster arsenichter Säure geschehen, oder ist das Gift sehr fein gepulvert gewesen, so ist das Aufsuchen der festen Säure ohne Erfolg. Man zerschneidet dann die Häute des Magens und legt sie in die Flüssigkeit, die man mit einigen Drachmen ätzendem Kali kocht, um alle arsenichte Säure, die sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und unter fortwährendem Kochen mit Salpetersäure gemischt, die man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich etwas abscheidet, und bis die Flüssigkeit stark sauer und klar ist und eine hellgelbe Farbe erhalten hat. Sie wird dann bei Siedhitze filtrirt, nachher beinahe, aber nicht völlig, mit kohlen-saurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um die Kohlen-säure zu verjagen; dann wird sie mit klarem Kalkwasser.

so lange sich ein Niederschlag zeigt, gekocht. Das Kalkwasser sättigt erst die überflüssige Säure, und schlägt sich darauf mit der arsenichten Säure als arsenichtsaurer Kalk und mit Phosphorsäure, nebst anderen in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Stoffen, nieder. Wenn man, statt die Säure mit Kalkwasser zu sättigen, zuerst kaustisches Ammoniak zusetzt, bis daß die Flüssigkeit alkalisch wird, und darauf Kalkwasser zugießt, so entsteht kein Niederschlag, weil die arsenichtsaurer Kalkerde von Ammoniaksalzen aufgelöst erhalten wird. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum genommen, mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Er wird jetzt mit der Hälfte seines Gewichts feingeriebener verglaster Borsäure gemischt, in eine kleine gläserne Retorte, oder, was noch besser ist, in eine, an einem Ende zugeblasene, gläserne Röhre gelegt, wo er zum völligen Glühen erhitzt wird. Die Borsäure treibt die arsenichte Säure aus, die, wenn sie vorhanden war, vom Kohlenstoff zu Arsenikmetall reducirt wird und sich in der gläsernen Röhre etwas über der glühenden Mischung sublimirt. Die gläserne Röhre überzieht sich da mit einem spiegelglänzenden Metallüberzug, oder, wenn die Quantität sehr geringe war, mit einem grauen Mehl, welches mit Behutsamkeit herausgenommen, und, auf Papier mit einem harten Körper, z. B. Eisen oder Glas, gerieben, metallischen Glanz annimmt. Wird das Papier angezündet und läßt man es glimmen, so riecht man den Geruch von verflüchtigtem Arsenik. Dieses Verfahren wurde zuerst von Valentin Rose angegeben, und wird als die beste Methode, die Gegenwart des Arseniks in medicolegalen Fällen zu bestätigen, angesehen. Wenn ein wenig vom sublimirten Metall, mit Salmiakwasser angefeuchtet, auf ein polirtes Kupferblech gelegt, und, mit einem anderen Kupferbleche bedeckt, schnell erhitzt wird, so entsteht an der Stelle eine zinnfarbige Legirung von Arsenik und Kupfer. Dieser letztere ist jedoch ein Versuch, der leicht mißlingt. Bei der Roseschen Probe wird durch Kalkwasser fast immer ein Niederschlag erhalten, die Flüssigkeit mag arsenichte Säure halten oder nicht. Die-

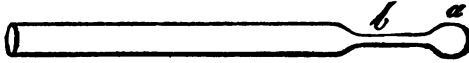
ser Niederschlag ist dann theils phosphorsaure Kalkerde, theils eine Verbindung von Kalk mit thierischen Stoffen, deren Zersetzung bei der Reductionsprobe leicht mit einem geringen Arsenikgehalt verwechselt werden kann. Ich habe es deshalb zweckmäfsig gefunden, die Probe auf folgende Art anzustellen: Die Contenta und der zerschnittene Magen werden auf die angeführte Art mit kaustischem Kali gekocht, die Flüssigkeit wird mit Salzsäure (nicht mit Salpetersäure) übersättigt, filtrirt, und durch dieselbe dann ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Enthielt die Flüssigkeit Arsenik, so wird sie nach einer Weile gelb, worauf sich Schwefelarsenik als ein gelbes Pulver niederschlägt. Ist der Arsenikgehalt sehr geringe, so wird die Flüssigkeit gelb, ohne gefällt zu werden, wird sie dann aber abgedampft, so scheidet sich Schwefelarsenik in dem Grade aus, als sich die Säure während des Verdampfens concentrirt \*). Die Flüssigkeit wird durch ein sehr kleines Filtrum filtrirt und das Schwefelarsenik wird ausgewaschen. Ist seine Menge so geringe, dafs er nicht vom Filtrum abgenommen werden kann, so wird es mit Aetz-Ammoniak darin aufgelöst, welches dann auf einem Uhrglase verdampft wird, wobei es als Schwefelarsenik zurückbleibt und von dem Glase gesammelt werden kann. Es wird hierauf dadurch in Arsensäure verwandelt, dafs man dasselbe nach und nach in kleinen Portionen auf Salpeter wirft, welcher in einer an dem einen Ende zugeblasenen Glasröhre in geschmolzenen Zustand gebracht ist. Das Schwefelarsenik oxydirt sich mit geringem Aufbrausen und ohne Feuererscheinung, worauf das übrigbleibende Salz in einigen Tropfen oder in so wenig Wasser, als nöthig ist, aufgelöst, die Auflösung mit Kalkwasser im Ueberschufs versetzt und zum Kochen erhitzt wird,

---

\*) Wird die Flüssigkeit gelb, ohne dafs sich beim Abdampfen Schwefelarsenik abscheidet, so darf dies nicht als Beweis für die Gegenwart von Arsenik betrachtet werden. Diese Färbung trifft fast immer ein, wenn die Flüssigkeit Salpetersäure enthält, welche, zu salpetricher Säure reducirt, die aufgelösten thierischen Stoffe gelb färbt.



wodurch sich der arseniksaure Kalk besser sammelt. Er wird gelinde geglüht, hierauf mit frisch geglühter Kohle vermischt und in eine, an dem einen Ende zugeschmolzene und eine Strecke weit davon ausgezogene Glasröhre gelegt, so daß das Gemenge in *a* zu liegen kommt. Die Röhre



wird zuerst gelinde zur Verjagung aller der Feuchtigkeit erhitzt, welche das Gemenge eingesogen haben könnte, und hierauf wird der Boden von *a* in der Löthrohrflamme bis zum anfangenden Schmelzen des Glases gebracht. Das Arsenik wird dann reducirt und sammelt sich in dem schmalen Stücke *b* an, wo es über eine so geringe Fläche vertheilt ist, daß die geringsten Mengen erkannt werden können. Schwefelarsenik, welches nicht mehr als  $\frac{1}{10}$  Gran wiegt, ist hinreichend, um eine entscheidende Reactionsprobe zu geben. Man kann bei dieser Probe auch Borsäure zusetzen, welche bewirkt, daß die Reduction bei einer geringeren Hitze vor sich geht; da diese Säure aber immer schmilzt und sich aufbläht, so habe ich es am zweckmäßigsten gefunden, sie nicht anzuwenden. Bei so scharfen Proben wie diese, wobei selbst kleine Spuren der Entdeckung nicht entgehen, muß man wohl überzeugt sein, daß die angewandten Reagentien kein Arsenik halten, indem es leicht der Fall ist, daß die Salzsäure arsenikhaltig ist, weil die Schwefelsäure sehr häufig aus arsenikhaltigem Schwefel oder arsenikhaltigen Kiesen bereitet ist, in welchem Falle dann der Arsenikgehalt bei der Bereitung der Salzsäure mit in diese übergeht. Man muß deshalb zuvor untersucht haben, ob sowohl die zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases angewandte Schwefelsäure, als auch die Salzsäure arsenikfrei seien, dadurch, daß man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet.

Bei einer Vergiftung mit Arseniksäure reagirt das Schwefelwasserstoffgas nur schwierig und unvollständig. Man übersättigt dann die saure Flüssigkeit mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium, erwärmt sie eine

Stunde lang gelinde, und fällt sie dann mit Salzsäure, worauf der Niederschlag, welcher in diesem Falle nur Schwefel sein kann, auf die angeführte Weise behandelt wird. Enthielt er keinen Arsenik, so bewirkt Kalkwasser keinen Niederschlag.

Außerdem hat man noch mehrere Methoden, um die Gegenwart der arsenichten Säure zu entdecken, z. B. mit salpetersaurem Silberoxyd, welches mit arsenichter Säure einen gelben Niederschlag giebt, wenn die Flüssigkeit genau mit Ammoniak neutralisirt wird; mit der Arseniksäure dagegen giebt es einen braunen Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd, welches in der neutralisirten Flüssigkeit einen grünen Niederschlag von eigener Farbe (Scheelesches Grün) erzeugt; aber diese und mehrere andere Proben sind unsicher, wenn organische Materien vorhanden sind. Phosphorsäure fällt das salpetersaure Silber mit derselben Farbe, wie die arsenichte Säure, und Decocte von Zwiebeln und ungebranntem Kaffee, mit Alkali versetzt, geben mit Kupfersalzen grüne Niederschläge, welche dem Scheeleschen Grün ähnlich sind.

Nur allein die Reductionsprobe kann als sicher angesehen werden, und sie macht alle andern überflüssig. Wenn diese nicht gelingt, so ist das Resultat immer unzuverlässig, auch wenn man bei der Behandlung des Kalkniederschlags, aus der Roseschen Probe, auf Kohle vor dem Löthrohre den Arsenikgeruch zu erkennen glaubt; denn ein an diese Versuche wenig gewöhnter Untersucher kann oft im Geruch der in diesem Niederschlage enthaltenen thierischen Stoffe einen Arsenikgehalt zu erkennen glauben, der sich gar nicht darin befindet. — Ich muß jedoch dabei erinnern, daß kein Arzt oder Chemiker ein gesetzlich bestätigtes Zeugniß über eine solche Untersuchung, wobei Gift gefunden worden war, abliefern sollte, wenn er nicht selbst beim Herausnehmen der Masse gegenwärtig gewesen ist, oder wenn sie nicht in der Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit den Siegeln und der Aufschrift dieser Zeugen versehen und bestätigt war, um hierdurch allen Unter-

schleifen, die durch das Interesse einzelner Personen vielleicht veranlaßt werden könnten, auszuweichen.

Wenn man den Verdacht hegt, daß ein plötzlich erkrankter Mensch Gift erhalten hat, so sind dreierlei Rettungsmittel zu versuchen: *a*) Brechmittel, die das Gift ausleeren; *b*) neutralisirende Mittel, die seine Giftigkeit aufheben oder vermindern, und *c*) einhüllende, welche die Gedärme gegen den Reiz des Gifts bedecken. Keines dieser Mittel darf versäumt werden. Man fängt mit Brechmitteln an, um die Ausleerung durch das Erbrechen zu erleichtern, welches das Gift gewöhnlich selbst hervorbringt; man giebt eine Menge lauwarmes Wasser oder Milch mit ein wenig Alkali versetzt, um ihr einen ekelhafteren Geschmack zu geben. Brechwurzel paßt gegen die Vergiftung mit Arsenik besser als andere Brechmittel, weil sie die Reizbarkeit des Magens weniger erhöht. Aber man zieht öfters schwefelsaures Zinkoxyd vor, wegen seiner schnellen Wirkung, wobei das Arsenik nicht Zeit hat, auf die inneren Häute des Magens zu wirken. Man muß das beim Erbrechen ausgeleerte einsammeln, um es untersuchen zu können, weil die größte Menge des Gifts öfters auf diesem Wege fortgeht. Darauf werden neutralisirende Mittel gegeben; gegen das Arsenikgift sind die Alkalien oder schwefelwasserstoffhaltiges Wasser. Die ersteren verdienen den Vorzug, weil sie immer zur Hand sind, man braucht bloß auf gewöhnliche Asche kochendes Wasser zu gießen und die Lauge mit Milch oder mit einer etwas dicken Hafersuppe zu mischen, den Kranken davon recht viel verzeihen zu lassen, und immer die Dose zu wiederholen, so oft sie durch Erbrechen wieder ausgeleert worden ist. In Ermangelung der Lauge, kann man sich einer Auflösung von harter Seife bedienen, die jedoch nicht so wirksam ist. Das Alkali verbindet sich mit der arsenichten Säure zu arsenichtsaurer Kali, welches weit weniger giftig ist, wobei die Milch oder die Hafersuppe die Häute des Magens bekleidet und sie gegen den Reiz dieser schädlichen fremden Stoffe schützt. Ich kann nicht entscheiden, ob schwefel-

wasserstoffhaltiges Wasser, da wo es herbeigeschafft werden kann, dem Alkali vorzuziehen ist; denn es ist mir nicht bekannt, daß man zwischen der Giftigkeit des Salzes und des Schwefelarseniks eine Vergleichung gemacht hat. Sollte diese Vergleichung zum Vortheil des letzteren ausfallen, so würde es vielleicht am besten sein, 15 bis 20 Gran Schwefelleber zu geben, welches man in sehr vielem, z. B.  $\frac{1}{4}$  Berliner Quart, Wasser auflöst. Neben allem diesen muß man die einhüllenden Mittel nicht versäumen, unter welchen die Milch die erste Stelle einnimmt. Nachdem alle Lebensgefahr aufgehört hat, bleibt eine Empfindlichkeit in den Gedärmen zurück, die oft durch Unvorsichtigkeit und schlechte Behandlung den Tod zur Folge haben kann. Diese Empfindlichkeit fordert einen oft wiederholten Gebrauch von Opium und Milchdiät. Im Allgemeinen ist es weit leichter, alte als junge Leute zu retten, und unter Thieren hat man gefunden, daß sehr alte, oft ohne bedeutende Beschwerde, Dosen vertragen, die junge Thiere von derselben Gattung schnell tödten.

### 3. Chrom. (*Chromium.*)

Dieses Metall wurde im Jahre 1797 von Vauquelin in einem sibirischen Fossile, Rothbleierz genannt, entdeckt, wobei er fand, daß dieses Fossil chromsaures Bleioxyd sei. Man hat nachher dieses Metall als einen Bestandtheil verschiedener anderer Mineralien angetroffen. Besonders häufig kommt es in dem sogenannten Chromeisen vor, welches aus Eisenoxydul und Chromoxydul besteht, und in bedeutender Menge in Europa und Amerika gefunden wird.

Man erhält es in metallischer Form durch Reduction seiner Oxyde mit Kohlenpulver auf gewöhnliche Weise. Es hat eine bedeutende Verwandtschaft zum Sauerstoff, und seine Verbindungen damit werden nicht leicht wieder aufgehoben. Man kann es nicht in eine Kugel zusammengeflossen erhalten, weil es im höchsten Grade schwerflüssig ist. Das Metall ist weißgrau, etwas glänzend

sinkt die Temperatur zu der des umgebenden Tiegels wieder herunter. Dabei gewinnt es weder, noch verliert es an Gewicht (ein Verlust trifft bisweilen ein, wenn es nicht recht ausgewaschen gewesen ist), und die Erscheinung geschieht in offenen und geschlossenen Gefäßen auf gleiche Art. Nach der Abkühlung hat es seine Farbe verändert; es hat jetzt eine schöne grüne Farbe und wird nicht mehr von Säuren aufgelöst. Um wiederum aufgelöst werden zu können, muß das geglühte Oxydul entweder mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, oder mit kaustischem oder salpetersaurem Alkali geschmolzen werden. Es verhält sich in diesem Falle der Zirkonerde und der Titansäure ähnlich. In diesem Zustande ist das Chromoxydul bisher am meisten bekannt gewesen, weil man es durch Glühen des chromsauren Quecksilbers, welches die gewöhnlichste Bereitungsmethode gewesen ist, in diesem Zustande erhält. Das Chromoxydul enthält 29,89 Procent Sauerstoff, und das Chrom nimmt darin auf 100 Th. 42,635 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Chromoxyd ist dunkelroth oder braun. Man erhält es durch gelindes Erhitzen von trockenem salpetersauren Chromoxydul, und auch wenn eine Auflösung von Chromsäure mit schweflichter Säure vermischt wird, welche die Säure in rothes Oxyd verwandelt und schwefelsaures Chromoxyd bildet. Wird viel schweflichte Säure zugesetzt, so entsteht schwefelsaures Chromoxydul, und die Flüssigkeit wird grün. Durch Digestion der schwefelsauren Chromsäure mit dem Oxydulhydrat bekommt man eine braune Flüssigkeit, worin es ebenfalls enthalten ist. Die braune Flüssigkeit wird mit Aetzkalki niedergeschlagen, und der braune Niederschlag wohl gewaschen. Er ist das Hydrat des Oxyds. In Säuren aufgelöst, giebt es eigene Salze, die sich durch ihre schmutzige Farbe von den Oxydulsalzen unterscheiden, und die von desoxydirenden Stoffen in Oxydulsalze verwandelt werden. Sie sind übrigens wenig bekannt. Das Chromoxyd wird im Glühen zum Oxydul reducirt.

c) Chromsäure wird gebildet, wenn das Chrom-

oxydul mit Salpeter, oder bloß mit Alkali geglüht wird; aber sie bildet sich dann nicht in verschlossenen Gefäßen, in welchen die Luft zu der geschmolzenen Masse keinen Zutritt hat. In der Natur kommt diese Säure fertig gebildet, und theils mit Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd verbunden vor. Im Allgemeinen bedient man sich zum Ausziehen der Chromsäure des Chromeisens, welches von den Erzen dieses Metalls am gewöhnlichsten vorkommt. Man erhält daraus die Säure auf folgende Weise: 2 Th. feingeriebenes Steinpulver werden mit 1 Th. Salpeter genau gemengt und sehr stark und lange in einem hessischen oder auch eisernen Tiegel geglüht. Die gebrannte Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Die erhaltene alkalische, gelbe oder rothe Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt und mit Chlorbaryum, oder lieber mit salpetersaurem Bleioxyd niedergeschlagen, bis daß der ganze Gehalt an Chromsäure ausgefällt ist. Die gefällte chromsaure Baryterde oder das chromsaure Bleioxyd wird wohl ausgewaschen und geglüht. Hierauf werden 4 Th. chromsaurer Baryt (oder  $3\frac{1}{2}$  Th. chromsaurer Baryt) mit 3 Th. reinem, kieselfreiem und zuvor geglühtem Flußspathpulver und 5 Th. Schwefelsäure vermischt, welche kurz zuvor durch Kochen von aller Feuchtigkeit, welche davon entweichen konnte, befreit wurde \*). Die Mischung nimmt man in einem Destillationsapparate von Blei, oder besser, von Platin vor, welcher dann über einer Oellampe gelinde erwärmt wird. Es entwickelt sich dabei ein rothes Gas, welches an der Luft rothe oder gelbe Dämpfe bildet. Dieses Gas wird in ein Gefäß von Platin geleitet, in welches man etwas destillirtes Wasser gegossen hat, von welchem es sogleich zu einer dunkel orangerothen Flüssigkeit aufgelöst wird. Das Gas besteht aus Fluor und Chrom, und zerfällt mit Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure. Wird die erhaltene Auf-

\*) Wendet man in diesem Falle rauchende oder selbst wasserfreie Schwefelsäure an, so erhält man eine größere Menge der gasförmigen Verbindung, welche sonst durch den Wassergehalt der Schwefelsäure zum Theil zersetzt wird.

lösung im Platingefäß zur Trockenheit eingedampft, so entweicht die Fluorwasserstoffsäure und die Chromsäure bleibt rein zurück. Um vollkommen sicher zu sein, daß der Chromsäure keine Fluorwasserstoffsäure mehr anhängt, kann man bei dem Abdampfen etwas Pulver von Quarzkrystall einlegen; indess habe ich diese Vorsichtsmaßregel für überflüssig gefunden.

Leitet man das rothe Gas, statt es von Wasser absorbiren zu lassen, in ein Platingefäß, auf dessen Boden sich ein wenig Wasser befindet und dessen Oeffnung mit einem feuchten Papiere bedeckt ist, so wird das Gas in der feuchten Luft zersetzt und setzt um die Oeffnung der Röhre eine zinnberrothe, wollige Vegetation von kleinen Chromsäure-Krystallen ab, welche allmählich den ganzen Raum des Gefäßes erfüllen. Diese Krystallisation ist sehr voluminös und fällt bei dem geringsten Drucke zusammen. Geht die Gasentwicklung sehr langsam, so werden die Krystalle solider und größer, jedoch nicht regelmäßig, sondern bilden auch dann eine Vegetation von streifigen, platten Krystallnadeln. Diese Krystalle enthalten kein chemisch gebundenes Fluor.

Ehe wir die Darstellung der Chromsäure durch die Zersetzung des gasförmigen Fluorchroms mittelst Wasser kennen gelernt hatten, welche Bereitungsart von Unverdorben entdeckt wurde, war diese Säure in reinem, ungebundenem Zustande unbekannt.

Die Chromsäure ist nach dem Abdampfen zur Trockenheit schwarz, so lange sie noch warm ist, wird aber nach dem Erkalten dunkelroth. Sie hat keinen Geruch und einen scharf sauren, hintennach zusammenziehenden, aber nicht metallischen Geschmack. Sie färbt die Haut gelb, und der Fleck geht nicht mit Wasser weg, sondern muß mit Alkali weggenommen werden. An der Luft zerfließt sie zu einem dunkelbraunen, schwer fließenden Liquidum. Bis zu einem gewissen Grade abgedampft und abgekühlt, schießt sie in Krystallen an, welche in der Flüssigkeit dunkelbraun erscheinen, aber hellroth sind, wenn man die Auflösung abtropfen läßt. Die bei der

Zersetzung des Fluorchroms in der Luft gebildeten Krystalle zerfließen nach einer halben Stunde oder später zu einer Flüssigkeit. Sammelt man sie vor dem Zerfließen auf und erhitzt sie schnell auf einem Platinblech, so schmelzen sie und zersetzen sich darauf mit einer augenblicklichen, lebhaften Feuererscheinung, wobei sich Sauerstoffgas entwickelt und Chromoxydul zurückbleibt. Diese Zersetzung hat Aehnlichkeit mit der der chlorichten Säure und des Chloroxyds, bei welchen der Sauerstoff mit Feuererscheinung entbunden wird; aber in gegenwärtigem Falle sieht man, daß die Abscheidung des Sauerstoffs nicht die Ursache der Erscheinung, sondern nur ihr Begleiter ist, weil die Feuererscheinung auch mit dem Chromoxydul eintritt, wenn es in seinen schwerauflöslichen Zustand übergeht. Die einmal in Wasser aufgelöste und dann eingetrocknete Säure zeigt nicht diese Feuererscheinung, und ihre Zersetzung geht nicht so schnell vor sich. Sie erhält sich im Anfange der Zersetzung weich, und es entwickelt sich ein rother Rauch davon, welcher indess nichts anderes als, durch das Sauerstoffgas mechanisch mit fortgerissene, Säure zu sein scheint. Wird der Versuch in einer Glasretorte angestellt, so bemerkt man zugleich die Entwicklung einer Spur Feuchtigkeit, welche aber zu geringe ist, als daß sie der Wassergehalt einer wasserhaltigen Säure sein könnte. Unverdorben giebt an, daß wenn Krystalle von Chromsäure in Ammoniakgas gebracht werden, die Säure sich mit Feuererscheinung zersetze und grünes Oxydul hinterlasse. Diese Entzündung wird wahrscheinlich durch die Wärme hervorgerufen, welche durch die Verbindung mit dem Alkali entsteht, und ist dann von derselben Art mit derjenigen, welche durch Hitze, ohne Mitwirkung des Ammoniaks, entsteht.

Die Chromsäure ist in Alkohol auflöslich. Die Auflösung wird sowohl durch das Licht als durch die Wärme zersetzt. Es entwickelt sich Sauerstoff-Aether, und Oxydulhydrat wird als ein körniges, grünlich-graues Pulver gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit ist schwach gelb und wird nicht durch Ammoniak gefällt. Auf flachen Gefäßen der



freiwilligen Verdampfung überlassen, kann ein großer Theil der Säure wieder unverändert erhalten werden.

Mit Schwefelsäure geht die Chromsäure eine chemische Verbindung ein, welche erhalten wird, wenn man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure zersetzt. Man löst zuerst das Barytsalz in Salpetersäure auf und fällt dann die Baryterde mit Schwefelsäure aus. Ein Ueberschuß von chromsaurem Baryt zersetzt die Doppelsäure nicht. Die von Baryterde befreite Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst und auf's Neue abgeraucht. Es ist nöthig, dieses mehrere Male zu wiederholen, wenn die Doppelsäure von anhängender Salpetersäure recht frei erhalten werden soll. Meisner hat gezeigt, daß es jedoch nicht möglich ist, den ganzen Gehalt von Salpetersäure auf diese Weise abzuscheiden, und daß man die so bereitete schwefelsaure Chromsäure kaum zum Krystallisiren bringen kann. Nach seiner Vorschrift zerlegt man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure, wobei man eine rothe Auflösung von saurem chromsauren Baryt erhält, welche man mit mehr Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt, so lange sich noch etwas schwefelsaurer Baryt bildet, und mit der Vorsicht, daß kein merklicher Ueberschuß von Schwefelsäure zugesetzt wird. Man dampft sie zur Consistenz von Syrup ein, und läßt sie dann an einem warmen Orte zur weiteren Abdampfung stehen, wobei die Doppelsäure endlich krystallisirt. Man sah lange diese Doppelsäure für reine Chromsäure an, bis daß Gay - Lussac zeigte, daß sie eine chemische Verbindung der Schwefelsäure mit der Chromsäure sei.

Die Verbindung der Chromsäure mit der Schwefelsäure hat eine sehr tiefe rothe Farbe und einen scharfsauren und nachher herben metallischen Geschmack. Sie schießt nur langsam in kleinen rubinrothen Octaëdern an, und sie wird viel leichter zersetzt in der Wärme, als die reine Säure. Erhitzt man diese Säure, so entweicht auch ein Theil des Sauerstoffs, und es bleibt ein schwefelsaures Salz von grünem oder braunem Oxyd zurück. Sie setzt sich aus Schwefelwasserstoffgas, von schweflichter Säure,

Eisenoxydul, Kupferoxydul, Zinnoxydul, und zum Theil auch von Quecksilberoxydul, zum grünen Salze reducirt. Chlorwasserstoffsäure oxydirt sich auf ihre Kosten und giebt, wenn sie zusammen digerirt werden, Chlorgas. Ein Gemenge von Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure löst, so wie Königswasser, Gold auf. Die Säure wird sogar vom Sonnenlicht allmählich zum Oxydul reducirt.

Man hat die Zusammensetzung der Chromsäure nur durch indirecte Versuche ansfindig machen können; man hat bestimmt, wie viel Chromoxydul man von einem chromsauren Salze erhält, worin die Quantität der Base bekannt war, und aus dem Gewichtsverlust schloß man auf den Sauerstoff, welchen die Säure bei der Verwandlung in Oxydul verloren hatte. Auf diese Art hat man gefunden, daß die Säure 46,02 Procent Sauerstoff enthält, oder auf 100 Th. Metall 85,27 Th. Sauerstoff, welches doppelt so viel ist wie im Oxydul. Die Sättigungscapazität der Säure in ihren neutralen Salzen ist  $\frac{1}{4}$  ihres Sauerstoffgehalts, oder 15,29, und in ihren basischen Salzen die Hälfte davon, oder 22,935.

Die Chromsäure giebt mit allen Salzbasen eigene Salze, die mehrentheils von gelber oder rother Farbe sind, wovon dieses Metall seinen Namen erhalten hat, der aus dem griechischen Worte  $\chiρῖμα$ , Farbe, hergeleitet ist.

## Schwefelchrom.

Man erhält dasselbe, wenn Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Chromoxydul, welches in einer Röhre von Porzellan weißglüht, geleitet werden. Man kann es auch erhalten, a) wenn Schwefel und Chromchlorür zusammen erhitzt werden; aber dann ist die Zersetzung nicht vollständig. b) Wenn Chromoxydulhydrat mit Schwefel genau vermenget und in Vacuo erhitzt wird. (Mit dem geglüheten Oxydul verbindet sich der Schwefel nicht.) c) Durch Schmelzen des Chromoxyduls mit Schwefelkalium im Maximum bei einer sehr hohen Temperatur. Man löst nachher das Schwefelkalium in Wasser auf. Das Schwefelchrom ist dunkelgrau von Farbe, sieht nicht

metallisch aus, und giebt, wenn es in einem Mörser gerieben wird, ein schwarzes Pulver, welches durch hartes Reiben zum Zusammenbacken gebracht werden, und metallischen Glanz erhalten kann, welcher dann eisengrau ist. Das mit dem Chlorür erhaltene hat eine losere Textur und wird durch Reiben leichter metallisch. Das mit Schwefelkalium erhaltene ähnelt geriebenem Graphit und sieht krystallinisch aus. In offener Luft erhitzt, läßt sich das Schwefelchrom leicht rösten. Es wird von Salpetersäure, aber noch leichter von Königswasser aufgelöst; ist aber die Zersetzung nicht vollständig gewesen, so daß sich in der Masse noch unreducirtes Chromoxydul befindet, so bleibt dieses unaufgelöst zurück. Es wird weder von Kali, noch von Schwefelkalium aufgelöst. Schwefelchrom kann auf dem nassen Wege nicht hervorgebracht werden, sondern Schwefelkalium schlägt das Hydrat des Chromoxyduls, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, nieder. Schwefelchrom enthält den Schwefel in dem Verhältnisse, welches erfordert wird, um neutrales schwefelsaures Chromoxydul zu bilden, d. i. 46 Procent seines Gewichts.

Chrom bildet mit Schwefel auch Verbindungen, welche den höheren Oxydationsstufen proportional sind, wiewohl sie nur geringen Bestand haben. Leitet man Schwefelwasserstoffgas lange durch eine Auflösung von chromsaurem Kali, so färbt sich die Flüssigkeit tief braun und wird endlich undurchsichtig. Sie enthält nun chromschwefeltes Schwefelkalium. Mit einer Säure kann daraus braunes Schwefelchrom gefällt werden, welches sich aber in der Flüssigkeit sehr schnell zersetzt. Wird dieselbe mit viel Wasser verdünnt und in einem offenen Gefäße erhitzt, so oxydiren sich schnell sowohl Kalium als Chrom und Schwefel, und die braune Farbe der Flüssigkeit geht wieder in die gelbe zurück. Ist die Flüssigkeit nicht verdünnt, so wird während der Digestion eine grüne Materie gefällt.

Wird eine Auflösung von Chromsäure zu einer sehr verdünnten Auflösung von wasserstoffgeschwefeltem Schwefel-

felammonium gemischt, so färbt sich die Flüssigkeit braun durch Bildung eines chromgeschwefelten Salzes; aber zugleich entsteht auch ein häufiger graugrüner Niederschlag, welcher dem Ansehen nach einem Gemenge von Chromoxydulhydrat mit Schwefel gleicht, und welcher sich während des Auswaschens und Trocknens in ein solches verwandelt. Er scheint indess, gleich nach seiner Bildung, anders zusammengesetzt zu sein, denn er wird von kautischem Kali mit einer schön grasgrünen Farbe aufgelöst, wobei er Oxydulhydrat unauflöst zurückläßt, welches vom Kali nicht aufgenommen wird. Vermischt man die grüne alkalische Auflösung mit einer Säure, so wird Schwefelwasserstoffgas entwickelt; Schwefel gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt dann ein grünes Oxydulsalz aufgelöst. Diese grüne Schwefelverbindung ist sowohl in kautischem Ammoniak als in wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium unauflöslich. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Bildung dieser grünen Verbindung sich ein Theil Schwefel vom wasserstoffgeschwefelten Salze auf Kosten der Chromsäure oxydire.

#### Phosphorchrom.

Chrom verbindet sich auch mit Phosphor. Diese Verbindung wird am leichtesten erhalten, wenn phosphorsaures Chromoxydul in einen mit Kohle ausgefüllten Tiegel eingestampft und in der Esse vor dem Gebläse erhitzt wird. Man erhält dann Phosphorchrom in Gestalt einer zusammengesinterten, hellgrauen Masse von geringem Zusammenhange und geringem Glanze. Sie leitet die Elektrizität und ist vollkommen durch die ganze Masse hindurch reducirt. In offenem Feuer wird es wenig verändert. In der äußeren Löthrohrflamme wird es sehr schwer oxydirt und von den Flüssen wird es im Schmelzen vor dem Löthrohr nur äußerst langsam aufgenommen. In Säuren ist es unauflöslich. Königswasser färbt sich kaum davon nach mehrstündigem Kochen damit, und Fluorwasserstoffsäure hat keine Wirkung darauf. Auf nassem Wege wird es nicht von Kalihydrat angegriffen, und im Schmel-

zen wird es nicht eher davon als bei voller Glühhitze zersetzt, wobei sich ein Gas entwickelt, welches sich entzündet und mit gelber Flamme und ohne Phosphorgeruch brennt. Die Masse nimmt nicht eher die Farbe von gebildeter Chromsäure an, als lange nach Anhörung der Gasentwicklung oder bei Zusatz von Salpeter.

Mit den Salzbildern verbindet sich Chrom in mehreren Verhältnissen. Diejenigen Verbindungen, welche seinen beiden Oxyden entsprechen, gleichen Salzen. Diejenigen dagegen, welche der Säure proportional sind, haben, gleich den Verbindungen des Phosphors mit Chlor, die Charaktere von doppelten Säuren. Wir haben gesehen, daß Chrom mit Fluor eine saure gasförmige Verbindung bildet. Mit Chlor giebt es durch eine ähnliche Behandlung eine vollkommen ähnliche gasförmige Verbindung, welche von Wasser verschluckt wird und Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure bildet. Ungeachtet diese Verbindungen nicht mit vollem Grunde zur Klasse der Salze gerechnet werden können, so werde ich sie doch unter den Haloïdsalzen des Chroms abhandeln, um nicht allzusehr Körper von analoger Zusammensetzung von einander zu trennen.

Die Verbindungen dieses Metalls mit Kohlenstoff, Bor und Kiesel sind nicht bekannt.

Ob dieses Metall in einem Fossil enthalten sei, findet man, wenn man es mit Alkali glüht, wobei sich chromsaures Alkali bildet, welches, wenn die alkalische Masse in Wasser aufgelöst wird, der Auflösung eine gelbe Farbe giebt, die auch von kleinen Portionen Chromsäure ziemlich sichtbar ist. Man sättigt darauf das freie Alkali mit Salpetersäure, und vermischt das neutrale Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches von der Chromsäure mit rother Farbe niedergeschlagen wird. Wenn man nachher den Quecksilberniederschlag glüht, so bleibt grünes Chromoxydul zurück. Ist der Gehalt an Chrom nur gering, so kann man ihn sicherer auf die von Vauquelin vorgeschlagene Weise finden. Die gelbe alkalische Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt, zur Trockne ab-

gedampft, wieder aufgelöst, durchgeseiht, mit einem Ueberschufs von Salpetersäure versetzt und mit ein wenig wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium vermischt, wotnit sie in einer verstopften Flasche digerirt wird. Die Chromsäure wird davon zu Oxydul reducirt. Das freigemachte Schwefelwasserstoffgas wird darauf durch Kochen verjagt, und die Flüssigkeit im Kochen mit kaustischem Kali gefällt, wobei grünes Chromoxydul abgeschieden wird. Vor dem Löthrohr läßt sich Chrom leicht entdecken, selbst wenn es nur in geringer Menge vorhanden ist; man schmilzt die Probe mit Borax, oder besser mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron, wobei die Glasperle eine schön smaragdgrüne \*) Farbe erhält; welche sich sowohl im Reductions- als im Oxydationsfeuer beibehält, wodurch es sich von Kupfer unterscheidet, welches nur im Oxydationsfeuer, und von Uran, welches nur im Reductionsfeuer Grün bildet.

In der Medicin hat man das Chrom noch nicht benutzt. Nach C. G. Gmelin äußert es, besonders als Chromsäure, auf Thiere gütige Wirkungen. Man bedient sich des Chromoxyduls in mehreren Fabriken als grüne Farbe zur Emaillen- und Porzellanmalerei. Es kann jeden Wärmegrad vertragen, ohne verdorben zu werden, welches oft mit den Oxyden des Kupfers geschieht. Eine grüne Emaille von Chromoxydul, auf Blättern von Silber oder Kupfer gelegt, giebt einen goldähnlichen Ueberzug. Die Verbindung der Chromsäure mit Bleioxyd ist eine schöne und unveränderliche gelbe Malerfarbe, die fabrikmäßig bereitet und besonders zum Malen von Wagen angewandt wird.

#### 4. Molybdän. (*Molybdäenum*.)

Dieses Metall wurde im Jahre 1778 von Scheele in einem graphitähnlichen Fossil entdeckt, welches man bis zu seiner Zeit mit Graphit verwechselt hatte, und wel-

\*) Das Chromoxydul ist der färbende Stoff im Smaragde.

chem er den griechischen Namen des Graphits, Molybdaena, gab. Dieses Fossil besteht aus Molybdän und Schwefel. Die Reduction der Molybdänsäure zum Metall gehört indessen Scheele nicht zu, sondern einem andern schwedischen Chemiker, Hjelm, der mehrere Versuche darüber angestellt hat. Außer diesem Fossil hat man auch Molybdän im molybdänsauren Blei gefunden. Nach Hjelm ist das Molybdän von Buchholz untersucht worden, dessen Arbeit darüber uns mit der Entdeckung des braunen und des blauen Molybdänoxydes bereicherte und außerdem zerstreute Beobachtungen enthielt, welche zeigten, daß noch Vieles näher kennen zu lernen übrig blieb, welches ich in dem Folgenden, durch die Resultate einiger eigenen Versuche, auf eine befriedigende Art aus einander setzen zu können hoffe.

Molybdän hat zum Sauerstoff geringe Verwandtschaft und ist leicht zu reduciren. Seine Oxyde, in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gepackt, werden bei starker Glühhitze vollkommen und durch die ganze Masse zu Molybdänmetall reducirt; aber dieses ist äußerst strengflüssig. Wird geschmolzenes saures molybdänsaures Kali in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gegossen, und derselbe dann vor dem Gebläse erhitzt, so erhält man einen porösen Regulus, welcher da, wo er die Kohle berührte, so wie auch auf der inneren Seite aller Blase Räume, matt weiß und metallisch ist, weiß gekochtem Silber ähnlich. Inwendig ist er grau. Sowohl Hjelm als Buchholz glückte es, Molybdän in halbgeflossenem Zustande zu erhalten, und letzterer erhielt sogar abgerundete, kugelförmige Reguli von  $\frac{1}{4}$  Loth Gewicht. In diesem Zustande ist Molybdän silberweiß, mattem Silber ähnlich; es kann aber polirt werden. Buchholz fand sein spec. Gewicht von 8,615 bis 8,636. Das geschmolzene Molybdän ist im Bruche dicht, läßt sich durch den Hammer etwas platt schlagen, ehe es berstet, und erhält sich in der Luft unverändert.

Zu chemischem Behuf, wobei der Zusammenhang und geschmolzene Zustand des Metalles unwesentlich sind,

erhält man es am besten durch Reduction der Säure oder des Oxyds mittelst Wasserstoffgas, wobei man leicht einige Unzen Molybdän auf einmal reduciren kann. Man legt Molybdänoxyd oder Molybdänsäure in ein Porzellanrohr, und leitet, über Chlorcalcium getrocknetes, Wasserstoffgas darüber, während das Rohr zum Weißglühen erhitzt wird. Wenn sich kein Wasser mehr bildet, so wird die Operation abgebrochen und das Metall in einem fortfahrenden Strome von Wasserstoffgas erkalten gelassen. Man erhält dann das Molybdän in Gestalt eines aschgrauen Metallpulvers, welches Politur annimmt, die Elektrizität leitet und von der Luft nicht verändert wird. — Molybdän wird auch vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Hülfe von kohlensaurem Natron reducirt.

Wird Molybdän in offenem Gefäße zum anfangenden Glühen erhitzt, so oxydirt es sich zu braunem Oxyd, und wenn die Hitze bei braunem Glühen lange anhält, so wird es, nach Bucholz, endlich blau. Bei einer noch höheren Temperatur oxydirt es sich zu Säure, wobei es glimmt, raucht und auf der Oberfläche krystallisirte Molybdänsäure absetzt. Molybdän wird nicht von verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoffsäure aufgelöst; in concentrirter Schwefelsäure aber löst es sich mit Entwicklung von schweflichter Säure zu einer braunen Masse auf; von Salpetersäure wird es oxydirt und zu salpetersaurem Molybdänoxyd aufgelöst, wenn das Metall im Ueberschuß ist; ist aber die Säure im Ueberschuß, so bildet sich Molybdänsäure, welche sich absetzt. Von Königswasser wird es mit Leichtigkeit aufgelöst. Auf nassem Wege wird es nicht von Kalihydrat aufgelöst, und selbst im Schmelzen wird es dadurch nur sehr schwer und langsam unter Wasserstoffgasentwicklung oxydirt. Durch Salpeter wird es mit Heftigkeit oxydirt.

#### Molybdän und Sauerstoff.

Molybdän hat drei Oxydationsstufen, zwei Oxyde, welche Salzbasen sind, und eine Säure.

1) Molybdänoxydul wird erhalten, wenn ein



molybdänsaures Salz in wenig Wasser aufgelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, bis das sich die zuerst niedergefallene Molybdänsäure wieder aufgelöst hat, worauf die Flüssigkeit mit destillirtem Zink digerirt wird. Letzteres oxydirt sich dann auf Kosten der Molybdänsäure, und die Flüssigkeit wird zuerst blau, dann rothbraun und endlich schwarz, worauf sie, neben Chlorzink, ein Chlor-molybdän enthält, aus welchem Alkali eine schwarze, flockige Materie fällt, welche Molybdänoxydulhydrat ist. Wenn das Zink lange auf die Flüssigkeit wirkt, so fällt es zuletzt Oxydulhydrat aus, und die Flüssigkeit enthält dann nur Chlorzink. Man trennt das Oxydul vom Zinkoxyde dadurch, daß die Flüssigkeit zuerst mit der Menge kaustischem Ammoniak gefällt wird, welche ungefähr zur Ausfällung des Oxyduls, mit Hinterlassung des Zinkoxyds, hinreichend ist, worauf die Flüssigkeit filtrirt wird. Das Oxydul wird zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser mehrere Male ausgewaschen, um das Zinkoxyd, welches anhängen könnte, wegzunehmen, hierauf wird es mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepreßt und dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet. Das Molybdänoxydulhydrat ist, wenn es eben auf das Filtrum genommen ist, schwarz, fängt aber während des Auswaschens an heller und bräunlich zu werden, welches von einer anfangenden höheren Oxydation herrührt. Wird es unter Wasser in einem offenen Gefäße aufbewahrt, so wird die obere Lage nach einigen Tagen rothbraun.

Das Zinkoxyd hängt dem Molybdänoxydul sehr hartnäckig an; man kann dieses aber ganz zinkfrei erhalten, wenn ein Molybdänoxydulsalz mit mehr Säure versetzt und mit einem Amalgam von Kalium geschüttelt wird, welches wenig Kalium enthält, so daß es nicht zu schnell zersetzt wird, worauf dann die schwarze Auflösung mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

Man kann die geschmolzene oder reducirte Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink zu Oxydul reduciren, ohne daß sie in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird; aber hierzu ist dann eine längere Einwirkung

erforderlich. Das Molybdänoxydul behält dann die schuppige Form der Säure bei, wird schwarz und sieht im Sonnenlichte dunkel messinggelb aus. Wird es auf's Filtrum genommen und gewaschen, so wird es sogleich rothbraun oder dunkel purpurfarben und beim Trocknen blau. Diese schnelle Oxydation ist bemerkenswerth, da sich das durch Ammoniak gefällte Oxydul nur sehr langsam oxydirt. Vermuthlich rührt dieß daher, daß das Reducirte die Form der Säure beibehält, wobei die durch den abgeschiedenen Sauerstoff entstandenen Räume offen stehen und dadurch eine schnellere Verbindung unterstützen. Ein kleiner Theil des zu Oxydul Reducirten löst sich mit dem Zink in der zugesetzten Säure auf. — Wird Molybdänmetall mit einem gleichen Gewicht Molybdänoxyd vermischt und in einem verschlossenen Gefäße erhitzt, so scheint das Gemenge völlig unverändert geblieben zu sein, und beide scheinen nicht auf einander zu wirken.

Das Molybdänoxydulhydrat ist in Säuren schwer auflöslich. Die Auflösung ist fast schwarz und undurchsichtig, wenn sie nicht sehr verdünnt ist, wo sie dann graubraun ist. Sie schmeckt rein zusammenziehend, ohne Metallgeschmack, wenn sie zinkfrei ist. Wird das durch Ammoniak gefällte Molybdänoxydulhydrat im luftleeren Raume langsam erhitzt, so läßt es langsam sein Wasser entweichen; wird dann das übrigbleibende Oxydul, nachdem alles Wasser völlig entwichen ist, im leeren Raume zum anfangenden Glühen erhitzt, so fängt es Feuer und zeigt eine lebhaftere, funkelnde Verbrennung, worauf das Oxydul mit einer pechschwarzen Farbe zurückbleibt. Es ist nun nicht mehr in Säuren auflöslich. An offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt schwach mit Hinterlassung von Molybdänoxyd. Das mit Zink reducirte Oxydul bringt nicht diese Feuerscheinung hervor, welches von dem Zinkoxyd herzukühren scheint, womit es verbunden ist, und welches das Ammoniak nicht ausziehen vermag. Weder in kaustischem Alkali, noch in kohlen-sauren fixen Alkalien, ist das Oxydul auflöslich.

Dagegen wird es von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, wenn es damit aus seiner Auflösung in einer Säure gefällt und das kohlensaure Ammoniak im Ueberschuß zugesetzt wird. Aus dieser Auflösung wird es wieder durch Kochen gefällt. Das Molybdänoxydul besteht aus 85,69 Th. Metall und 14,31 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 16,707 Th. Sauerstoff auf.

2) Molybdänoxyd. Buchholz erhielt dasselbe, als er molybdänsaures Ammoniak in einen hessischen Tiegel einstampfte, welchen er, wohl bedeckt, einer durch das Gebläse unterhaltenen, starken Hitze aussetzte. Das Oxyd bildet sich dann durch Reduction der Säure, auf Kosten des Wasserstoffs im Ammoniak, es backt durch die Hitze zusammen und bildet krystallinische, metallglänzende, dunkel kupferfarbene Schuppen von 5,666 spec. Gewicht. Dieses Oxyd enthält indessen eine Einmischung von Molybdänsäure, welches daher kommt, daß ein Theil des Salzes sein Ammoniak ohne Zersetzung verliert. — Am leichtesten und in größter Menge erhält man das Oxyd, wenn trockenes molybdänsaures Natron, welches, unbeschadet der Operation, einen Ueberschuß von Natron enthalten kann, sehr wohl mit fein geriebenem Salmiak vermischt und in einem bedeckten Platintiegel schnell erhitzt wird, bis sich kein Salmiakrauch mehr entwickelt. Man nimmt dann den Tiegel vom Feuer, übergießt die erkaltete Masse mit Wasser, welches Kochsalz auflöst und ein braunes, fast schwarzes Pulver zurückläßt, welches hierauf mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali, zur Abscheidung der möglicherweise anhängenden Molybdänsäure, gekocht, abfiltrirt und ausgewaschen wird. Es stellt nun ein feines, schwarzes Pulver dar, welches nach dem Trocknen dunkelbraun und im Sonnenlichte purpurfarben und glänzend erscheint. — Das auf diese Weise erhaltene Oxyd ist in Säuren unauflöslich. Concentrirte Schwefelsäure und saures weinsaures Kali lösen gewöhnlich in der Digestion eine geringe Spur davon auf; nachdem diese aber aufgenommen ist, wird nichts mehr von dem übrigen aufgelöst, so lange man sie auch zusammen

digeriren mag. Salpetersäure verwandelt, es in Molybdänsäure. Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure sind ohne Wirkung darauf. Auch wird es nicht auf nassem Wege von kaustischem Kali aufgelöst oder oxydirt.

Das Molybdänoxyd kann auch auf nassem Wege erhalten werden, und bildet dann ein Hydrat, verbindet sich mit Säuren zu Salzen, und hat Charaktere, welche sich an dem geglühten Oxyd nicht entdecken lassen. Das Hydrat kann auf mehrfache Weise erhalten werden:

1) Wenn eine concentrirte Auflösung von Molybdänsäure in einer anderen Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, mit Pulver von Molybdänmetall digerirt wird, bis das die Flüssigkeit, welche sich erst blau färbt, eine tief dunkelrothe Farbe angenommen hat, worauf das Hydrat mit Ammoniak ausgefällt werden kann. 2) Wenn Molybdänchlorid, welches man erhält, wenn man trockenes Chlorgas über Molybdänmetall leitet, in Wasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt wird, und 3) wenn Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und mit Kupfer digerirt wird, bis das alle Molybdänsäure aufgelöst ist. Die Auflösung ist dunkelroth und wird mit Ammoniak gefällt, welches in so großem Ueberschuß zugesetzt wird, das es das Kupferoxyd aufgelöst behält. Das gefällte Hydrat muß mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden. — Das Molybdänoxydhydrat ist rostroth und dem durch kaustisches Ammoniak gefällten Eisenoxyd so ähnlich, das man sie dem bloßen Ansehen nach nicht von einander unterscheiden kann. Man kann zu den neutralen Auflösungen des Molybdänoxyds in Säuren lange Alkali zusetzen, ehe der Niederschlag, welcher sich sogleich zeigt, aufhört sich wieder aufzulösen. Dies rührt davon her, das das Hydrat in Wasser auflöslich ist, und das es sich nicht eher niederschlägt, als bis die Flüssigkeit mit einer gewissen Menge Salz vermischt ist, welches jenes aus der Auflösung verdrängt. Mit einigen Säuren scheint es auch auflösliche basische Salze zu geben. Wenn man das Hydrat auf dem Filtrum wäscht, so fängt das Waschwasser bald an sich gelb zu färben, welches

immer mehr zunimmt, bis daß endlich das Hydrat gänzlich aufgelöst und mitgeführt wird. Es wird wieder gefällt, wenn die Auflösung in die zuerst durchgegangene salzhaltige Flüssigkeit kommt. Man muß es deshalb mit einer Auflösung von Salmiak waschen und diesen dann mit Alkohol wegspülen. Es löst sich zwar auch etwas in diesem auf, aber doch bei weitem nicht so wie in Wasser. Man trocknet es dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume, weil es sonst während des Trocknens leicht blau wird, wenigstens äußerlich. Läßt man das noch feuchte Hydrat auf Fliesspapier an der Luft liegen, so wird es, in dem Maße, als sich die Flüssigkeit in das Papier zieht, auf der Oberfläche glänzend, wie ein Pflanzenextract, welches zu zerfließen anfängt, und nimmt dabei zugleich eine dunklere Farbe an. Dieser Umstand beruht wirklich auf einer anfangenden, von einer höheren Oxydation begleiteten Zerfließung, wobei eine blaue und auflöslichere Verbindung gebildet wird; übergießt man das so veränderte Hydrat mit Wasser, so zieht dieses zuerst die blaue aus und man erhält eine grüne Auflösung; gießt man diese ab, so löst sich dann das Hydrat mit rother Farbe in Wasser auf. Es bedarf viel Wasser zur Auflösung, und die völlig gesättigte Auflösung ist dunkel roth. Wird sie in verschlossenem Gefäße einige Zeit, z. B. 3 bis 4 Wochen lang, aufbewahrt, so gelatinirt sie, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Wird diese Auflösung mit einer Auflösung von Salmiak vermischt, so wird das Hydrat vollkommen ausgefällt. Die Auflösung des Hydrats in Wasser röthet das Lackmuspapier und diese Eigenschaft rührt nicht von einer fremden, mit aufgelösten, Säure her; denn wenn das Hydrat mit Salmiak gefällt wird, so verliert die Auflösung die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, während der Niederschlag dieselbe beibehält. Die Auflösung des Hydrats hat einen schwachen, gelinde zusammenziehenden und hintennach etwas metallischen Geschmack. Dem freiwilligen Verdampfen überlassen, gelatinirt sie zuerst und trocknet dann ohne wesentliche Farbeveränderung ein, ausgenommen an den

Rändern, wo sie blau oder grün wird. Das trockne Hydrat ist dunkelbraun, fast schwarz. Es ist nicht mehr in Wasser auflöslich, nur die blau gewordenen Theile werden davon ausgezogen. Das trockne Hydrat giebt beim Erhitzen im luftleeren Raume sein Wasser ab, und es bleibt wasserfreies braunes Oxyd zurück. Ungeachtet der Eigenschaft des Hydrats, das Lackmuspapier zu röthen, besitzt es doch keine von den, die Säuren auszeichnenden Eigenschaften. Es wird nicht von kaustischen Alkalien aufgelöst. Dagegen löst es sich, gleich verschiedenen Erden und Metalloxyden, in kohlensaurem Alkali auf. Ist das Hydrat einmal gefällt, so wird es nur in sehr geringer Menge von dem kohlensauren Alkali aufgelöst; wird aber ein Molybdänoxyd-Salz mit kohlensaurem Alkali im Ueberschuß gefällt, so wird die ganze Quantität des Niederschlags aufgelöst. Es ist hierbei nicht ein kohlensaures Salz, welches aufgelöst wird, denn das Oxyd verbindet sich nicht mit dieser Säure. Bicarbonat löst viel mehr als das einfache Salz auf, und wenn die mit ersterem gebildete Auflösung gekocht wird, so wird ein Theil des Aufgelösten gefällt. Die Auflösung in kohlensaurem Ammoniak wird durch Kochen vollkommen gefällt. Das Gefällte ist schwerer und heller gelb, als das mit kaustischem Ammoniak Gefällte, aber beim Auswaschen löst es sich wie dieses auf.

Läßt man eine Auflösung von Molybdänoxyd in kohlensaurem Alkali in einem offenen Gefäße stehen, so verliert sie allmählich ihre Farbe und verwandelt sich in molybdänsaures Salz. Die Salze des Molybdänoxyds mit Säuren sind in wasserhaltigem Zustande rosth, aber in wasserfreiem sind sie fast schwarz, einige metallglänzend. Das Molybdänoxyd besteht aus 75 Th. Molybdän und 25 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 33,4 Th. Sauerstoff, d. i. doppelt so viel als im Oxydul, auf.

3) Molybdänsäure. Diese wird aus dem, im Mineralreiche vorkommenden, Schwefelmolybdän bereitet, welches so fein als möglich gepulvert und dann in einem umliegenden Tiegel so lange geröstet wird, als es noch

nach schweflichter Säure riecht. Die Temperatur nicht höher als bis zum anfangenden Glühen gehen. Man erhält dann eine unreine Molybdänsäure in Gestalt eines schmutzig-gelben Pulvers. Sie wird durch Auflösung in kaustischem Ammoniak, Filtriren und Abdampfung zur Auflösung gereinigt, wobei sich noch fremde Materie absetzen. Die Auflösung wird von Neuem filtrirt und zur Krystallisation abgedampft. Wenn man sie zum Erkalten hinstellt, wird noch etwas kaustisches Ammoniak zugesetzt, weil sich ein Theil davon während des Abdampfens verflüchtigt hat. Das krystallisirte Salz wird dann gelinde in einem offenen Tiegel mit der Vorsicht erhitzt, daß die Masse nicht schmilzt, und hierdurch wird das Ammoniak ausgetrieben und die Säure bleibt rein zurück. Die beste Art, die Säure rein zu erhalten, ist indessen die Molybdänoxyd mit Salpetersäure zu oxydiren, wobei man den Ueberschuß von Salpetersäure abraucht und den Rückstand gelinde glüht. In diesem Zustande ist die Molybdänsäure eine weiße, leichte, poröse Masse, welche in Wasser zerfällt und sich in kleine, feine, seidenglänzende, im Sonnenlichte schimmernde Krystallschuppen zertheilt. Wird sie zum Rothglühen erhitzt, so schmilzt sie zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; nach dem Erkalten ist sie blaß strohgelb und krystallinisch, so daß sie sich beim Zerbrechen in Krystallschuppen theilt. Ihr spec. Gewicht ist 3,49. Eine geringe Einmischung von Alkali vermehrt die Leichtflüssigkeit der Säure. In bedeckten Gefäßen erhitzt, verträgt sie starkes Glühen, ohne zu verfliegen. In offenen Gefäßen dagegen raucht sie und sublimirt sich schon bei der Temperatur, wobei sie schmilzt, und ihre Oberfläche bekleidet sich mit Krystallschuppen von sublimirter Säure. Am besten erhält man die Säure sublimirt, wenn sie in einem Platintiegel erhitzt ist, welcher mit einem einwärts gebogenen Deckel bedeckt ist, in welchem man beständig Wasser erhält. Durch den, durch die Abkühlung auf dem Deckel in dem Tiegel unterhaltenen Luftstrom, bilden sich eine Menge Krystallschuppen, welche sich an den Wänden des Tiegels ansammeln. Die sublimirte Mo-

ratur Säure bildet farblose, durchsichtige Blätter oder  
 ben. Rippen.

Die Molybdänsäure ist in geringem Grade in Wasser  
 löslich, welches davon die Eigenschaft erhält, Lackmus  
 röthen und schwach metallisch zu schmecken. Das  
 Wasser nimmt indeß nicht mehr als  $\frac{1}{30}$  seines Gewichts  
 von auf. Sie verbindet sich nicht chemisch mit Wasser;  
 Säure, welche sich aus Salpetersäure absetzt, wenn  
 Molybdän oder dessen Oxyd darin aufgelöst werden, ent-  
 hält nur eine geringe Menge Feuchtigkeit, welche ihr  
 nicht chemisch anzugehören scheint. Vor dem Glühen ist  
 sie in Säuren auflöslich, mit welchen sie eigene Verbindungen  
 giebt, worin sie gewissermaßen die Rolle einer  
 Basis spielt. Diese Verbindungen sind im Uebrigen we-  
 nig bekannt. Von saurem weinsäurem Kali wird auch  
 die zuvor geschmolzene Säure durch Kochen mit Wasser  
 aufgelöst.

Die Molybdänsäure besteht aus 66,613 Th. Metall  
 und 33,387 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen  
 50,13 Th. Sauerstoff auf, welches 8 mal so viel wie im  
 Oxydul und  $1\frac{1}{4}$  mal so viel wie im Oxyd ist. Die Sätti-  
 gungscapacität dieser Säure ist theils  $\frac{1}{2}$  und theils  $\frac{1}{3}$  ihres  
 Sauerstoffgehalts, d. h. entweder 11;129 oder 5,564. Letz-  
 tere findet bei ihren neutralen Salzen mit Alkalien statt,  
 in welchem Falle sie der Kohlensäure gleicht, welche mit  
 den Erden ein anderes Neutralitäts-Verhältniß hat, als  
 mit den Alkalien.

Blaues Molybdänoxyd. Bei verschiedenen Met-  
 allen findet der Umstand statt, daß sich eine Oxyda-  
 tionsstufe mit einem anderen Oxyd desselben Metalles  
 verbinden kann, und die Verbindung scheint dann bei  
 flüchtiger Betrachtung eine eigene Oxydationsstufe zu sein.  
 Buchholz entdeckte, daß wenn Molybdänmetall mit 3 Th.  
 Molybdänsäure zusammengerieben und dann einige Zeit  
 lang mit Wasser gekocht werde, eine blaue Auflösung  
 entstehe, welche er als eine eigene Oxydationsstufe be-  
 trachtete, und welcher er den Namen molybdänische Säure  
 gab, weil die blaue Auflösung das Lackmuspapier röthet,



und weil er sie mit Alkalien zu eigenen Salzen verbunden zu haben glaubte. Sie wird auch erhalten, wenn 3 Th. Molybdänoxyd und 4 Th. Molybdänsäure lange mit Wasser zusammengerieben und dann gekocht werden. Die blaue Flüssigkeit wird über etwas metallischem Molybdän bei gelinder Wärme abgedampft und liefert eine extractartige blaue Masse. — Die beste Art, diese Verbindung in fester Form zu erhalten, ist, daß man in eine gesättigte, oder wenigstens nicht sehr verdünnte Auflösung von krystallisirtem molybdänsauren Ammoniak so lange eine Auflösung von Molybdänchlorid tropft, als noch ein blauer Niederschlag entsteht. Die Salze verwechseln ihre Bestandtheile, man erhält Chlorammonium und molybdänsaures Molybdänoxyd, welches als ein blaues Pulver gefällt wird. In Wasser ist es auflöslich, jedoch sehr schwer auflöslich in einer sazhaltigen Flüssigkeit. Man filtrirt die Flüssigkeit, welche schwach blau durchs Filtrum geht, und auf demselben eine Materie zurückläßt, welche vollkommen Indig gleicht. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuß an Chlorid, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit grün. Der blaue Niederschlag wird mit Salmiakwasser gewaschen, worin er unauflöslich ist. Wäscht man nachher den Salmiak mit reinem Wasser weg, so löst sich ein Theil des Pulvers darin auf, und die durchgehende Flüssigkeit ist so tief blau, daß sie undurchsichtig ist. Nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser, wird der Niederschlag in kochendem Wasser aufgelöst, welches ihn in größerer Menge als kaltes Wasser aufnimmt, und ohne daß er sich nachher ausscheidet. Er ist auch in Alkohol auflöslich. Will man ihn in trockener Gestalt aufbewahren, so läßt man das Pulver, nach Auswaschung des Salmiaks, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft trocknen, wobei es sich nicht höher oxydirt und nicht seine Eigenschaft, wiederum in Wasser auflöslich zu sein, verliert. Im luftleeren Raume erhitzt, giebt es Wasser ab und bildet nach dem Erkalten eine dunkel braunblaue Substanz, welche sich nicht mehr in Wasser auflöst. Die Auflösung der blauen Verbindung in Wasser röthet das

Lackmuspapier, schmeckt kaum säuerlich, zusammenziehend und hintennach metallisch. An der Luft oxydirt sie sich nicht höher, oder es geschieht dieses wenigstens nur ganz langsam. Beim Abdampfen in der Wärme geschieht dieß schneller. Löst man Salmiak in der blauen Flüssigkeit auf, so wird die blaue Verbindung wieder ausgefällt, und wenn die Menge des zugesetzten Salmiaks hinreichend ist, so wird die Flüssigkeit fast farblos. Die blaue Verbindung wird von Säuren aufgelöst, und bildet damit schön dunkelblaue Auflösungen, welche beim Abdampfen syrupdicke, extractartige, dunkelblaue Massen geben, die an der Luft, zumal in der Wärme, allmählich ihre Farbe verlieren. Daß dieselben chemische Verbindungen mit den Säuren sind, scheint daraus hervorzugehen, daß einige derselben nicht von Salmiak gefällt werden. Von den Alkalien wird die blaue Verbindung zersetzt, sie verliert sogleich ihre Farbe, es wird Molybdänoxydhydrat gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt ein molybdänsaures Salz zurück. In sehr verdünnter Auflösung erhält sich die blaue Farbe bei Zusatz eines Alkali's, welches wohl die Veranlassung zur Annahme der blauen molybdänichtsauren Salze gegeben haben mag, deren Bucholz erwähnt. Dieses Verhalten zu den Alkalien setzt es außer allen Zweifel, daß diese Verbindung molybdänsaures Molybdänoxyd ist. Aeltere Chemiker geben an, daß molybdänsaures Zinnoxydul, welches sie blauen Carmin nannten, eine blaue Farbe habe. Dieß ist indess unrichtig, und man sieht nun, daß ein Zinnoxydulsalz, indem es sich auf Kosten der Molybdänsäure zu Oxydsalz oxydirt, molybdänichtsaures Molybdänoxyd hervorbringt, und daß folglich der blaue Carmin ein zusammengefalltes Gemenge von molybdänischem Zinnoxyd und molybdänischem Molybdänoxyd sein muß, in welchem die weiße Farbe des ersteren die dunklere blaue des letzteren erhöht. Es glückt mittelst Zinnbeizte, das molybdänsaure Molybdänoxyd als Farbstoff auf Wolle und Seide zu befestigen. Letztere erhält davon eine schöne Farbe, welche aber nicht tiefer als mittelblau wird. Man könnte sich von der Anwendung

dieser blauen Farbe zum Grünfärben der Seide Nutzen versprechen, wenn das Material in größerer Menge erhalten werden könnte. — Die Zusammensetzung des molybdänsauren Molybdänoxyds ist der der molybdänsauren Alkalien proportional, so daß die Molybdänsäure 6 mal den Sauerstoff des Molybdänoxyds enthält, d. i. sie besteht aus 83 Theilen Molybdänsäure und 17 Theilen Molybdänoxyd.

Die Molybdänsäure scheint sich mit dem Oxyde in einem noch größeren Verhältnisse verbinden zu können. Wenn man in einer salzhaltigen blauen Flüssigkeit, welche Molybdänoxyd im Ueberschuß enthält, dieses mit kaustischem Ammoniak fällt, so erhält man einen schmutzgrünen Niederschlag, welcher mit Salmiakwasser gewaschen werden kann, welcher aber von reinem Wasser auf die Weis zersetzt wird, daß dieses molybdänsaures Molybdänoxyd auszieht und das Hydrat mit seiner natürlichen Farbe zurückläßt. Digerirt man ein Gemenge von Molybdänsäure und Molybdänmetall mit Wasser in einem luftdicht verschlossenen Gefäße, so erhält man zuerst eine blaue Flüssigkeit, welche nach mehrlägiger fortgesetzter Digestion grün wird und sich nicht weiter verändert. Diese Flüssigkeit scheint eine Auflösung der eben erwähnten Verbindung mit weniger Säure zu sein. Wird ein Alkali zugesetzt, so wird die Flüssigkeit rein gelb, aber es fällt nichts, weil der Salzgehalt darin unzureichend ist, um das aufgelöste Oxydhydrat zu fällen. Wird die grüne Flüssigkeit mit Salmiakpulver vermischt, so fällt die grüne Verbindung nieder. Auch aus der gelben, mit Ammoniak versetzten, Flüssigkeit fällt Salmiak, ungeachtet der Gegenwart des Ammoniaks, die grüne Verbindung.

#### Schwefelmolybdän.

Man kennt vom Molybdän zwei Schwefelungsstufen, proportional dem Oxyd und der Säure. a) Das erste Schwefelmolybdän kommt im Mineralreich vor. Es findet ziemlich oft im Granit, aber selten in einiger Menge zusammen. Man trifft es an sehr vielen Punkten in  
Schwe-

Schweden, und man hat es selbst innerhalb Stockholm gefunden. Es bildet krystallinische, bleigraue, metallglänzende, aus biegsamen Blättern zusammengesetzte Massen. Fühlt sich fett an und schreibt auf Papier wie Graphit, giebt aber auf Porzellan einen dunkelgrünen Strich. Spec. Gewicht von 4,138 bis 4,569. In verschlossenen Gefäßen schmilzt es nicht, oder verändert sich nicht bei höherer Temperatur. Im Kochen löst es sich, mit Entwicklung von schweflichter Säure, in Schwefelsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf. Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, dagegen wird es von Königswasser aufgelöst. Von kaustischem Alkali wird es im Kochen wenig angegriffen, aber durch Schmelzen damit entsteht eine Verbindung, welche sich mit brauner Farbe im Wasser auflöst, wobei sich aber das Verhältniß zwischen Schwefel und Metall verändert hat. Dieses Schwefelmolybdän besteht aus 66,6 Th. Molybdän und 33,4 Th. Schwefel.

b) 2tes Schwefelmolybdän. Durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung eines molybdänsauren Salzes durch Schwefelwasserstoff und nachherige Fällung durch eine im Ueberschusse zugesetzte Säure. Dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, beim Trocknen schwarz, und zugleich etwas sauer werdend. Auf Porzellan giebt er einen schwarzbraunen Strich. Bei der Destillation giebt er Schwefel und verwandelt sich in graues Schwefelmolybdän. In kaustischen Alkalien schwierig auflösbar, leichter im ersten Schwefelkalium oder in wasserstoffgeschwefelten Salzen, jedoch ohne Hülfe von Wärme nur langsam. Man kann diese Schwefelungsstufe erhalten, wenn Molybdänsäure in einem wasserstoffgeschwefelten Salze aufgelöst, und dann durch eine Säure gefällt wird; man erhält sie dann aber leicht mit Schwefel oder Molybdänsäure vermischt. Eine Auflösung von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefel und eine blaue Auflösung, welche hernach grüni wird und endlich gewöhnliches graues Schwefelmolybdän absetzt. Feuchte Molybdänsäure wird von Schwefelwasserstoffgas erst blau und dann schwarz. Dieses Schwefelmolybdän

besteht aus 49,72 Th. Metall und 50,28 Th. Schwefel, d. h. es enthält auf 100 Th. Molybdän 102,12 Th. Schwefel. c) Das 3te Schwefelmolybdän wird erhalten, wenn eine Verbindung von Schwefelkalium mit dem vorhergehenden genau mit Schwefelmolybdän gesättigt oder besser mit einem Ueberschusse desselben, lange mit Wasser gekocht wird, wobei sich die Auflösung trübt und ein schwarzes Pulver absetzt, welches auf das Filtrum genommen und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wird, bis das durchgehende, mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, nicht mehr einen schwarzbraunen, sondern einen rothen Niederschlag giebt. Dann wird die Masse im Filtrum mit kochendem Wasser übergossen, welches tief roth gefärbt durchläuft, und wenn es nichts mehr auflöst, wird das Durchgegangene mit im Ueberschusse zugesetzter Chlorwasserstoffsäure gefällt. Es entsteht dann ein dunkelrother, durchscheinender, voluminöser Niederschlag, der auf's Filtrum genommen und gewaschen wird. Dieses Schwefelmolybdän schrumpft beim Trocknen sehr ein, wird grau und metallglänzend, und giebt ein zimmtbraunes Pulver. Es bildet sich so, daß beim Kochen in der Flüssigkeit ein schwerauflösliches Salz von einer höheren Schwefelungsstufe und graues Schwefelmolybdän entsteht, welche zusammen ausgefällt werden. Kaltes Wasser löst von dem gefällten Salze wenig oder nichts auf, aber kochendes löst es leicht auf, und die Säure scheidet daraus Schwefelmolybdän ab. Es besteht aus 42,58 Th. Molybdän und 57,42 Th. Schwefel, und enthält auf 100 Th. Molybdän 151,68 Th. Schwefel. In diesen drei Schwefelungsstufen verhalten sich die Mengen des Schwefels wie 2, 3 und 4. Das 2te und 3te Schwefelmolybdän geben mit electropositiven Schwefelmetallen eigene Salze.

Die Verbindungen des Molybdäns mit den Salzbildern werden bei den Haloïdsalzen dieses Metalles abgehandelt.

Von Molybdän hat man noch keine technische Anwendung gemacht. C. G. Gmelin hat gefunden, daß es auf den lebenden thierischen Organismus giftige Wirkungen äussert, jedoch nur in geringerem Grade.

5. Wolfram. (*Wolframium. Tungstenum.*)

Dieses Metall kommt in verschiedenen Mineralien vor, vorzüglich aber im Tungstein (Schwerstein), welcher aus Kalkerde und Wolframsäure besteht, und im Wolfram, welches ein Doppelsalz von wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul ist. Scheele untersuchte das erstere dieser Mineralien, und fand, daß es eine eigene Säure enthielt, die er Tungsteinsäure nannte; Bergman vermuthete, daß sie eine metallische Säure sei, und die Brüder d'Elhujart reducirten sie zu einem Metall, welches zuerst den Namen Tungstein erhielt, aber nach dem Mineral, worin es von d'Elhujart gefunden wurde, nachher Wolfram genannt wurde. Einige Chemiker haben es zu Scheele's Andenken *Scheelium* genannt. Dieser Name ist der schwedischen Sprache weniger angeeignet, und die Unsterblichkeit unseres Landsmanns bedarf nicht dieser Stütze. Ich habe es also am besten gefunden, den Namen Wolfram beizubehalten.

Die Reduction des Wolframmetalls aus seinen Oxyden, hat dieselben Schwierigkeiten, wie die Reduction von Molybdän und Chrom. Es giebt den Sauerstoff leicht ab, aber es fordert eine äußerst heftige Hitze, um in geflossenen Metallkörnern erhalten werden zu können. Vor dem Löthrohr erhält man es auf dieselbe Weise, wie Molybdän, als ein stahlgraues Metallpulver. Die Wolframsäure kann bei einer hinlänglich erhöhten Temperatur reducirt werden, wenn ein durch Chlorcalcium getrockneter Strom von Wasserstoffgas so lange darüber geleitet wird, als sich noch Wasser bildet. Die Temperatur braucht hierzu nicht höher zu sein, als sie von Glasgefäßen ausgehalten wird. Das Metall wird dann in Gestalt eines dunkelgrauen, schweren Pulvers erhalten, welches eisengrauen, metallischen Strich annimmt. Wendet man zur Reduction saures wolframsaures Kali statt reiner Wolframsäure an, so wird die überschüssige Säure sehr leicht vom Wasserstoffgas reducirt, und zieht man dann das neutrale Salz mit Wasser aus, so bleibt das Metall

mit hellerer Farbe und mehr Glanz zurück, als wenn die Säure allein angewandt wird, welches gewiß eine Folge der einem Fluß ähnlichen Wirkung des neutralen Salzes ist. Aus einer Auflösung von wolframsaurem Ammoniak hat es Klaproth mit Zink reducirt, und als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Das zusammengeschnmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz von Eisen. Es ist so hart, daß es von der Feile schwer angegriffen wird. Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, schwerflüssiger als Mangan, nicht magnetisch, wird in der Luft nicht verändert, und ist, nach Gold und Platin, das schwerste Metall. Sein eigenthümliches Gewicht ist 17,22 bis 17,6. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht oxydirt und läuft mit einer tombackbraunen oder gelben, metallischglänzenden Farbe an. Im Glühen entzündet es sich und brennt.

#### Wolfram und Sauerstoff.

Man kennt beim Wolfram zwei Oxydationsstufen, nämlich ein Oxyd und eine Säure.

a) Das Wolframoxyd wird erhalten, wenn man, in einer gelinde glühenden Röhre, Wasserstoffgas über Wolframsäure leitet. Bei dieser Operation wird die Säure zuerst blau und dann braun. Durch zu hohe Temperatur wird sie leicht zu Metall reducirt. Am sichersten und in größter Menge wird dieses Oxyd, nach Wöhlers Vorschrift, erhalten, wenn das Mineral Wolfram, fein gerieben, mit 2mal so viel kohlensaurem Kali vermischt und in einem Platintiegel geschmolzen wird; worauf man die geschmolzene Masse in kochendem Wasser auflöst, die Auflösung von den unaufgelösten Metalloxyden abfiltrirt, und dann mit einer Auflösung von  $1\frac{1}{2}$  Th. Salmiak vermischt, damit zur Trockenheit abraucht, und endlich die Salzmasse in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt. Bei dieser Operation wird Chlorkalium und wolframsaures Ammoniak gebildet, welches letztere in der Hitze sich so zersetzt, daß Wasser, Stickgas und Wolframoxyd gebildet werden, wobei die Oxydation des Oxyds durch

das geschmolzene, dasselbe umgebende, Chlorkalium verhindert wird. Die Salzmasse wird in Wasser aufgelöst und das Unaufgelöste, zur Entfernung von vielleicht nicht reducirter Säure, mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali digerirt. Das Oxyd wird hierauf wohl ausgewaschen und getrocknet. Es stellt so ein fast kohl-schwarzes Pulver dar.

Das mit Wasserstoffgas reducirte Oxyd ist braun, und kann krystallinisch und metallglänzend erhalten werden, wenn man zu dieser Reduction solche krystallinische Wolframsäure nimmt, wie sie durch Zersetzung von krystallisirtem wolframsauren Ammoniak in einem offenen Gefäße erhalten wird. Das Oxyd giebt dann durch Druck einen dunkel kupferfarbenen Strich. Wöhler hat gezeigt, daß es auch auf nassem Wege in kupferrothen metallglänzenden Schuppen erhalten werden kann, wenn Wolframsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und Zink hinzugelegt wird, wobei sich die Wolframsäure allmählich in Oxyd verwandelt; solches Oxyd oxydirt sich aber, selbst unter der Flüssigkeit, bald wieder zu Säure, und kann nicht ohne augenblickliche Oxydation auf's Filtrum genommen und getrocknet werden. Das auf trockenem Wege bereitete Oxyd dagegen läßt sich unverändert aufbewahren. Noch weit unter der Glühhitze entzündet es sich und verglimmt, wie Zunder, zu Wolframsäure. Mit Säuren giebt es, so viel bekannt ist, keine Salze. Wird es mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat digerirt, so löst es sich mit Wasserstoffgas-Entwicklung zu wolframsaurem Kali an. Das Wolframoxyd besteht aus 85,54 Th. Wolfram und 14,46 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Wolfram nehmen 16,9 Th. Sauerstoff auf.

Wöhler hat eine sehr interessante Verbindung dieses Oxyds mit Natron entdeckt, welche erhalten wird, wenn man in schmelzendem wolframsauren Natron so viel Wolframsäure, als es aufnehmen vermag, auflöst, und diese Masse dann in der Glühhitze mit Wasserstoffgas reducirt. Nach Ausziehung des zersezten neutralen Salzes mit Wasser, bleibt die neue Verbindung in



Gestalt metallglänzender, goldgelber Schuppen und regelmäßiger Würfel zurück, welche eine täuschende Aehnlichkeit mit Gold haben. Diese Verbindung hat eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Weder Königswasser, Salpetersäure, Schwefelsäure, noch alkalische Auflösungen zersetzen dieselbe. Nur von Fluorwasserstoffsäure wird sie aufgelöst. Auf trockenem Wege wird sie bei höherer Temperatur von Sauerstoffgas, Schwefel und Chlor zersetzt. Sie kann nicht durch unmittelbare Behandlung von Natron mit Wolframoxyd hervorgebracht werden; eben so wenig ließ sich eine entsprechende Verbindung mit Kali oder einer der alkalischen Erden hervorbringen. Sie besteht aus 87,6 Th. Wolframoxyd und 12,4 Th. Natron. Das Oxyd enthält also darin 4mal den Sauerstoff des Natrons.

b) Die Wolframsäure erhält man aus dem nach Wöhlers Vorschrift bereiteten Wolframoxyd, welches man in offenen Gefäßen verbrennt. Wenn man das wolframsaure Kali, welches man durch Schmelzen des Wolfram-Minerals mit Kali erhält, mittelst Salpetersäure niederschlägt, so wird die Wolframsäure mit einem geringen Antheil Alkali und Kieselerde abgeschieden. Buchholz hat aber gezeigt, daß diese Säure auf die Art nicht von anhängender Salpetersäure und Alkali gereinigt werden kann, und sie vielmehr als ein saures Doppelsalz von Kali mit zwei Säuren anzusehen sei. Ich habe folgende Reinigungsmethode als die leichteste und sicherste gefunden: Die unreine Wolframsäure wird in wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit Salpetersäure gefällt, wobei Schwefelwolfram mit gelber Farbe abgeschieden wird. Es wird mit Wasser gewaschen, wozu man ein wenig Salpetersäure gemengt hat (weil es in reinem Wasser ein wenig auflöslich ist; eine Eigenschaft, die es mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelmolybdän theilt, wenn diese auf dem nassem Wege bereitet werden); darauf wird es getrocknet und bei gelinder Hitze geröstet. Man erhält dann die Säure als ein blaßes, orangengelbes Pulver. In strenger

Hitze wird sie ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün. Sie erhält auch eine grüne Farbe, wenn sie eine Zeit lang der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Ihr eigenthümliches Gewicht ist 6,12. In Wasser wird sie nicht aufgelöst, aber leicht von den kaustischen Alkalien. Wird sie mit einer Säure aus wolframsaurem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Wolframsäure mit der angewandten Säure, eine Doppelsäure. Schwefelsäure und Wolframsäure bilden eine weiße Masse, die in freier Säure unauflöslich ist, und die also mit saurem Wasser ausgewaschen werden kann; sie löst sich nachher in reinem Wasser ziemlich leicht auf, und aus dieser Auflösung kann man sie durch Zusatz von Säure wieder herausfällen. Die Verbindung von Salpetersäure und Wolframsäure ist citronengelb. Sie ist in reinem Wasser weniger auflöslich, als die vorhergehende. Die Auflösung ist gelb. Sie wird nicht vom Alkohol aufgelöst. Die Verbindung von Wolframsäure mit Chlorwasserstoffsäure ähnelt der mit Schwefelsäure. Ich habe das Verhalten der anderen Säuren zur Wolframsäure nicht untersucht.

Die Wolframsäure enthält 20,234 Procent Sauerstoff, und das Metall ist darin mit 25,355, d. h. mit  $1\frac{1}{4}$  mal so viel Sauerstoff wie im Oxyd verbunden. Ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen ist  $\frac{1}{3}$  ihres Sauerstoffgehalts, oder 6,633. Sie giebt, so wie die Molybdänsäure, mit den Alkalien auferdem noch Salze, worin der Sauerstoffgehalt der Base bloß die Hälfte von dem beträgt, den die Base im neutralen Salze enthält, das ist 3,316, ohne daß die Salze deswegen sauer reagiren, weil die Säure so schwach ist und sich in diesem Fall wie die Kohlensäure verhält. Einige ihrer sauren Salze reagiren sauer; doch ist die Zusammensetzung dieser Salze nicht näher bestimmt worden.

Wenn die Wolframsäure eine theilweise Reduction erleidet, so wird sie, wie die Molybdänsäure, blau, z. B. wenn Zink in eine saure wolframhaltige Flüssigkeit gesetzt, Wasserstoffgas bei gelinder Hitze über Wolfram-

säure geleitet, oder wenn wolframsaures Ammoniak in einer Retorte durch Destillation zersetzt wird. In letzterem Falle erhält man ein schön indigblaues Pulver, welches wolframsaures Wolframoxyd ist. An offener Luft verbrennt es zu Säure und nimmt dabei nur sehr wenig an Gewicht zu. Von kaustischem Alkali wird es langsam ohne Rückstand zu wolframsaurem Alkali aufgelöst, indem sich das Wolframoxyd sowohl auf Kosten der Luft als des Wassers bei Gegenwart des Alkali's oxydirt. Wenn es, wie es sehr wahrscheinlich ist, hinsichtlich der Proportionen in der Zusammensetzung mit der entsprechenden Molybdän-Verbindung analog ist, so besteht es aus 81,1 Th. Wolframsäure und 18,9 Th. Wolframoxyd, und bedarf nur  $1\frac{1}{2}$  Procent seines Gewichts Sauerstoff, um sich in Wolframsäure zu verwandeln. Oefters nimmt es weniger auf, weil es gewöhnlich mechanisch eingemengte Wolframsäure enthält.

Man entdeckt die Anwesenheit der Wolframsäure in Mineralien durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr zum Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und Ammoniak, wovon sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, und womit sie im Reductionsfeuer ein blaues Glas von einer ausgezeichnet schönen Nuance giebt. Ist Kieselerde oder selbst Thonerde zugleich im Glase aufgelöst, so ist es schwer, die blaue Farbe hervorzubringen; aber die blaue Farbe zeigt sich sogleich, wenn man ein wenig Zinn zusetzt und die Kugel damit umschmilzt. Bei einem Gehalt an Eisen erhält man ein Glas, welches, nachdem man die Kugel im Reductionsfeuer behandelt hat, beim Erkalten blutroth wird, aber mit Zinn umgeschmolzen, eine grüne Farbe annimmt.

#### Schwefelwolfram.

Das Wolfram verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine Verbindung entspricht dem Oxyde, die andere der Säure. Man erhält die erstere Verbindung, wenn Wolframsäure, mit 6 Theilen Zinnober vermischt, in einen Tiegel eingestampft und mit Kohlenpulver bedeckt wird, worauf man einen ande-

ren Tiegel darüber umstürzt, und das Ganze eine halbe Stunde bis zum vollen Weißglühen erhitzt. Man kann es auch erhalten, wenn Schwefel in Dampfgestalt oder Schwefelwasserstoffgas in einer weißglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Sie bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, loses Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen läßt. Sie enthält 25,4 Procent Schwefel. Die höhere Schwefelungsstufe kann nur auf nassem Wege erhalten werden, wenn man Wolframsäure in wasserstoffgeschwefeltem Schwefelkalium auflöst und es dann mit einer Säure ausfällt. Diese Verbindung ist schmutzig hellgelb und etwas in Wasser auflöslich, welches davon eine gelbe Farbe erhält. Versetzt man die Flüssigkeit, woraus diese Verbindung niedergeschlagen wird, noch ehe sie völlig ausgefällt ist, mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium, so erhält sie eine indigblaue Farbe, ohne niedergeschlagen zu werden. Nach der Abdampfung nimmt sie wieder eine gelbe Farbe an und setzt Schwefelwolfram ab. Dieses wird beim Trocknen dunkler von Farbe, giebt beim Glühen in verschlossenen Gefäßen erst ein wenig Wasser und darauf seinen Ueberschuß von Schwefel ab, und läßt Schwefelwolfram im Minimum zurück.

Das Wolfram kann auch mit dem Phosphor verbunden werden, aber die Verbindung ist noch nicht untersucht.

#### Chlorwolfram.

Mit Chlor kann sich Wolfram, nach Wöhlers Versuchen, in verschiedenen Verhältnissen verbinden. a) Wolframchlorür wird erhalten, wenn metallisches Wolfram in einem Strom von Chlorgas erhitzt wird. Das Metall brennt und es bildet sich eine dunkelrothe Verbindung, welche sich in dunkelrothen, feinen, zusammengehäuften Nadeln sublimirt. Es ist leicht schmelzbar, kommt bei einem wenig hohen Wärmegrad in's Kochen, und verwandelt sich in ein rothes Gas, von viel intensiverer Farbe als die des salpetrichtsauren Gases. Das Wolfram-

chlorür wird von Wasser in sich abscheidendes Wolframoxyd von schön violett-brauner Farbe und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Kaustisches Kali löst dasselbe Wasserstoffgas-Entwicklung völlig auf. Ammoniak es ebenfalls mit einiger Gasentwicklung auf, bildet damit eine gelbe Auflösung, welche beim Erhitzen Wolframoxyd absetzt und farblos wird. *b*) Wolframtrioxid bildet sich, wenn Wolframoxyd in einem Strom Chlorgas erhitzt wird. Das Oxyd entzündet sich, zersetzt sich in Wolframsäure, und das Chlorid sublimirt als weißes, schwach gelbliches, der natürlichen Borax ähnlichen Schuppen. Diese Verbindung ist sehr flüchtig, sublimirt sich ohne zu schmelzen, und bildet ein dickes gelbes Gas. Sie riecht erstickend sauer, und zersetzt sich in Wasser bald in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure. Wird es auf einem Platinblech in der Flamme einer Spirituslampe erhitzt, so wird das aufsteigende Gas durch die Wasserdämpfe der Flamme zersetzt, und Wolframsäure in Gestalt eines leuchtenden Rauchs abgesetzt, der, wie Zinkblumen, in Flocken in der Luft umfliegt. *c*) Ein drittes Chlorwolfram bildet sich, wenn Wöhler mit dem vorhergehenden vermischt, als Selenwolfram in Chlorgas erhitzt wurde. Es ist viel dunkler roth als das Chlorür, und bildet lange, durchsichtige Nadeln von dunkelrother Farbe. Es ist sehr leicht sublimirbar und schießt beim Erkalten wieder in langen Krystallen an. Sein Gas ist roth, wie salpetrichsaures Gas, und der Luft wird es sehr schnell in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und in Wasser schwillt es auf, entwickelt Wärme und verwandelt sich im Augenblicke mit zischendem Laut in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure. Der Unterschied in der Zusammensetzung dieser und den vorhergehenden Verbindungen verdient untersucht zu werden.

#### Fluorwolfram.

Man erhält dasselbe, wenn Wolframsäure in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Sie löst sich darin, und

ders nach dem Glühen, schwer auf. Die Anflösung ist farblos und trocknet bei gelinder Wärme zu einer gelben Masse ein, welche zuletzt springt und grünlich wird. Wird sie vollkommen ausgetrocknet, so kann sie dann in verschlossenen Gefäßen, ohne daß Fluorwasserstoffsäure entweicht, geglüht werden. Die blaue oder grünliche Masse wird von Wasser zersetzt, welches Wolframfluorwasserstoffsäure auflöst, die mit Salzbasen eigene Doppelsalze bildet und ein weißes Pulver zurückläßt, welches aus Wolframsäure und Fluorwolfram besteht. Die von Wolframfluorwasserstoffsäure mit Salzbasen gebildeten Doppelsalze sind auf eine eigene Art zusammengesetzt, deren ich bei Beschreibung des Kalisalzes näher erwähnen werde.

Das Verhalten des Wolframs zum Kohlenstoff ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das zuerst erwähnte Metall von Kohle bedeutend verunreinigt, und ein zu einem Korn zusammengeflossenes reines Wolfram den Chemikern noch unbekannt. Mit anderen Metallen läßt das Wolfram sich zusammenschmelzen, und einige seiner Legierungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

C. G. Gmelin hat die Wirkungen des Wolframs auf dem thierischen Organismus untersucht und gefunden, daß es, auch als Säure, vollkommen unschädlich ist.

#### 6. Antimon. (*Antimonium. Stibium.*)

Antimon kömmt beinahe in allen Ländern vor. Man trifft es bisweilen in gediegenem Zustande, bisweilen oxydirt, und am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind schon sehr lange bekannt, obgleich Basilius Valentinus der erste ist, der einer Reduction zu Metall erwähnt hat. Es hat bei den Alchimisten so viele Aufmerksamkeit gewonnen, daß gewiß kein Metall, selbst nicht Quecksilber und Eisen, nach so vielen verschiedenen Methoden behandelt worden ist. Dessen ungeachtet sind jedoch die Kenntnisse, die wir von diesem Metall haben, noch nicht vollständig.

Man erhält Antimon am leichtesten metallisch nach folgendem Verfahren: 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. roher Weinstein und  $1\frac{1}{2}$  Th. Salpeter, werden feingerieben und sehr genau gemischt; die Masse wird dann nur in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel hineingeworfen, und nach beendigter Verpuffung läßt man es noch im Feuer, bis daß es vollständig geschmolzen ist. Je schneller dieses geschieht, um so weniger Antimon geht verloren. Man kann nachher die geschmolzene Masse ausgießen, wobei das Salz auf einer steinernen Platte ausgeschlagen, und das geschmolzene Metall, welches am Boden des Tiegels liegt, in eine kegelförmige Form von Metall, die man Gießspuckel zu nennen pflegt, gegossen wird. Wenn man diese Operation mit kleinen Quantitäten macht, so ist es am besten, alles im Tiegel kalt werden zu lassen, wonach dieser zerschlagen und der Metallklumpen wieder herausgenommen wird. Der Kohlenstoff in der Weinsäure und der Schwefel im Antimon werden bei dieser Reduction auf Kosten des Salpeters oxydirt, wobei das metallische Antimon abgeschieden wird und in der geschmolzenen Salzmasse zu Boden sinkt. Den Weinstein setzt man zu dieser Mischung, theils um durch das zurückbleibende Alkali das Salz schmelzbar zu machen, und theils um durch seinen Kohlenstoff einen Theil des Antimons, welches auf Kosten des Salpeters oxydirt wird, zu reduciren. Die bei dieser Gelegenheit gebildete Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlen-saurem Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Portion Schwefelantimon aufgelöst ist. — Man hat noch eine andere Methode, um das Antimon aus Schwefelantimon zu erhalten. Man erhitzt einen Tiegel bis zum vollen Weißglühen und wirft eine bestimmte Quantität kleiner Nägel hinein. Wenn auch diese weißglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und bringt die Masse zum Schmelzen. Der Schwefel verbindet sich dann mit dem Eisen, und das Antimon wird metallisch abgeschieden. Das erhaltene Metall ist eisenhaltig und wird in der Pharmacie *Regulus*

*antimonii martialis* genannt. — Aber auch das auf erstgenannte Art erhaltene Metall ist nicht rein; es enthält Eisen, Schwefel und zuweilen eine Spur von Arsenik. Um es völlig rein zu erhalten, wird es zum feinen Pulver gestossen und mit der Hälfte seines Gewichts, oder, wenn es sehr unrein ist, mit gleichen Theilen Antimonoxyd gemischt und damit in einem Tiegel geschmolzen. Die fremden Einmischungen, welche zum Sauerstoff größere Verwandtschaft als das Antimon haben, oxydiren sich auf Kosten des Oxyds, und der gesammelte Regulus ist dann rein.

In seinem reinen Zustande hat das Antimon eine silberweiße Farbe (die bei dem im Handel vorkommenden mehr zinnweiß ist), vielen Glanz und eine strahlige, blättrige Textur. Das auf die eben genannte Art gereinigte Metall ist feinblättrig oder körnig im Bruch, wogegen das im Handel vorkommende, weniger reine, oft so sehr blättrig ist, daß die Blätter beinahe Durchgänge sind. Man erhält es leicht krystallisirt, wenn man es langsam erkalten läßt, und, nach Erstarrung der Oberfläche, den noch in der Mitte flüssigen Theil abgießt. Die primitive Form der Krystalle ist, nach Haüy, die octaëdrische. Hat man Antimon, um es erkalten zu lassen, in ein kegelförmiges Gefäß gegossen, so ist es sternförmig krystallisirt, mit Strahlen, die von der Achse ausgehen. Es ist spröde und leicht zum Pulver zu reiben. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,702 bis 6,86. In der Luft wird es nicht verändert. Im Weißglühen läßt es sich überdestilliren, und man giebt die zu seiner Schmelzung erforderliche Temperatur zu  $+425^{\circ}$  an.

#### Antimon und Sauerstoff.

Erhitzt man Antimon in der Luft, so kommt es in's Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt unter Ausstossung eines weißen Rauchs, der sich auf den kälteren, ihn umgebenden, Körpern condensirt, und öfters in weißen, glänzenden Krystallen anschießt, die vorher



*Flores antimonii argentei* oder *Nix antimonii* genannt wurden. Läßt man Wasserdämpfe über glühendes Antimon streichen, so wird es mit Explosion oxydirt und in Oxyd verwandelt. Erhitzt man ein kleines Stück Antimon auf Kohle vor dem Löthrohr, bis das Metall in's Kochen gerathen ist, und läßt es dann auf den Fußboden niederfallen, so entsteht aus der in Strahlen zerspringenden Metallkugel ein leuchtender Stern. Diese Eigenschaft theilt übrigens das Antimon mit andern leichtflüssigen und leichtentzündlichen Metallen, z. B. mit dem Wismuth und besonders mit dem Zinn. Läßt man die völlig weißglühende Kugel auf der Kohle liegen, so verbrennt sie mit Lebhaftigkeit. Es setzen sich blätterige Krystalle auf die Kohle herum und bilden ein Netzwerk von Krystallen rund um's Korn, welches man durch die Zwischenräume der Krystalle noch brennen und glühen sieht.

Das Antimon hat ein Oxyd, welches eine Salzbase ist, und zwei Säuren. Wenn man, bei der Entladung der elektrischen Säule durch Wasser, das Antimon als positiven Leiter anwendet, werden von der Oberfläche des Metalls graue Flocken abgeschieden, deren Menge sich langsam vermehrt. Es scheint, als wären diese ein Suboxyd. Uebergießt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, so verändert sich ihre Form und ihr Volumen; sie werden zu Antimon reducirt, und die Säure hält Antimonoxyd aufgelöst.

Man erhält das Oxyd, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst und das dabei erhaltene basische Oxydsalz mehrere Mal nach einander mit Wasser digerirt wird, bis das Wasser nicht mehr auf Lackmuspapier sauer reagirt. Es bildet dann ein weißes Pulver, welches ein etwas unreines Ansehen hat. Man erhält es auch, wenn man Antimonchlorür im Kochen mit überschüssigem kohlen-sauren Kali zersetzt, wobei die Kohlensäure, welche sich nicht mit dem Oxyde verbindet, als Gas entweicht. Das auf diese Art bereitete Antimonoxyd enthält kein chemisch gebundenes Wasser, aber es ist etwas in Wasser auflöslich. Bei einer höheren Temperatur nimmt es eine gelbe Farbe an, und wenn es im lockeren Zustande in einem

offenen Gefäße an einer Kante schnell erhitzt wird, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zur antimontanischen Säure. Geglüht schmilzt es und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die erkaltet ein perlgraues Ansehn hat und krystallisirt ist. Es macht die Base der Antimonsalze aus. Es ist dieses Oxyd, welches die glänzenden Krystallnadeln bildet, die sich um brennendes Antimon sublimiren. Man unterscheidet es von den anderen beiden Oxyden des Antimons, sowohl durch die Leichtigkeit, womit es auf der Kohle zum Metall reducirt wird, als durch seine Leichtigkeit und durch seine Flüchtigkeit; denn in verschlossenen Gefäßen, wo es sich nicht höher oxydiren kann, kann es bei einer hinreichenden Hitze ohne Rückstand sublimirt werden. Es kommt im Mineralreich vor und zwar gewöhnlich krystallisirt.

Das Antimonoxyd verhält sich zu den Alkalien wie eine schwache Säure. Uebergießt man so eben aus Antimonchlorür durch Wasser gefälltes Antimonoxyd mit kautischem Kali, so wird ein Theil des Oxyds aufgelöst, aber der größere Theil verliert in wenigen Augenblicken seine voluminöse Beschaffenheit und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, in Wasser schwerauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Kali ist. Dieselben Erscheinungen finden auch mit Natron und Ammoniak statt. — Das Antimonoxyd enthält 15,68 Procent Sauerstoff oder 100 Th. Antimon nehmen darin 18,6 Th. Sauerstoff auf. Seine Sättigungscapacität, als Säure, ist  $\frac{1}{4}$  seines Sauerstoffgehalts, oder 5,227.

Dieses Oxyd macht einen Bestandtheil mehrerer pharmaceutischen Präparate aus. Man erhält es dazu hinreichend rein, wenn Schwefelantimon geröstet wird, bis daß aller Schwefel verbrannt ist, worauf der Rückstand mit  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{8}$  seines Gewichts Schwefelantimon genau gemischt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt wird. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen und pulverisirt. Sie muß im Bruch krystallinisch, aber nicht glasig sein; im letzteren Fall enthält es sonst Schwefelantimon.

Die Erklärung dieser Operation ist, daß Schwefelantimon durch die Röstung zur antimonichten Säure verwandelt wird, die durch Umschmelzung mit Schwefelantimon sich zum Oxyd reducirt.

Antimonichte Säure erhält man, wenn Antimon auf Kosten von Salpetersäure oxydirt, und die Masse zur Trockne abgedampft und geglüht wird. Man erhält sie auch durch Röstung von Schwefelantimon. Sie ist schneeweiß von Farbe, aber sie nimmt, erhitzt, eine gelbe Farbe an. Sie ist unschmelzbar und feuerbeständig. Sie läßt sich weit schwieriger, als das Antimonoxyd reduciren; und vor dem Löthrobre auf Kohle verfliegt sie in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, weil das Metall verdampft, so wie es reducirt wird. Schmilzt man sie auf Kohle mit Alkali, so kann man Metallkugeln bei der Reduction darstellen. In einem Tiegel mit kautistischem oder kohlensaurem Kali geschmolzen, verbindet sie sich damit, und wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst und eine Säure zugesetzt wird, so schlägt sie sich mit weißer Farbe nieder. Dieser Niederschlag ist wasserhaltige antimonichte Säure. Sie röthet das Lackmuspapier, giebt 5,26 Procent reines Wasser, wenn sie erhitzt wird, und verliert die Eigenschaft sauer zu reagiren. Die wasserhaltige antimonichte Säure wird von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, aber sie setzt sich sogleich, oder nach einer Weile, wieder ab, wenn die Auflösung verdünnt wird. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in geringer Menge aufgenommen. Die antimonichte Säure enthält 19,87 Procent Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{4}$  ihres Sauerstoffgehalts, d. i. 4,97. 100 Th. Antimon sind darin mit 24,8 Th. Sauerstoff, d. h. mit  $1\frac{1}{4}$  so viel wie im Oxyd verbunden. Mischt man sie genau mit metallischem Antimon, und erhitzt die Mischung in einem verschlossenen Gefäße, so wird sie zum Oxyd reducirt, schmilzt und nimmt noch  $\frac{1}{4}$  so viel Antimon auf, als sie vorher enthielt.

Die Antimonsäure wird erhalten, wenn Antimon in Königswasser aufgelöst, und die Auflösung zur Trockne ab-

gedampft wird, worauf man concentrirte Salpetersäure setzt und die Masse bei einer Temperatur, die nicht zum Glühen gehen darf, so lange erhitzt, bis das alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blasfgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie ist in Wasser unauflöslich, hat keinen Geschmack und zersetzt die kohlen-sauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich mit ihrem Alkali und treibt die Kohlen-säure aus, wenn sie zusammen erhitzt werden. Von kaustischem Alkali wird sie durch Kochen aufgelöst. Säuren schlagen aus der Verbindung ein weißes Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonsäure ist, die das Lack-muspapier röthet und ohne Wärme, sowohl von der Chlor-wasserstoffsäure als von den ätzenden Alkalien, aufgelöst wird. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure mit wenigem Wasser verdünnt, schlägt sich gleich oder nach einer Weile nieder; wird sie aber auf einmal mit vielem Wasser vermischt, so erhält sie sich, nach L. Gmelin, klar, was mit der Auflösung der antimonichten Säure nicht ein-trifft. Man erhält die wasserhaltige Säure auch, wenn eine Auflösung von Antimon in Königswasser mit Wasser niedergeschlagen wird, oder wenn Antimon mit 4mal seines Gewichts Salpeter verpufft, und die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausgelaugt wird. Die wasserhaltige Säure giebt bei einer gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,09 Procent ihres Gewichts aus-macht; sie verändert die Farbe in eine blasse, aber rein citronengelbe, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt, giebt sie Sauerstoffgas und wird in antimonichte Säure verwandelt. Die Antimonsäure enthält 23,66 Procent Sauerstoff, und 100 Th. des Metalls nehmen darin 37,2 Th. Sauerstoff, d. h.  $1\frac{2}{3}$  mal so viel wie im Oxyde, auf. Der Sauerstoff in den 3 bestimmten Oxydationsstufen des Antimons ver-hält sich also, wie 3, 4 und 5. Die Sättigungscapacität der Antimonsäure ist  $\frac{1}{3}$  ihres Sauerstoffgehalts, oder 4,732.

Sowohl einige antimonsaure, als antimonichtsäure Me-

tallsalzé, haben die Eigenschaft, daß wenn sie, in Lösung des Krystallwassers, einer gelinden Glühung gesetzt werden, sie von einer lebhaften Feuererscheinung durchfahren werden, ganz als wenn sie eine Verbrennung erleiden; aber sie verändern dabei nicht. Ihre vorher gewöhnlich dunkle Farbe verliert sich, beinahe weiß, und Säuren, wovon sie vorhin Leichtigkeit zersetzt wurden, greifen sie jetzt nicht an. Man erkennt hier ganz dasselbe Verhalten, wie schon beim Chromoxydul und bei der Zinn-Verbindung bemerkt haben. Der Versuch gelingt am besten mit einem sauren Kupferoxyd, Kobaltoxyd oder Zink-

#### Schwefelantimon.

Das Antimon kann sich mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen verbinden. 1) Erstes oder gewöhnliches Schwefelantimon findet sich in der Natur gebildet, und als solches kommt das Antimon gewöhnlichsten vor. Man kann es aus metallischem Antimon und Schwefel auf gewöhnliche Art künstlich bilden, und die Verbindung wird von einer schwachen brennungs-Erscheinung begleitet. Man erhält es, wenn Antimonoxyd oder antimonische Säure mit Schwefel vermischt und erhitzt werden. Die schwefelichte Säure entweicht und Schwefelmetall bleibt. Das im Handel vorkommende Schwefelantimon reinigt man auf die Art von der Bergart, daß man das Erz in steinerne Krüge bringt, die über andere Erde eingegrabene Krüge gestellt sind. Darauf legt man Feuer um die obersten, wodurch das Schwefelantimon geschmolzen und durch ein im Boden der Krüge gebohrtes Loch in die unteren fließt; die ungeschmolzene Bergart bleibt in den oberen zurück. Das erhaltene Antimon kommt im Handel unter dem Namen *Antimon crudum* vor. Es ist ein unreines Schwefelantimon, welches beinahe immer Schwefelblei und Schwefelarsenik nicht selten auch Arsenik enthält. Das Schwefelantimon hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz und

in, krystallinischen Bruch. Zum feinen Pulver gerieben, wird dieses rothbraun, wenn das Schwefelantimon rein ist; von dem im Handel vorkommenden ist es mehrtheils schwarz. Es ist leicht schmelzbar, geräth bei hoher Temperatur in's Kochen und destillirt in verlossenen Gefäßen unverändert über. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, welches ohne Rückstand von Kali aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist also des Oxyds proportional, daher muß es 27,23 Procent Schwefel enthalten.

Schwefelantimon kann auch auf dem nassen Wege bereitet werden, wenn man eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit einem wasserstoffgeschwefeltem Schwefelsalze niederschlägt, wovon das im Salze befindliche Oxyd in Schwefelmetall verwandelt wird, und es bildet dann eine feuerrothe, flockige Masse. Schwefelantimon ist in kaustischem Alkali sowohl, als in wasserstoffgeschwefelten Salzen auflöslich, aber in weit größerer Menge, wenn das Auflösungsmittel kochendheiß, als wenn es kalt ist; daher setzt die beim Kochpunkt geübte Auflösung beim Erkalten einen großen Theil des aufgelösten Schwefelantimons als einen dunkelbraunen Niederschlag wieder ab, welcher in der Pharmacie den Namen *Kermes mineralis* erhalten hat, und den man mit Unrecht als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Antimonoxyd angesehen hat \*). Die beste Art, diese

---

\*) Das auf die letztgenannte Weise bereitete Schwefelantimon hat eine dunklere, in's Braune ziehende Farbe, weswegen man es immer für verschieden hält von dem feuerrothen Niederschlag, den Schwefelwasserstoff in einer Auflösung des Antimonoxyds bewirkt. Buchner hat gezeigt, daß wenigstens trockner und einige Zeit aufbewahrter *Kermes mineralis*, mit *Cremor tartari* behandelt, Brechweinstein giebt, und daher als eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd angesehen werden müsse, worin aber der Oxydgehalt geringer sein soll, wie in dem unten zu beschreibenden *Crocus antimonii*. Dieser Gehalt an Antimonoxyd möchte doch wohl entweder von zugleich mit dem Kermes gebildeten Antimonoxyd-Kali, oder von einer, während des längeren Aufbewahrens, eingetretenen Oxydation des Metalls herrühren. So

Verbindung zu erhalten, ist folgende: 1 Theil reines kaliumsaures Kali wird mit  $2\frac{2}{3}$  Theilen, fein geriebenes Schwefelantimon genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel langsam erwärmt, bis die Masse, ohne zu kochen ruhig fließt. Es oxydirt sich dabei auf Kosten des Kaliums eine Portion Antimon; es bildet sich antimonsaures Kali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, von der ich weiterhin mehr anführen werde, wobei auch der mit dem oxydirten Antimon verbundenen Schwefel vom Kalium zu Schwefelkalium aufgenommen wird, welches sich mit dem Ueberrest des zugesetzten Schwefelantimons zu einem Doppelsulphuret verbindet, worin das Antimon 3 mal so viel Schwefel, als das Schwefelkalium enthält. Diese Masse ist leichtflüchtig und gesteht zu einem leberbraunen Körper, *Hepar antimonii* genannt, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Durch zugesetztes Wasser wird dieses Doppelsulphuret zersetzt; es löst sich Schwefelkalium in der Flüssigkeit auf, und nimmt eine Portion Schwefelantimon in die Flüssigkeit mit, dessen Menge größer ausfällt, je nachdem die Flüssigkeit mehr concentrirt ist, und weit mehr bei der Siedhitze, als in der Kälte beträgt. Man kocht deswegen die Masse mit Wasser, und filtrirt sie noch kochend durch ein vorher bis  $+100^{\circ}$  erhitztes Filtrum. Das Durchgehende ist klar und ungefärbt oder nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe und setzt Schwefelantimon oder Kermes in leichten, braunen Flocken ab, die nachher auf einem eigenen Filtrum gesammelt und gewaschen werden. Wenn die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand gekocht wird, so nimmt sie eine neue Portion davon auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieses kann fortgesetzt werden, bis daſs nur die Verbin-

---

viel ist jedoch gewiß, daß der ganz frisch bereitete Kermes von Hydrothionalkali in der Farbe gar nicht verändert wird, und daß der auf nassem Wege bereitete Crocus augenblicklich dadurch in Kermes verwandelt wird, indem es das Antimonoxyd zersetzt.

dung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Das auf diese Art auf dem nassen Wege bereitete Schwefelantimon, oder der *Kermes mineralis* der Pharmaceuten, wird sehr häufig als ein inneres Heilmittel benutzt.

Wird die Flüssigkeit, woraus sich Kermes durch Abkühlung abgesetzt hat, mit einer in kleinen Portionen allmählich zugesetzten Säure gemischt, so erhält man im ersten Augenblick einen helleren Niederschlag, der, wenn man ihn einige Augenblicke stehen läßt, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zusammensetzung nach, identisch ist. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn dieser Niederschlag sich gerade abgesetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht so leicht zu treffen ist, und wird die Flüssigkeit dann mit einer neuen Portion Säure gefällt, so erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederschlag, und es entwickelt sich endlich Schwefelwasserstoffgas. Dieser röthere Niederschlag ist eine höhere Schwefelungsstufe von Antimon, der antimonichten Säure proportional, und die sich theils durch die Zersetzung der in der Flüssigkeit befindlichen antimonichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, und theils dadurch gebildet hat, daß während der Zeit, daß die Flüssigkeit der Berührung der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Theil vom Kalium oxydirt worden ist, dessen Schwefel sich mit einem andern Theil des Schwefelkaliums verbunden hat, welches dadurch einen Ueberschuß von Schwefel erhält, der sich im Augenblick des Niederschlagens mit dem Schwefelantimon verbindet und auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt.

Beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit saurem Kali, das Schwefelkalium durch die Oxidation des Antimons auf Kosten des Kali's und nicht durch die Oxidation des Schwefels gebildet wird, so sollte man erwarten, daß die Auflösung, mit einer Säure vorgenommen, kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln würde, dieses vom Antimonoxyd und der antimonichten Säure völlig würde zersetzt werden. Aber wir



haben gesehen, daß die Verbindung von Antimonoxyd mit Kali schwerauflöslich ist, daß der grössere Theil des antimonichtsauen Kali's in einer alkalischen Flüssigkeit unauflöslich ist, und daß eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die im Wasser unauflöslich ist, zurückblieb, als der Kermes aufgelöst wurde, und die Abwesenheit dieser Stoffe aus der Auflösung macht, daß die Quantität des Schwefelwasserstoffs, die sonst zu ihrer Reduction würde nöthig gewesen sein, in Gasform entbunden wird. Die Bildung der antimonichten Säure bei dieser Operation, hängt von zwei Umständen ab: in offener Luft vom Zutritt des Sauerstoffs, und in verschlossenen Gefäßen davon, daß sich eine Portion metallischen Antimons abscheidet, welches in regulinischer Form am Boden der geschmolzenen Masse wiedergefunden wird; denn das Antimon kann auf Kosten des Kali's nur zum Oxyd und nicht zur antimonichten Säure oxydirt werden, weil es nicht so viel Schwefel dem Kalium abgeben kann, als dem Sauerstoff entspricht, welchen das Antimon, um antimonichte Säure zu bilden, aufnimmt. Wenn die Operation in verschlossenen Gefäßen mit einem Schwefelantimon, das z. B. Schwefelblei enthält, gemacht wird, so enthält das reducirte Antimon etwas Blei, weil das Blei dem Kalium seinen Schwefel abgibt und statt dessen das abgeschiedene Antimon aufnimmt. Wird Schwefelantimon in verschlossenen Gefäßen mit einer weit grösseren Quantität kohlen-sauren Kali's, als es zersetzen kann, geschmolzen, so löst sich dann das Schwefelantimon mit dem Schwefelkalium in Wasser gänzlich auf, und es bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, welches bei einem unreinen Schwefelantimon eine dunkelgelbe, rothe oder braune Farbe hat. Dieses ist die vorher erwähnte Verbindung des Oxyds mit Schwefelantimon. Die Ursache, warum bei dieser Gelegenheit die ganze Portion des Schwefelantimons in der Auflösung mitfolgt, ist zwiefach: erstlich, weil sich dann das Schwefelkalium mit einer geringen Quantität Schwefelantimon verbindet, und zweitens, weil Schwefelantimon, wie wir es weiter unten sehen werden, und für sich in kohlen-saurem Kali auflöslich ist.

Kohlensaures Kali schmilzt mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, und giebt, wenn letzteres in großem Ueberschuß vorhanden ist, eine graue, starkglänzende, im Bruch ebene Metallmasse, die von Wasser nicht aufgelöst wird, und die ein rothbraunes Pulver giebt. Sie ist als eine Zusammenschmelzung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon, oder als ein in Schwefelantimon aufgelöstes Doppelsulphuretum von Kalium und Antimon anzusehen.

Legt man ein Stück Kalihydrat auf ein kleines Stück Schwefelantimon und feuchtet beide mit Wasser an, so verbinden sie sich nach einer Weile mit Entwicklung von Wärme, und das Schwefelantimon wird durch seine ganze Masse gelb, oder, wenn es Blei enthielt, gelbbraun. Wird mehr Wasser zugesetzt, so löst sich eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium auf, und 49 Theile vom Gewicht des angewandten Antimons bleiben in der Form eines hellgelben Pulvers zurück, welches von den älteren Chemikern *Crocus antimonii* genannt wurde. Das sich dabei Auflösende wird beim Erkalten oder durch Verdünnung nicht niedergeschlagen, wenn es überschüssiges Alkali enthält; aber Säuren schlagen es mit der vorher erwähnten Erscheinung nieder. Das Unaufgelöste ist ein Gemenge von zwei Stoffen, nämlich von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Wird dieses Gemenge in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so schmilzt es zum klaren gelblichen Glase. Es löst sich allmählich ganz auf, wenn man es mit verdünnter, kaustischer Lauge behandelt; aber in Digestion mit einer stärkeren Lauge wird es nicht verändert. Chlorwasserstoffsäure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, daß sie Schwefelantimon nicht auflöst, löst die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf, und zieht einen Theil des Oxyds aus der Verbindung mit dem Schwefelantimon, oder aus dem Crocus, dessen Farbe jedoch nicht davon verändert wird. Aber wenn man sie darauf mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium übergießt, so verwandelt sie sich wieder gänzlich in Schwefelantimon und nimmt dessen braunrothe Farbe an. Mit concentrirter

Chlorwasserstoffsäure behandelt, wird sie leicht und mit Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoffgas ohne Rückstand aufgelöst. Enthielt das angewandte Schwefelantimon Blei, so bleibt nach der Auflösung des Crocus ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches sich leicht entzündet, im Erhitzen verglimmt, und welches eine Verbindung von Antimon, Blei und Schwefel ist, die dadurch entstand, daß das Blei dem Alkali eine Portion Schwefel abgegeben, und statt dessen metallisches Antimon aufgenommen hat; es hat sich folglich in Antimonblei verwandelt. Die Auflösung von Schwefelantimon in kaustischem Alkali ist wenig gefärbt, etwas in's Gelbe schillernd; aber wenn man eine, einigermaßen gesättigte Auflösung in concentrirter Lauge verdünnt, so färbt sie sich nach und nach, die ganze Masse nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an, und sie geseht allmählich zur durchsichtigen Gallerte, ganz als wenn sie Kieselerde enthielte. Diese Gallerte ist Schwefelantimon, welches durch die Verdünnung ausgeschieden wurde. Digerirt man Schwefelantimon mit einer einigermaßen concentrirten Auflösung eines wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalzes, so wird es eben so, wie alle in Alkali auflöselichen Schwefelmetalle, mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst; aber man kann auf diese Weise das alkalische Schwefelmetall nicht völlig gesättigt erhalten. Dessen ungeachtet gelatinirt die Auflösung durch Verdünnung mit Wasser. Wird Antimonoxyd mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium behandelt, so verwandelt es sich in Schwefelantimon, wovon sich jedoch ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Dagegen wird weder die antimonnichte Säure, noch die Antimonsäure davon verändert, aber wenn sie mit der Flüssigkeit gekocht werden, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und man erhält ein Gemenge von antimonichtsaurem Alkali mit dem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalze, welches, mit einer Säure niedergeschlagen, *Sulphur auratum antimonii* giebt. Die Säuren des Antimons sind durch diese Eigenschaft auf nassem Wege leicht vom Oxyd zu unterscheiden.

Wird Schwefelantimon mit kohlen saurem Kali gekocht, so erhält man eine gelbliche Auflösung, die in der Siedhitze filtrirt, beim Erkalten Kermes niederschlägt und einen sehr unbedeutenden Theil davon zurückhält. Das kohlen saure Salz wird während dieser Operation nicht zersetzt; es entwickelt sich kein gasförmiger Bestandtheil, und in der kalt gewordenen Flüssigkeit befindet sich weder oxydirtes Antimon, noch Schwefelkalk. Sie ist also nur als eine Auflösung anzusehen. Diese Methode, Kermes zu bereiten, war vormals in der schwedischen Pharmacopoe vorgeschrieben, aber man bedient sich ihrer nicht mehr, weil man mit derselben Quantität Materialien eine weit geringere Menge des Products erhält, als durch Schmelzen.

Nach einer Vorschrift von Cluzel, soll diese Operation jedoch einträglicher werden, wenn man zu 1 Theil geschlämmtem Schwefelantimon  $22\frac{1}{2}$  Theile krystallisirtes, kohlen saures Natron und 250 Theile Wasser nimmt, und die Mischung  $\frac{1}{2}$  oder höchstens  $\frac{3}{4}$  Stunden kocht, wonach sie durch einen erwärmten Trichter in ein vorher erwärmtes Gefäß filtrirt wird. Man wäscht darauf den Niederschlag mit gekochtem Wasser, und er muß, nach seiner Vorschrift, bei einer Temperatur, die nicht  $+25^{\circ}$  übersteigt, getrocknet werden.

Noch eine andere Bereitungsart des Kermes, woraus zugleich hervorgeht, daß dieses Präparat keinen Sauerstoff enthalten könne, ist von Fabroni d. j. angegeben worden, und besteht darin, daß man in einem hessischen Tiegel ein zusammengeriebenes Gemenge von 3 bis 4 Theilen rohem Weinstein und 1 Th. Schwefelantimon so lange erhitzt, bis kein Rauch von zersetzter Weinsäure mehr erscheint. Die erkaltete Masse wird gepulvert und, wie zuvor erwähnt wurde, in kochendem Wasser aufgelöst. Man soll dabei mehr Kermes erhalten und mit weniger Unkosten als auf die vorhergehenden Arten. Diese Operation unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, daß hier die Kohle Kalium reducirt, welches sich auf Kosten eines Theiles Schwefelantimons mit Schwefel ver-

bindet, und daß folglich hier kein Crocus und kein Antimonoxydkali gebildet wird. Man kann indeß mit Recht fragen, ob nicht die Gegenwart einer gewissen Menge dieser den Kermes wirksamer machen könne.

Die Bereitung des *Kermes mineralis*, d. i. des Schwefelantimons, auf dem nassen Wege, wurde schon von Lermery beschrieben; die französische Regierung kaufte sie nachher als ein Arcanum im Jahr 1720 von einem Wund- arzte, La Ligerie.

Antimon hat eine schwächere Verwandtschaft zum Schwefel, als die meisten Metalle; man hat sich daher schon lange des Schwefelantimons zur Reinigung des Goldes bedient, wobei die fremden Metalle geschwefelt werden und das Antimon mit dem Golde zusammenschmilzt. Die Alchimisten nannten das Schwefelantimon in dieser Hinsicht *Lupus metallorum*. In den Officinen wird Schwefelantimon zum feinen Pulver gerieben und als Heilmittel benutzt. Es hat den Namen *Antimonium praeparatum*.

Schwefelantimon wird beim Glühen zersetzt, der Schwefel wird oxydirt, und das Metall zu unreiner antimonichter Säure verwandelt. Um diese Röstung zu machen, erhitzt man sehr fein gepulvertes Schwefelantimon auf einer Scherbe von unglasirtem Töpfergut, unter fortwährendem Umrühren mit einem thönernen Pfeifenstiele, bei einer so gelinden Hitze, daß die Masse nicht schmilzt. Sollte sie schmelzen, so muß sie abgekühlt und auf's Neue pulverisirt werden. Die Temperatur kann gegen das Ende der Operation, ohne Gefahr vor Schmelzung, vermehrt werden; und wenn sich kein Geruch von schweflichter Säure mehr zeigt, ist die Röstung vollendet. Man erhält dann eine graue Masse, die aus antimonichter Säure und aus zufälligen Ueberresten von noch nicht völlig oxydirtem Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelmetall besteht. Wird Schwefelantimon, noch ehe es völlig ausgeröstet ist, in einen Tiegel gelegt und bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine geschmolzene Masse von glasigem Bruch, von einer mehr oder weniger dunkelbraunen Farbe, die

isweilen völlig durchsichtig ist, welche unter dem Namen *Vitrum antimonii* in der Pharmacie bekannt ist. Sie wurde lange als eine eigene Oxydationsstufe von Antimon angesehen, bis daß Proust zeigte, daß sie eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelmetall sei, die sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, weil sie sich gegenseitig nicht zersetzen können. Als ein Beweis, daß sie das Antimon als Metall und nicht als ein Salz mit schweflichter Säure oder Schwefelsäure enthält, führt er an, daß, wenn 24 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Schwefel geschmolzen werden, sich schweflichte Säure entwickelt, das Antimonoxyd vom Schwefel zu Schwefelantimon reducirt, und ein sehr schönes, rabinrothes, klares Glas erhalten wird. Nimmt man, statt reinen Schwefel, Schwefelantimon, so wird dieses vom Oxyd aufgelöst, und man erhält dasselbe rothe Glas, ohne die geringste Gasentwicklung. Daher, wenn man in den Officinen das Antimonmetall zu stark geröstet hat, so daß es vollkommen oxydirt worden ist, pflegt man diesem durch Zusatz von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{5}$  Schwefelantimon, welches mit dem Oxyd genau zusammengerieben und darauf geschmolzen wird, abzuhelfen. Je mehr Schwefel oder Schwefelantimon man nimmt, um so dunkeler wird das geschmolzene Glas.  $\frac{1}{3}$  Schwefel gegen das Oxydul giebt ein beinahe schwarzes Glas, und durch die Hälfte des Schwefels erfolgt eine völlige Reduction zu Schwefelantimon. *Vitrum antimonii* soll, nach der Vorschrift der Pharmacopoe, durchsichtig und hell sein. Durch zu geringe Röstung enthält es öfters zu viel Schwefelantimon, ist dunkelbraun von Farbe und hat wenig Durchsichtigkeit. Man schrieb *Vitrum antimonii* zur Bereitung des Brechweinsteins vor, weil man glaubte, daß es eine eigene Oxydationsstufe wäre; seine Anwendbarkeit hiezu hängt jedoch davon ab, daß Säuren in Digestion einen Theil des Oxyds ausziehen und den *Crocus antimonii* unaufgelöst zurücklassen.

*Crocus antimonii* ist eine Verbindung in bestimmtem Verhältniß, die von einer chemischen Verwandtschaft

zwischen dem Oxyd und dem Schwefelmetall abhängt, da im Gegentheil Vitrum antimonii entweder ein Gemenge davon mit dem Oxyd in Ueberschuß ist, wenn es schön durchsichtig ausfällt, oder mit überschüssigem Schwefelmetall, wenn es schwarz und undurchsichtig ist. Man findet diese Verbindung in der Natur als nadelförmige Krystalle; sie hat den Namen Rothspießglanzerz erhalten. Nach den Versuchen von Heinr. Rose ist diese Verbindung so zusammengesetzt, daß  $\frac{1}{4}$  des Antimons mit Sauerstoff zu Oxyd, und  $\frac{3}{4}$  desselben mit Schwefel zu Schwefelantimon verbunden sind. Es bestehet dem zufolge aus 76,25 Th. Antimon, 19,02 Th. Schwefel und 4,73 Th. Sauerstoff, oder aus 69,86 Th. Schwefelantimon und 30,14 Th. Antimonoxyd auf 100 Th. Mischt man so eben niedergeschlagenes Schwefelantimon mit Antimonchlorür, welches man mit schwacher Chlorwasserstoffsäure verdünnt hat, und setzt darauf Wasser zu, bis das Antimonoxyd sich niederschlagen anfängt, so verbindet es sich mit dem Schwefelmetall, welches, statt vorher braun zu sein, durch seine ganze Masse gelb wird. Digerirt man Schwefelantimon mit Chlorwasserstoffsäure, bis daß sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und versetzt das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag von gleicher Zusammensetzung. Man hat auch verschiedene Methoden, um auf trockenem Wege Crocus antimonii zu bereiten; z. B. wenn man gleiche Theile Salpeter und Schwefelantimon genau mischt und in kleinen Portionen in einem erhitzten eisernen Mörser verbrennt, wobei die Masse endlich so heiß gemacht wird, daß sie schmilzt. Nach dem Erkalten findet man dann zwei Lagen, von welchen die obere Hepar antimonii ist und weggenommen wird. Die untere ist eine schwarze, halbglasige Masse, die, mit einem Theil der Masse der vorigen Lage, die Verbindung, welche wir Crocus nennen, enthält. Die in Wasser auflöselichen Theile werden ausgelaugt, und man erhält ein safranbraunes Pulver, welches *Crocus antimonii elotus* genannt wird. Es bestehet, nach Proust, aus ungefähr 1 Th. Oxyd und

2 Th. Schwefelmetall; aber es enthält zugleich die unauflöslliche Verbindung des Antimonoxyds mit Kali, und aus diesem Grunde giebt es leichter, als Vitrum antimonii, an Säuren Antimonoxyd ab.

Schwefelantimon und Jod verbinden sich sehr leicht, nach Henry d. j. und Garot; sie werden wohl getrocknet zu gleichen Theilen mit einander vermischt und in einem kleinen Glaskolben bei einer sehr gelinden Hitze auf der Sandkapsel sublimirt. Es bildet sich dabei ein rothes Gas, welches sich in dem oberen Theile des Kolbens zu glänzenden, durchsichtigen, mohnrothen Schuppen condensirt. Diese Schuppen schmelzen und sublimiren sich wieder bei gelinder Hitze; werden sie aber schnell und stark erhitzt, so zersetzen sie sich auf Kosten der Luft, es sublimirt Jod, und Schwefel, so wie Antimon, oxydiren sich. Auch in Chlorgas werden sie zersetzt. Die unmittelbare Einwirkung des Sonnenlichtes verändert sie nicht. Sie haben einen stechenden, unangenehmen Geschmack und widerlichen Geruch. Von Wasser werden sie zersetzt, es löst sich Jodwasserstoffsäure auf, und es scheidet sich ein Gemenge von Antimonoxyd mit Schwefel ab. Alkohol und Aether ziehen aus dieser Verbindung Jod aus und scheiden ein gelbes Pulver ab. Schwefelwasserstoffsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas wirken nicht darauf. Wässrige Säuren und Alkalien zersetzen sie zuerst vermöge des Wassers, worauf die Wirkung auf die abgeschiedenen Materialien auf gewöhnliche Weise folgt. Aus den von Henry und Garot angestellten analytischen Versuchen scheint zu folgen, daß sie aus Schwefelantimon mit derjenigen Menge Jod besteht, welche das Antimon ohne Schwefel aufgenommen haben würde, in Folge dessen 100 Th. davon 23,2 Antimon, 8,9 Schwefel und 67,9 Jod enthalten. Man könnte sie Jod-Schwefelantimon nennen.

2) Das zweite Schwefelantimon wird erhalten, wenn antimonichtsaures Kali in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt und ein Strom Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet wird. Der Niederschlag ist feuerroth und so ähnlich dem, welcher



durch gleiche Zersetzung eines Antimonoxyd-Salzes erhalten wird, daß man sie dem Ansehen nach nicht von einander unterscheiden kann. Getrocknet und erbitzt giebt es Schwefel ab und verwandelt sich in das erste Schwefelantimon. Von Chlorwasserstoffsäure wird es im Kochen mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Hinterlassung von Schwefel aufgelöst. Es besteht aus 66,72 Th. Antimon und 33,28 Th. Schwefel. Das in der schwedischen Pharmacopoe unter dem Namen *Sulphur auratum antimonii* aufgenommene Präparat, ist ein Gemenge vom ersten und zweiten Schwefelantimon, und wird so erhalten, daß die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit einer Säure vermischt wird, wobei beide zusammen niederfallen. — Heinrich Rose hat gezeigt, daß wenn der Auflösung von antimonichsaurem Kali in Chlorwasserstoffsäure Weinsäure beigemischt wird, man bei der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas, aus noch nicht völlig ausgemittelten Gründen, die nächste Schwefelungsstufe erhalte.

3) Das dritte Schwefelantimon wird erhalten, wenn dasjenige Chlorantimon, welches seiner Zusammensetzung nach der Antimonsäure proportional ist, oder selbst auch, wenn die wasserhaltige Antimonsäure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird. Es hat eine viel blasser rothe Farbe, als die beiden vorhergehenden, und ist der *Sulphur auratum ant.* verschiedener deutscher Dispensatorien. Zu pharmaceutischem Behuf wird es am vortheilhaftesten erhalten, wenn 4 Th. kohlen-saures Kali, 5 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel zusammengesmolzen, darauf in kochendem Wasser aufgelöst werden, und die Auflösung dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird. Ob diese hier in Rede stehende Schwefelungsstufe eine wirkliche Verbindung oder nur eine Zusammenfällung sei, ist nicht mit völliger Zuverlässigkeit ausgemittelt, denn man kann aus dem zu pharmaceutischem Behufe bereiteten Präparate durch Kochen mit Terpenthinöl Schwefel ausziehen. Es besteht aus 38,59 Procent Antimon und 61,41 Procent Schwefel.

Phosphorantimon ist weiß, hat metallischen Glanz und blätterigen Bruch. Es schmilzt leicht und brennt in offener Luft mit grünlicher Flamme und einem weißen Rauch. — Antimon verbindet sich nicht, so viel man bisher weiß, mit Kohlenstoff.

Wasserstoffantimon soll nach Ruhlands Angabe entstehen, wenn man sich bei Zersetzung des Wassers durch die elektrische Säule des Antimons als negativen Leiters bedient, wobei sich von der Oberfläche des Metalles eine braune Materie abscheidet, welche Wasserstoffantimon ist. Gewiß verdient dieser Gegenstand eine nähere Untersuchung.

Chlor-, Jod- und Fluorantimon werden bei den Salzen dieses Metalles abgehandelt.

#### Antimon und Metalle.

Selenantimon erhält man, wenn Antimon mit Selen zusammengeschmolzen wird, wobei sich die Masse gewöhnlich bis zum Glühen erhitzt und das überflüssige Selen abdestillirt. Es ist dem Schwefelantimon ähnlich, schmilzt bei der Glühhitze, und giebt erkaltet eine bleigraue, metallische, im Bruch krystallinische Masse. Wird es in offener Luft erhitzt, so entweicht zwar ein Theil Selen bei der Röstung, aber die Masse bedeckt sich bald mit einer glasartigen Schlacke. Auf dem nassen Wege kann diese Verbindung bereitet werden, wenn eine Auflösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoffgas gefällt wird. Selenantimon schmilzt mit Antimonoxyd zusammen, und giebt Verbindungen, die dem Vitrum und dem Crocus antimonii entsprechen, denen sie auch dem Ansehen nach ähnlich sind. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Selenantimon sich zu den Alkalien ganz so wie das Schwefelantimon verhalte.

Arsenik und Antimon bilden eine spröde, graue Metallmasse, die auch im Mineralreich vorkommt. Weder Antimon, noch Arsenik, zerlegen die Verbindungen, die der Schwefel mit einem von ihnen bildet.

**Kaliumantimon.** Das Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium unter Verbrennungs-Erscheinung, ungefähr bei dem Schmelzpunkte des Antimons. Die Verbindung ist spröde, schmilzt erst in der Glühhitze, und wird, mit Rückstand von Antimon, in der Luft und im Wasser zersetzt. Man erhält, nach Vauquelin's Versuchen, diese Legirung sehr leicht, wenn z. B. gleiche Theile saures weinsaures Kali und reines Schwefelantimon, oder am besten Antimonmetall, genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde, bis zur völligen Weißglühhitze, erhitzt werden. Man erhält dann nach dem Erkalten der Masse am Boden des Tiegels einen Regulus, welcher, in Wasser gelegt, Wasserstoffgas entwickelt, Kali dem Wasser abgiebt und das Antimon zurückläßt. Man erhält es mit Natrium, wenn derselbe Versuch mit saurem weinsauren Natron und Antimon gemacht wird. Nach Serullas Versuchen werden diese Verbindungen sogar von kohlensaurem Kali oder Natron, Kohlenpulver und Antimon erhalten. Je weniger Antimon man nimmt, um so reicher werden sie an Kalium und Natrium. Serullas hat mit diesem Antimonkalium Kupfer und Silber eingeschmolzen, deren Gegenwart die Reduction des Kaliums nicht verhindern. Wird die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver gerieben und auf ein Papier gelegt, so erhitzt sie sich und wird bald glühend. Sie wird am besten unter Steinöl aufbewahrt, denn das Kalium wird in der Luft oxydirt. Setzt man bei ihrer Bereitung einen Ueberschuß von Kohle zu, so erhält man eine pulverförmige Masse, die noch leichter sich von selbst entzündet, als die geschmolzene Legirung. Nach Serullas bekommt man einen Pyrophor, wenn man Brechweinstein mit 2 Procent Kohle genau mischt und in einem lutirten Tiegel einer zweistündigen heftigen Weißglühhitze aussetzt. Man läßt die Masse im Tiegel erkalten, und wenn man sie nachher aus dem Tiegel herausnimmt, so entzündet sie sich und brennt mit Funken sprühen. Oft geschieht es, daß wenn dieser Pyrophor,

sprü-

welcher gewöhnlich einen zusammenhängenden Klumpen bildet, aus dem Tiegel genommen wird, er sich nicht sogleich entzündet; kommt er aber dann mit der geringsten Menge Feuchtigkeit in Berührung, so zerspringt er mit einem Knall und die umbergeworfenen Theile gerathen in volles Glühen. Man muß sich deshalb in Acht nehmen, denselben nicht mit den Fingern zu berühren, wodurch er gewöhnlich zum Explodiren gebracht wird und dadurch Hände und Gesicht verletzen kann. Läßt man den Tiegel vor dem Oeffnen 5 bis 6 Stunden lang erkalten, so entzündet sich der Pyrophor nicht eher, als bis er befeuchtet wird, und schüttet man seinen Inhalt schnell in eine Flasche mit weiter Mündung, die dann mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen werden kann, so behält der Pyrophor seine Eigenschaft, in Berührung mit Wasser zu explodiren, Jahre lang.

Keine dieser Metallmischungen läßt sich bei der Weißglühhitze verflüchtigen.

Das Antimon wird in der Medizin sehr viel angewandt, und ist in vorigen Zeiten in unzähligen Formen versucht worden, von welchen jedoch nur wenige beibehalten sind. Die Antimonpräparate wirken, in größerer Dose eingenommen, als heftige Brechmittel, die bisweilen zugleich laxiren; in geringerer Dose machen sie Ekel und befördern das Aufhusten in Brustkrankheiten, auch unterhalten und fördern sie die unmerkliche Ausdünstung. Ihr Gebrauch als Heilmittel wurde zuerst von Mönchen eingeführt, welche oft diese Mittel bei ihren Mitbrüdern mißbrauchten und durch auf's Gerathewohl eingegebene größere Dosen sehr gefährliche Wirkungen hervorbrachten, wodurch diese Präparate eine Zeit lang von der Facultät in Paris gänzlich verboten wurden. Das Metall erhielt seinen Namen vom griechischen Worte *αντι* (gegen) und dem französischen *moine* (Mönch).

In den Künsten bedient man sich des Antimons als Zusatz zum Zinn und Blei, um sie härter zu machen, zur Reinigung des Goldes, und es macht einen Hauptbe-

standtheil der Metallmasse aus, deren man sich zum Schriftgießen bedient.

### 7. Tellur. (*Tellurium.*)

Dieses Metall kommt sehr selten und immer regulär in der Natur vor. Man hat es bisher nur in einigen siebenbürgischen Golderzen gefunden, worin es mit Gold und Silber, bisweilen auch mit Kupfer und Blei verbunden ist. In Norwegen hat man geringe Quantitäten davon in Verbindung mit Wismuth und Selen gefunden. Man soll es auch in Connecticut in Amerika gefunden haben. Es wurde im Jahr 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt, welcher, auf seine eigene Entscheidung mißtrauend, eine kleine Probe des neuen Metalls Bergman zuschickte, um zu erfahren, ob es Antimon sei oder nicht. Bergman fand, daß dieses Metall nicht Antimon war; aber wegen der geringen Quantität der eingesandten Probe, konnte er die Eigenschaften dieses Metalls nicht näher bestimmen. Dieses geschah erst 16 Jahre später, als Klaproth die Untersuchung dieser Golderze unternahm. Er bestimmte die charakteristischen Kennzeichen dieses neuen Metalls, und gab ihm den Namen *Tellurium*.

Das tellurreichste Erz wird gediegenes Tellur genannt, und besteht, nach Klaproth, aus  $\frac{1}{4}$  Procent Gold,  $7\frac{1}{4}$  Procent Eisen und  $92\frac{1}{2}$  Procent Tellur. Um das Tellur darzustellen, löste Klaproth das Fossil in Salpetersäure auf, und mischte die Auflösung mit kaustischem Kali, bis daß der weiße Niederschlag, der sich zuerst zeigte, sich wieder aufgelöst hatte und das Eisenoxyd unauflöslich zurückblieb. Die alkalische Flüssigkeit wurde filtrirt und mit Salpetersäure völlig neutralisirt, wobei das Telluroxyd niedergeschlagen wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und 100 Theile davon wurden mit 9 Theilen Kohlenpulver gemischt und in einer gläsernen Retorte im Sandbade erhitzt. Bei einer gewissen erhöhten Temperatur wurde

das Tellurmetall mit einer kleinen Detonation reducirt, ein Theil des Metalls wurde im oberen Theile der Retorte sublimirt, und am Boden blieb ein geflossenes Metallkorn liegen. Auf diese Art gewonnen, enthält jedoch das Metall eine Quantität Kalium, das mit dem Tellur zugleich aus dem Kali reducirt wird, welches das Telluroxyd immer zurückhält, wenn man es aus einer alkalischen Auflösung gefällt hat. Das Kalium kann jedoch davon getrennt werden, wenn das Metall mit einer kleinen Menge Telluroxyd gemischt und geschmolzen wird. Das reducirte Tellurmetall hat, nach Klaproth, eine dunkle Zinnfarbe, wenig Glanz, ein blätteriges Gefüge und eine stark spiegelnde Bruchfläche. Bei langsamer Abkühlung wird es an der Oberfläche krystallinisch. Sein specifisches Gewicht ist 6,115. Es ist spröde, sehr leichtflüchtig, und steht in dieser Hinsicht zwischen Blei und Antimon; es verfliegt bei einer höheren Temperatur. Es wird nur von der Salpetersäure und von dem Königswasser aufgelöst.

## Telluroxyd.

Man kennt bis jetzt nur eine einzige Oxydationsstufe vom Tellur; diese erhält man sowohl wenn das Metall in offener Luft oxydirt, als wenn es in Salpetersäure aufgelöst wird. Wenn Tellur in der freien Luft erhitzt wird, so entzündet es sich und brennt mit einer lebhaften, blauen, an den Kanten grünlichen Flamme, und einem dicken, weißen Rauch, welcher, wenn das Tellur rein ist, einen schwachen, säuerlichen Geruch hat, aber wenn es, wie es häufig der Fall ist, eine Beimischung von Selen hat, so erhält der Rauch den Geruch von verfaulten Rettigen; Klaproth betrachtete diesen Geruch als ein charakteristisches Kennzeichen des Tellurs. Diesen Geruch bringt aber jedoch das Tellur nicht hervor, welches aus der natürlichen Verbindung von Tellur mit Gold und Silber, die man *Aurum graphicum*, oder Schriftez nennt, erhalten wird. Man erhält das reinste Telluroxyd, wenn das Tellurmetall in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung

abgedampft und gelinde geglüht wird. Schlägt man es aus der Auflösung mit einem Alkali nieder, so verbindet es sich mit einem Antheil des Fällungsmittels. Das niedergeschlagene Telluroxyd ist weiß, pulverförmig. Das geschmolzene ist farblos, klar, aber nach dem Erkalten strohgelb und hat einen strahligen, krystallinischen Bruch. Geglüht verflüchtigt es sich leicht. In dieser Hinsicht gleicht es dem Antimonoxyd, aber dieses ist flüchtiger, und wenn bei Löthrohrversuchen die Stelle, woran sich das Oxyd abgesetzt hat, auf's Neue erhitzt wird, so verfliegt das Antimonoxyd und läßt den Flecken leer, aber das Telluroxyd bildet kleine, farblose Tropfen, die nur erst bei einer noch höheren Temperatur verfliegen. Man kann sie auch daran unterscheiden, daß der vom Antimon auf der Kohle gemachte Beschlag mit einer bläulichen, oder mit keiner Farbe in der reducirenden Flamme verschwindet, da das Telluroxyd im Gegentheil den Kanten der Flamme eine sehr schöne grüne Farbe mittheilt.

Das Telluroxyd hat die doppelte Eigenschaft, mit den Salzbasen Salze als Säure, und mit den Säuren als Base zu bilden. Es enthält 19,87 Procent Sauerstoff, und seine Sättigungscapacität als Säure ist die Hälfte seines Sauerstoffgehalts, oder 9,935. Tellursaure Salze erhält man, wenn das Telluroxyd mit Alkali behandelt wird, und nachher aus dieser Verbindung durch doppelte Zersetzung. Sie sind bisher beinahe gar nicht untersucht.

#### Tellurwasserstoff.

Das Tellur verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Wasserstoff. Ritter entdeckte zuerst diese Verbindungen, und Davy hat nachher unsere Kenntnisse davon erweitert. Wenn man bei der Zersetzung einer Flüssigkeit in der elektrischen Säule sich des Tellurs zum Leiter am negativen Pole bedient, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth, und es setzt sich allmählich ein braunes Pulver ab, welches Tellurwasserstoff im Maximum von Tellurgehalt ist. Schmilzt man Tellur mit Zinn oder Zink zusammen und übergießt das Gemenge mit Salz-

säure, so entwickelt sich ein Gas, welches dem Schwefelwasserstoffgas so sehr ähnelt, daß man es, dem Geruch nach, schwerlich davon unterscheiden kann. Dieses Gas röthet das Lackmuspapier, ist in Wasser auflöslich, und verbindet sich mit verschiedenen Salzbasen zu eigenen Salzen. Es ist Tellurwasserstoff im Minimum von Metallgehalt. Die Auflösung desselben in Wasser ist klar, aber in der Luft oder in Berührung mit Chlor wird sie zersetzt, nimmt eine braune Farbe an und setzt Tellurmetall ab, welches, wenn man nachher mehr Chlor zusetzt, als Chlortellur aufgelöst wird. Tellurwasserstoff hat alle Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs. So wie dieses, reducirt es alle Metallaufösungen, und es bildet sich dabei eine metallische Legirung von Tellur und den aufgelösten Metallen. Wenn Tellurwasserstoff mit den Alkalien oder den alkalischen Erden in Berührung kommt, so werden diese davon zersetzt, indem im Wasser auflösliche Tellurmetalle gebildet werden. Ob es Verbindungen von Tellurkalium, Tellurnatrium u. s. w. mit Tellurwasserstoff giebt, welche den wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalzen dieser Metalle entsprechen, ist zur Zeit noch nicht untersucht, und die Seltenheit des Tellurmetalls erschwert eine Untersuchung dieser Verbindungen. Der Tellurwasserstoff scheint mit dem Schwefelwasserstoffgas proportional zusammengesetzt zu sein, so daß es bei der Zersetzung der Metallsalze nur Wasser und Tellurmetall bildet, ohne daß irgend ein Bestandtheil überschüssig vorhanden wäre. Er enthält 2,99 Procent Wasserstoff.

#### Schwefeltellur.

Das Tellur verbindet sich, nach Klaproth, mit Schwefel in zwei Verhältnissen. Schwefeltellur im Minimum ist stahlgrau, halbgeflossen, porös und von mittelmäßigem Metallglanz. Wird es mit mehr Schwefel geschmolzen, so erhält man ein bleifarbiges, strabliges, krystallisirtes, im Maximum geschwefeltes Tellur. Es ist noch unbekannt, ob Tellur mit Phosphor und mit Kohlenstoff verbunden werden kann.



## Tellurmetalle.

Das Tellur verbindet sich leicht mit anderen Metallen, und verhält sich in diesen Verbindungen zu den Metallen, wie der Schwefel und das Arsenik in den Schwefel- und den Arsenikmetallen. Die Natur hat in den vorhererwähnten siebenbürgischen Gruben Tellurgold, Tellursilber, Tellurblei und Tellureisen hervorgebracht. Mit Kalium verbindet es sich, nach Davy, wobei sich die Verbindung bis zum Glühen erhitzt, so wie es geschieht, wenn Kalium oder irgend ein anderes Metall mit Schwefel verbunden wird. Er erhielt dieselbe Verbindung, als 100 Gran Telluroxyd, 20 Gran Kali und 10 Gran Kohle, wohl gemischt, in einer gläsernen Retorte erhitzt wurden. Die Masse wurde reducirt und glühte in der Retorte, ehe sie noch von außen diesen Grad der Hitze erreicht hatte. Es schmilzt nicht vor dem Glühen. Enthält es eine hinreichende Quantität Tellur, so wird es gänzlich, ohne die geringste Entwicklung von Gas, in Wasser aufgelöst und das Wasser färbt sich purpurroth. Enthält es eine geringere Quantität Tellur, so sieht es grau aus und wird unter Entwicklung von etwas Wasserstoffgas aufgelöst. Läßt man diese Auflösung in der Luft, so überzieht sie sich in einigen Minuten mit einer dünnen Haut von metallischem Tellur, die sich fortdauernd vermehrt, bis daß endlich die ganze Quantität des Tellurs ausgefällt ist. Gießt man Chlorwasserstoffsäure in die von Tellurkalium in Wasser erhaltene Auflösung, so entwickelt sich Tellurwasserstoffgas mit Aufbrausen. Kocht man Tellur mit concentrirtem kaustischen Kali, so erhält man eine ähnliche, weinrothe Flüssigkeit, die sowohl durch Verdünnung, als durch Erkalten niedergeschlagen wird und nachher kein Tellur mehr enthält. Es oxydirt sich dabei etwas Tellur auf Kosten des Kali's, und es bildet sich tellur-saures Kali und Tellurkalium. Wenn die Masse mit Wasser verdünnt wird, oxydirt sich das Kalium auf Kosten des Oxyds, und das Metall wird niedergeschlagen. — Mit wasserfreiem Cyaneisenkalium kann Tellur zu einer

homogenen, grauen Masse zusammengesmolzen werden. Beim Zusetzen von Wasser wird das Blutlaugensalz aufgelöst, und das Tellur bleibt als ein graues Pulver zurück.

Selentellur erhält man, wenn Selen und Tellur zusammengesmolzen werden. Es entsteht dabei keine Feuererscheinung. Die Verbindung schmilzt leicht, ist metallglänzend und flüchtig, so daß sie überdestillirt werden kann. In der Luft erhitzt, wird sie oxydirt und bildet helle, durchsichtige Tropfen, welche selensaures Telluroxyd zu sein scheinen.

### 8. Tantal. (*Tantalum*.)

Dieses Metall wurde im Jahr 1802 von Ekeberg entdeckt. Er fand es in zwei vorher unbekanntem Mineralien, das eine aus Finland, welches er Tantalit nannte, und das andere von Ytterby in Roslagen, welchem er den Namen Ytrotantal beilegte. Im Tantalit ist es als Säure mit Eisenoxydul und Manganoxydul, und im Ytrotantal mit Yttererde, Eisenoxyd, Uranoxyd und Wolframsäure verbunden. Man hat nachher diese Mineralien in der Gegend um Fahlun, und den Tantalit auch in Bayern und in Amerika gefunden; aber man kann sie dessen ungeachtet zu den seltensten Mineralien zählen. Den Namen Tantal leitete Ekeberg aus der Eigenschaft seines Oxyds, nicht von Säuren aufgelöst zu werden, her, worin er es mit der bekannten Fabel von Tantalus verglich, der bis an's Kinn im Wasser stand, ohne seinen Durst stillen zu können.

Das Jahr vorher hatte der englische Chemiker Hatchett, in einem Minerale von Columbia in Amerika, einen eigenen metallischen Körper entdeckt, den er *Columbium* nannte, und dessen Oxyd die Eigenschaft einer Säure hatte, die sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege die Kohlensäure aus den Alkalien trieb, und mit dem Phosphorsalz vor dem Löthrohr ein blaues, in's Rothe fallende Glas gab; Eigenschaften, die dem Oxyd des Tantals nicht angehören, die aber auf Wolfram-

7 säure deuten. Wollaston hat darauf durch Versuche dem von Hatchett untersuchten Mineral gezeigt, Columbium und Tantal dasselbe Metall sei, und da Wolfram ein sehr gewöhnlicher Begleiter des Tantals ist, ist es sehr wahrscheinlich, daß Hatchetts Columbit Säure ein Gemenge von Tantaloxyd mit Wolframsäurewesen ist, obgleich man behauptet, daß Wollaston die Anwesenheit von Wolfram im Columbit nicht haben zu decken können.

Tantal gehört zu der Anzahl von Körpern, welche von Kohle nicht vollständig reducirt werden können. Ekeberg versuchte seine Reduction im Kohlentiegel und erhielt eine graubraune, nicht metallische Masse, und dasselbe Resultat erhielt ich in Gemeinschaft mit den Herren Gahn und Eggertz. Wir bohrten in einem Kohlentiegel ein Loch von der Weite eines Gänsekielstumpfen geglühte Tantsäure hinein und setzten sie dann in einem lutirten hessischen Tiegel  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang eine sehr heftigen Gebläsehitze aus. Der Inhalt des Tiegels war nun zu einem Körper von der Gestalt des Loches zusammen gefallen, war schmaler und kürzer geworden und war auswendig schwach glänzend und in's Gelbe oder Rothe ziehend, inwendig aber schwarzgrau, ohne allen Metallglanz. Wir hielten die so erhaltene Substanz für Tantal, weil sie brennbar war und sich beim Erhitzen in der Luft mit Feuererscheinung oxydirte. Als ich aber später versuchte, Tantal mittelst Kaliums aus einem Salze zu reduciren, welches denen analog ist, woraus Kiesel und Bor erhalten werden, nämlich aus Tantalfluorkalium, so erhielt ich einen mit ganz anderen Eigenschaften begabten Körper, der das rechte Tantal zu sein schien.

Es wird erhalten, wenn man das, durch gelinde Erhitzung von aller anhängenden Feuchtigkeit befreite, Salz auf dieselbe Art mit Kalium behandelt, wie ich bei Kiesel und Zirconium beschrieben habe. Das Tantal wird dann bei anfangender Glühhitze mit Feuererscheinung reducirt; und wenn man hierauf die Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das Fluorkalium auf und das Tan-

ersucht bleibt als ein schwarzes Pulver zurück, welches aus-  
 zeigt, raschen und getrocknet wird. Dieses Pulver läßt sich  
 in der Temperatur, wobei Glas schmilzt, nicht schmel-  
 tals. Unter dem Polirstable nimmt es eisengraue Farbe  
 Metallglanz an. Es leitet in diesem Zustande fast  
 nicht die Elektrizität. In der Luft erhitzt, entzündet  
 sich noch lange vor dem Glühen und verglimmt mit  
 heftiger Lebhaftigkeit zu Tantalsäure, und es bleibt dabei  
 ein Theil unverbrannt, wie dieß mit Kiesel und Bor  
 der Fall ist. Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasser-  
 stoffsäure und Königswasser wirken so wenig auf das  
 Tantal, daß selbst, nachdem sie mit dem Metallpulver ge-  
 seigt worden sind, Alkalien daraus kaum Spuren fällen.  
 Dagegen wird das Tantal mit Wasserstoffgasentwicklung  
 von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, welche sich damit  
 sehr stark erwärmt. Noch schneller geht die Auflösung  
 in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpe-  
 tersäure vor sich. Auf nassem Wege wird das Tantal-  
 pulver nicht von kaustischem Alkali aufgelöst, aber beim  
 Schmelzen damit oxydirt es sich sowohl auf Kosten des  
 Wassers im Hydrate, als auf Kosten der Kohlensäure im  
 kohlen-sauren Salze.

Die Eigenschaft des pulverförmigen, mit Kalium re-  
 ducirten Tantals, die Elektrizität nicht zu leiten, eine Eigen-  
 schaft, welche nicht bei dem Schwefeltantal vermißt wird,  
 veranlaßte mich, den gelblichen Ueberzug auf der im  
 Kohlentiegel erhaltenen, zusammengebacknen Substanz zu  
 untersuchen. Ich fand dann, daß die Tantalsäure, auf  
 dieselbe Weise wie Chrom und so wie wir es auch bei  
 der Titansäure finden werden, nur auf der äußersten  
 Oberfläche, wo sie in unmittelbarer Berührung mit der  
 Kohle war, zu Metall reducirt wird, und daß dieser  
 gelbliche, schwach metallische Ueberzug Tantal war. Es  
 leitet die Elektrizität vollkommen so gut, wie irgend ein  
 anderes Metall, was dagegen nicht mit dem inneren grauen  
 Oxyde der Fall ist. (Zu diesen Versuchen bedient man  
 sich mit großer Leichtigkeit des Schweigger-Poggen-  
 dorffschen Multipliers.) Mit einem polirten Achat

gerieben, nimmt es stärkeren Glanz an, aber die Farbe zieht in die eisengraue. Fluorwasserstoffsäure löst es mit Wasserstoffgas-Entwicklung und mit Hinterlassung von Oxyd auf.

#### Tantal und Sauerstoff.

Tantal hat zwei Oxydationsgrade, ein Oxyd und eine Säure.

a) Tantaloxyd wird erhalten, wenn Tantalsäure auf die eben angegebene Weise in einem Kohlentiegel  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang dem Gebläsefeuer ausgesetzt wird, wobei sie ihr Aussehen verändert und zu einem zusammenhängenden, nicht metallischen Körper zusammensintert, welcher, mit Ausnahme des äußerst dünnen metallischen Ueberzugs, Tantaloxyd ist. Das auf diese Art erhaltene Oxyd ist zu porös, um sein eigenthümliches Gewicht bestimmen zu können. Seine Farbe ist dunkelgrau. Mit einem Polirstahl oder mit Blutstein hart gestrichen, giebt es einen glänzenden, eisenähnlichen Strich, und dieses geschieht auch, wenn es gegen einen feinen Wetzstein geschliffen wird. Es giebt gewöhnlich, wenn es gleich nach der Bereitung angefeuchtet wird, einen Geruch von Wasserstoffgas, dem ähnlich, der von nassem Manganmetall sich entwickelt. Diese Eigenschaft scheint nicht dem Tantal, sondern einem kleinen Hinterhalt von Mangan anzugehören, das einen Bestandtheil des Tantalits ausmacht, und wovon das Tantal nicht recht vollkommen befreit werden zu können scheint. Das Tantaloxyd giebt, wenn man es reibt, ein dunkelbraunes Pulver, ohne alle Zeichen von metallischem Glanz. Seine kleinsten Theile sind so hart, daß sie das Glas ritzen. Es wird von keiner Säure, weder von Königswasser, noch von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, aufgelöst, aber wenn man es mit Kalihydrat schmilzt, so wird es oxydirt und verbindet sich mit dem Alkali. Mit Salpeter verpufft es. In offener Luft bis zur gelinden Glühhitze erhitzt, verglimmt es und verwandelt sich in ein hellgraues Pulver, dessen Farbe ungleich ist. Es kann auf diese Art nicht

vollkommen oxydirt werden. Dieses Oxyd kommt in einer eigenen Tantalit-Art von Kimito in Finland vor, welche sich vor anderen Tantaliten durch ein größeres specifisches Gewicht (nämlich 7,9) und dadurch auszeichnet, daß es bei feinem Zerreiben ein zimmtbraunes Pulver giebt. Das Tantaloxyd ist darin mit Eisenoxydul und etwas Manganoxydul verbunden. Das Tantaloxyd besteht aus 92,02 Th. Tantal und 7,98 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 8,674 Th. Sauerstoff auf.

b) Die Tantalsäure wird am besten aus dem Tantalit und auf folgende Art erhalten: Der Tantalit wird pulverisirt und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit 6 bis 8mal seines Gewichts saurem schwefelsauren Kali gemischt, und in einem Platintiegel bis zum glühenden Fluß erhitzt, bis Alles wie eine klare Auflösung fließt, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt. Nachdem die Masse kalt geworden ist, reibt man sie zum feinen Pulver und kocht sie mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas auflöst. Die freie Schwefelsäure löst sowohl die Tantalsäure, als die Basen, womit sie verbunden war, auf; aber wenn die gestandene Masse mit Wasser übergossen wird, nimmt dieses schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul auf, während die Tantalsäure unaufgelöst zurückbleibt. Sie ist aber in diesem Zustande noch nicht rein. Sie enthält eine Quantität Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, von welchen die ersteren immer, und die letztere oft mit den Tantalerzen vorkommen. Um diese fortzuschaffen, wird sie gewaschen und darauf mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium digerirt, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst und das Eisenoxyd zu Schwefeleisen reducirt, wobei die Tantalsäure, statt der weißen Farbe, eine schwarze oder grüne annimmt. Sie wird mit Wasser gewaschen, welches man mit ein wenig Schwefelammoniumsalz mischt, damit das Eisen sich nicht oxydiren kann; sie wird sodann mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und so lange gekocht, bis sie wieder weiß geworden ist. Man gießt die saure Flüssigkeit, die das

Eisen enthält, ab, und wäscht die Tantalsäure mit kochendheißem Wasser aus, so lange das durchgehende Wasser das Lackmuspapier noch röthet; sie wird dann getrocknet. Erhitzt man sie in einer Retorte, so giebt sie reines Wasser, welches nicht im geringsten sauer ist. Sie wird dabei in wasserfreie Tantalsäure verwandelt, aber sie verliert in demselben Augenblick gänzlich die Eigenschaft, auf Lackmuspapier zu reagiren. Das eigenth. Gewicht der geglüheten Säure ist 6,5. Die wasserhaltige Säure enthält  $11\frac{1}{2}$  Procent Wasser. Sie wird auf dem nassen Wege von den kaustischen Alkalien aufgelöst, aber sie zersetzt das kohlensaure Alkali nicht eher, als bis sie zum Glühen zusammen erhitzt werden. Die Tantalsäure wird in geringer Quantität in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, woraus sie von Wasser wiederum gefällt werden kann, aber der Niederschlag hält einen Theil davon hartnäckig zurück.

Ekeberg bereitete die Tantalsäure durch Glühen des Tantalits mit kaustischem Kali; die geschmolzene Masse zog er mit Wasser aus, und fällte aus dieser Auflösung die Tantalsäure mit Chlorwasserstoffsäure. Außerdem, daß die Bereitung der Säure auf diese Art theurer ist und weniger Ausbeute giebt, so hat diese Methode noch den Nachtheil, daß immer ein Rückstand der Säure in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst zurückbleibt, die, bei der Analyse tantalhaltiger Fossilien mit Kali, in allen den übrigen abgeschiedenen Bestandtheilen des Minerals eingemengt gefunden wird, ungefähr auf die nämliche Art, wie es mit der Kieselsäure der Fall ist. So wie die Tantalsäure auf dem trockenen Wege beim Schmelzen vom sauren schwefelsauren Kali aufgelöst wird, eben so wird sie auf dem nassen Wege in großer Menge vom sauren oxalsauren Kali aufgelöst, wenn man wasserhaltige Tantalsäure damit kocht. Die Auflösung ist farblos. Alkalien schlagen die Tantalsäure wieder daraus nieder. Enthält die Säure Wolframsäure, so gesteht die gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer milchähnlichen Gallerte, und steckt man ein kleines Stück Zinn oder Zink hinein,

so bekommt sie einen Stich in's Blaue. Vom sauren weinsauren Kali wird sie wenig oder gar nicht aufgenommen. Wollaston giebt an, daß die Tantalsäure in Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure auflöslich sein soll. Ich habe es nicht so gefunden. Diese Säuren nehmen eben so unbedeutende Spuren davon auf, wie die Mineralsäuren. Setzt man Blutlauge zu einer Auflösung von Tantalsäure in saurem oxalsauren Kali, so erhält man einen gelben Niederschlag. Eine Galläpfelinfusion giebt dieser Auflösung eine orangegelbe Farbe, und wenn eine größere Menge zugesetzt wird, entsteht ein eben so gefärbter Niederschlag. Uebergießt man das Hydrat der Tantalsäure mit Galläpfelinfusion, so nimmt es eine orangegelbe Farbe an, und die überstehende Flüssigkeit wird gelb. Von wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalzen wird die Tantalsäure mit weißer Farbe gefällt, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. — Es geschieht oft, wenn man die wasserhaltige Säure glüht, daß sie zuweilen dieselbe Feuererscheinung hervorbringt, wie das Chromoxydul und die Zirkonerde. Durch Glühen wird sie auf dem nassen Wege völlig unauflöslich, und sie muß, um ihre Auflöslichkeit wieder zu erhalten, mit kaustischem Kali oder mit saurem schwefelsauren Kali zusammenschmolzen werden. Die Tantalsäure wird vor dem Löthrohr in Borax und Phosphorsalz zum klaren Glase aufgelöst, welches, wenn man es gelinde erhitzt, unklar wird. Setzt man mehr von der Säure zu, so wird das Glas beim Erkalten emallweiß. Die Tantalsäure besteht aus 88,49 Th. Tantal und 11,51 Th. Sauerstoff, und 100 Th. Tantal nehmen 13,011 Th. Sauerstoff, d. h.  $1\frac{1}{2}$  mal so viel wie im Oxyde, auf.

## Schwefeltantal.

Die Darstellung des Schwefeltantals ist schwer; die Säure wird im Glühen weder vom Schwefel, Schwefelwasserstoff, noch Zinnober zersetzt. Sie wird auch nicht durch Schwefelkalium, weder auf dem nassen, noch auf dem trockenen Wege zersetzt. Erhitzt man aber Tantal bis



zum anfangenden Glühen in Schwefelgas, so entzündet es sich und verbrennt zu Schwefeltantal. Heinrich Rose, welcher diesen Körper zuerst darstellte, erhielt ihn dadurch, daß er Tantalsäure in einer Porzellanröhre bis zum Weißglühen erhitzte und Schwefelkohlenstoff darüber leitete. Diese ist auch die beste Methode, um sowohl diese Verbindung, als auch Schwefelchrom und Schwefeltitan zu erhalten. Die Operation ist ganz einfach. Die Röhre, worin sich die Tantalsäure befindet, wird in einen passenden Ofen gelegt; in das eine Ende derselben wird mittelst eines Korkes eine kleine Retorte angebracht, welche aus einem Stück Barometerröhre gemacht ist, woran man das eine Ende zur Kugel ausgeblasen hat, welche seitwärts heruntergebogen wird. In dieser Retorte ist der Schwefelkohlenstoff enthalten, und wenn die Röhre so in den Ofen eingelegt ist, daß die Kugel der Retorte 4 bis 5 Zoll weit von der Ofenwand entfernt ist, so strahlt diese während der Operation Hitze genug aus, um den Schwefelkohlenstoff langsam und gleichförmig in Gas zu verwandeln. In dem anderen Ende der Porzellanröhre befindet sich eine in Wasser eintauchende Glasröhre. Im Verlaufe der Operation wird der Schwefelkohlenstoff auf die Weise zersetzt, daß sich der Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas oxydirt, und der Schwefel zum Theil frei wird und zum Theil sich mit dem Metalle verbindet; zugleich geht aber viel Schwefelkohlenstoff unzersetzt über. Daß alle eingelegte Tantalsäure in Schwefeltantal verwandelt sei, erkennt man daran, wenn das durch die Röhre in das Wasser gehende Gas wieder zu Schwefelkohlenstoff condensirt wird. Man nimmt dann diese Röhre heraus und verschließt die Porzellanröhre mit einem Korkstöpsel, worauf man die Kohlen aus dem Ofen nimmt und den Apparat erkalten läßt. Das Schwefeltantal bildet eine körnige, pulverförmige, graue, metallglänzende Masse, von krystallisirtem Ansehen. Es hat große Aehnlichkeit mit Pulver von Graphit. Durch Druck kann es zu einer zusammenhängenden Masse zusammengebracht werden, welche noch stärkeren Glanz hat. Es fühlt sich weich an.

Es leitet leicht die Electricität. In der Luft erhitzt, entzündet es sich erst beim anfangenden Glühen, wobei der Schwefel mit blauer Flamme verbrennt. Die Ursache hiervon ist, daß sich das Tantal allein oxydirt und der Schwefel dabei als Gas entweicht und sich entzündet. Das Product der Verbrennung ist Tantalsäure, welche indess noch eine Portion Schwefelsäure so hartnäckig zurückhält, daß sie nicht durch bloßes Glühen ausgetrieben werden kann; sie entweicht aber, wenn man das Glühen in einem Tiegel vornimmt, in welchen man, wenn er glüht, neben die Säure ein Stück reines kohlensaures Ammoniak legt und ihn dann mit dem Deckel bedeckt. Hierdurch wird in dem Tiegel eine Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak gebildet, in welcher sich die Schwefelsäure verflüchtigt. — Lange der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, verbindet es sich damit und erhitzt sich ohne äußerlich angebrachte Wärme. Mit Hülfe von ausen angebrachter Wärme geht die Verbindung noch schneller vor sich, und es entsteht Chlorschwefel und Chlortantal, welche sich aber nicht mit einander vermischen, sondern von einander getrennt bleiben. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen das Schwefeltantal nicht an, und wenn durch ihre Einwirkung etwas Geruch von Schwefelwasserstoffgas entsteht, so ist dieß nur ein Zeichen von der Gegenwart fremder Schwefelmetalle. Königswasser oxydirt dasselbe im Kochen und löst eine geringe Menge Tantalsäure und Schwefelsäure auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst dasselbe mit Hinterlassung von Schwefel auf. Von kaustischem Alkali wird Schwefeltantal auf nassem Wege nicht angegriffen, werden sie aber zusammen geschmolzen, so erhält man, auch bei sehr gelinder Hitze, eine orangegelbe Masse, welche nach dem Erkalten ihre Farbe behält. An dünnen Kanten erscheint sie beim Durchsehen dunkel grünblau. Wird sie mit Wasser übergossen, so schwärzt sie sich sogleich, und Wasser löst kaustisches Alkali auf (ohne allen Geschmack von Hepar, wenn die Luft während des Schmelzens gehörig abgehalten war),

mit Hinterlassung eines schwarzen Pulvers, welches auf nassem Wege von neuem gebildetes Schwefeltantal ist. Beim Schmelzen entsteht nämlich tantalsaures Kali und tantalgeschwefeltes Schwefelkalium, welches in Berührung mit Wasser wieder in Kali und Schwefeltantal zersetzt wird. Dieses neugebildete Schwefeltantal oxydirt sich in wenigen Stunden und wird weiß, wenn es nicht von einer höheren Lage von Flüssigkeit bedeckt ist, welche den Zutritt der Luft verhindert.

Verbindungen von Tantal mit Wasserstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Bor und Kiesel sind nicht bekannt.

#### Chlortantal.

Wird Tantal in reinem Chlorgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit Lebhaftigkeit. Es bildet dabei ein gelbes, in der Farbe dem Chlorgase ähnliches, Gas, und condensirt sich auf den kälteren Theilen des Apparates in Gestalt einer weißen, etwas in's Gelbe fallenden, mehligen, nicht im Mindesten krystallinischen Substanz. Wird diese mit Wasser befeuchtet, so zischt sie, wie wenn man glühendes Eisen berührt, erhitzt sich, es bildet sich Tantalsäure, und Chlorwasserstoffsäure löst sich im Wasser, zugleich mit etwas Tantalsäure, auf, welche sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in halb durchscheinendem Zustande abscheidet. Die gelbliche Farbe der Verbindung scheint nicht von einem Eisengehalte herzurühren, denn sie wird, mit Auflösung von Cyaneisenkalium befeuchtet, gelb und nicht grünlich oder bläulich.

#### Fluortantal.

Es wird erhalten, wenn Tantalsäure mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wird. Geglühte Tantalsäure, mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, löst sich nicht darin auf, zerfällt aber darin und nimmt eine Portion Fluor daraus auf. Wasserhaltige Tantalsäure wird dagegen vollkommen von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, und wenn sie eine Einmischung von unzersetztem Tantalitpulver enthält, so bleibt dieses dabei, ohne daß die Fluorwasserstoffsäure

es angreift, unaufgelöst zurück. Fluortantal löst sich ohne Farbe in Wasser auf. Der freiwilligen Verdampfung überlassen, concentrirt sich die Auflösung bis zu einem gewissen Grade, welchen sie dann behält. Bei  $+30^{\circ}$  abgedampft, concentrirt sie sich noch mehr, und man erhält endlich, in Wasser ohne Rückstand auflösbare, Krystalle, welche eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure mit Fluortantal, d. h. Tantalfluorwasserstoffsäure, zu sein scheinen. An der Luft verwittern diese Krystalle mit Verlust eines Theiles ihrer Säure, und sind dann nicht mehr vollkommen in Wasser auflöslich. Wird die saure Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft, so erhält man eine emallemässige Masse, ohne alle Zeichen von Krystallisation, welche dasselbe ist, wie die verwitterten Krystalle. Es scheint Fluortantal zu sein, welches vom Wasser in sich auflösende Tantalfluorwasserstoffsäure und in unaufgelöst bleibende Tantalsäure zersetzt wird. Aber diese Tantalsäure ist zugleich chemisch mit einem Antheile Fluortantal in noch unbekanntem Verhältnisse verbunden. Fluortantal zersetzt sich oder verflüchtigt sich nicht im Glühen, und man muß es lange einer Atmosphäre von Ammoniak aussetzen, wenn es alles Fluor abgeben soll. Die Tantalfluorwasserstoffsäure giebt eigene Doppelsalze, welche ohne Zersetzung Glühhitze vertragen, welche aber beim Wiederauflösen ihrer Krystalle in Wasser gewöhnlich so zersetzt werden, daß die Auflösung sauer wird, und sich ein Doppelsalz mit weniger Fluor und mit mehr Tantalsäure unaufgelöst absetzt.

#### Tantalmetalle.

Man kennt wenige Verbindungen von Tantal mit anderen Metallen. Es kann durch Kohle in Verbindung mit Eisen und Mangan, und vielleicht mit noch anderen reducirt werden. Wird die Legirung mit Eisen oder Mangan in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt das Tantal unaufgelöst, und scheidet sich als ein schwarzes, vermuthlich kohlenhaltiges, Pulver in dem Grade ab, als das andere Metall aufgelöst wird.

## 9. Titan.

Dieses Metall kommt im Urgebirge vor, und die Oxyde desselben bilden mehrere Arten von Mineralien, nämlich Rutil, Anatas, Menachanit, Nigrin, Iserin u. s. w. Man trifft es in mehreren europäischen Ländern, auch in Schweden, z. B. bei Kåringbricka in Westmanland, an, wo das Titanoxyd beinahe rein, zufälligerweise von Chromoxydul verunreinigt, vorkommt.

Das Titan wurde im Jahre 1791 von einem englischen Geistlichen, W. Gregor, entdeckt, als er einen schwarzen, Schiefspulver ähnlichen Sand von Menachan untersuchte. Er nannte das Fossil Menachanit, und den neugefundenen Körper Menachin. Als Klaproth im Jahr 1794 den rothen Titanschörl (Rutil) untersuchte, fand er, daß dieser aus einem unbekanntem Metalloxyd bestand, dessen Radikal er den Namen *Titanium* gab. Bei der genaueren Untersuchung von Gregors Arbeit, fand man nachher, daß Klaproths neues Metall ganz dasselbe wie Menachin war.

Man erhält Titan im reducirten Zustande, wenn Titansäure, mit  $\frac{1}{3}$  Kohlenpulver gemischt, in einen Tiegel eingelegt, und mit gestoßenem Glase bedeckt wird, worauf man den auf die gewöhnliche Art verkitteten Tiegel der größten Hitze, die man nur hervorbringen kann, aussetzt. Das reducirte Titan ist im höchsten Grade schwer zum Schmelzen zu bringen; man erhält es meistens als glänzende, kupferrothe, krystallinische Masse. Das gewonnene Titan ist außerordentlich hart, ritzt Glas und Stahl, sogar Achat, ist in allen Säuren, mit Ausnahme der mit Salpetersäure vermischten Fluorwasserstoffsäure, unauflöslich, und läßt sich nur mittelst des Salpeters im Feuer oxydiren, wobei keine Detonation erfolgt, sondern welches langsam geschieht, während sich das Stickstoffoxydgas mit Aufbrausen aus der geschmolzenen Masse entbindet.

Unsere Kenntnisse von diesem Körper sind durch einen Zufall sehr bereichert worden. Man fand im Laufe des Jahres 1822 bei dem Eisenwerke zu Merthyr Tydwill, in England, in der am Bodenstein eines Hohofens sitzenden Eisenschlacke kleine rothe, glänzende, cubische Kry-

stalle, die man für Schwefeleisen hielt, von welchen aber Wollaston entdeckte, daß sie reines metallisches Titan sind. Diese Krystalle saßen in einem geschmolzenen Eisenoxydsilicat, aus dessen Höhlen sie hervorragten. Sie waren ganz klein und bildeten regelmäßige Cuben, von denen die größten nur  $\frac{1}{15}$  Cubikzoll groß waren. Einige zeigten Lücken, wie von ausgefallenen cubischen Stücken, wie man dieses oft beim Kochsalz bemerkt. Sie ritzen Achat ganz deutlich. Vor dem Löthrohr waren sie völlig unschmelzbar, und verloren nur etwas von ihrem Glanze, welcher vom Borax wieder hergestellt wurde, indem das Oxydirte sich darin auflöste. Weder Borax noch kohlensaure Alkalien greifen die Krystalle an. — Man hat diese Titankrystalle nachher auch bei anderen Eisenhütten, in der Schlacke des Bodensteins, gefunden.

#### Titan und Sauerstoff.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind kürzlich von Heinr. Rose näher untersucht worden. Er hat gezeigt, daß seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt eine Salzbase zu sein, wie man vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem größten Recht den Namen Titansäure verdient. Das Titan hat auch eine niedrigere Oxydationsstufe, die mit dem Oxyd von Molybdän und Wolfram, oder noch mehr mit dem Tantaloxyd sehr viel Analogie hat, aber die noch nicht so genau, wie die Säure, bekannt ist.

a) Das Titanoxyd wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu ihrer Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält dann einen Klumpen, der auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde versehen ist; dieses ist Titanmetall, aber der größere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren, sogar in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, un-

auflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan beklebete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löste sich das Titanmetall auf. Denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entsethet auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, daß ich lange glaubte, es löse sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, daß das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. — Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen läßt, und kann in glühendem Salpeter kaum oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst, ohne daß einige Zeichen zur Reduction der Phosphorsäure sich zeigen. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in der reducirenden Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxyd anzusehen, welches dadurch auf dem trockenen Wege bereitet ist, daß das Oxyd nur an seiner äußeren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte. Man erhält es auf dem nassem Wege, wenn man in eine Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure ein Stück Zink, Eisen oder Zinn legt. Die Flüssigkeit nimmt nach einer Weile eine klare Purpurfarbe an, und endlich wird die ganze Quantität des Titans vom Zink mit dunkeler Purpurfarbe niedergeschlagen. Es wird jedoch in diesem Zustande so leicht verändert, daß es nicht auf einem Filtrum gewaschen werden kann, und daß es sogar, in derselben Flüssigkeit gelassen, woraus es gefällt wurde, nach dem Niederschlagen allmählich sich oxydirt und wieder weiß wird, ob-

gleich die Luft keinen Zutritt hat. Es entwickeln sich dabei Luftblasen, die Wasserstoffgas zu sein scheinen.

Ein in länglichen Octaëdern krystallisirtes Titanoxyd kommt unter dem Namen Anatas, auch nach seinem ersten Fundorte Oisanit genannt, im Mineralreich vor, dessen Krystallform von derjenigen des Rutils so abweichend ist, daß man sie als zwei verschiedene Körper angesehen hat. Dieser Anatas hat denselben grauen Metallglanz, als das auf dem trockenen Wege bereitete Titanoxyd, und wenn man es durchsichtig erhält, leuchtet es oft mit einer dunkelen Purpurfarbe, eben so wie das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd. Doch habe ich es auch im Durchsehen gelblich gesehen. Es wäre möglich, daß es reines natives Titanoxyd ist. Unglücklicherweise ist es eine so große mineralogische Seltenheit, daß man, wenigstens jetzt, noch nicht hoffen kann, eine für eine nähere Untersuchung hinreichende Quantität davon zu erhalten.

b) Die Titansäure wird, nach Rose's Vorschrift, auf folgende Weise aus dem Rutil erhalten: Der Rutil wird zum feinsten Pulver gerieben, geschlämmt, und mit 3 Theilen kohlen-sauren Kali's gemischt, womit er in einem Platintiegel geschmolzen wird. Man laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus, welches das überflüssige Alkali aufnimmt, und saures titansaures Kali ungelöst zurückläßt. Sobald beim Waschen die abfiltrirte Flüssigkeit etwas trübe durch's Filtrum zu gehen anfängt, wird es abgenommen und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt und darauf gekocht, wobei der größte Theil der Titansäure gefällt wird, während Eisen- und Manganoxydul in der Auflösung zurückbleiben. Man kann die, noch von diesen zurückgehaltene Titansäure erhalten, wenn die überflüssige Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen abgeschieden wird. Die niedergeschlagene Titansäure wird mit Wasser gewaschen, und wenn sie wie Milch durch's Filtrum zu gehen anfängt, wird das Waschwasser mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Die auf diese Art erhaltene Titansäure enthält jedoch noch Eisen- und Manganoxydul, die ent-



weder durch wiederholtes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, oder am besten dadurch, daß die Titansäure mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium digerirt wird, weggenommen werden. Das Schwefelsalz nimmt aus der Titansäure Zinnoxid auf, womit diese oft verunreinigt ist, und reducirt das Eisen- und Manganoxydul zu Schwefelmetallen, die dann von der Chlorwasserstoffsäure leicht aufgelöst werden; die Titansäure wird dann mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Sie hat dann eine weiße Farbe und bleibt weiß nach dem Glühen, obgleich sie, so lange sie heiß ist, citronengelb erscheint. Langier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali geschmolzenen Rutils in Chlorwasserstoffsäure, die Titansäure mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber sie enthält, auf diese Weise dargestellt, immer etwas Eisen, und erhält nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Man kann die Verbindung der Titansäure mit den Säuren nicht als Salze ansehen. Sie haben viel Aehnlichkeit mit denen, welche die Wolframsäure mit den Säuren giebt. Sie röthen das Lackmuspapier sehr stark. Rose hat gezeigt, daß die Titansäure der überwiegende Bestandtheil darin ist, und daß ihr Sauerstoff wenigstens 4mal, und oft ein noch größeres Multipel von dem Sauerstoff der stärkeren Säure ausmacht. Die Titansäure verliert durch's Glühen ihre Verwandtschaft zu den Säuren, und sie ist dann, wie mehrere andere metallische Säuren, auf dem nassen Wege vollkommen unauflöslich. Sie muß, um wieder auflöslich zu werden, entweder mit Alkali geschmolzen, und dann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, oder auch zum feinen Pulver gerieben und mit Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem halben Gewichte Wassers verdünnt wurde, vermischt und so lange digerirt werden, bis alles Wasser fort ist, worauf auch der Ueberschuß von zugesetzter Schwefelsäure bei einer nicht zum Glühen reichenden Temperatur abgeraucht wird. Die zurückbleibende Salzmasse ist gewissermaßen eine neutrale Verbindung von Schwefelsäure und Titansäure, worin letz-

tere  $\frac{1}{3}$  so viel Sauerstoff wie erstere enthält. Mit einer geringen Menge lauen Wassers übergossen, löst sie sich darin nach einer Weile vollkommen auf. Die Auflösung wird durch Verdünnung gefällt, und wenn sie in sehr verdünntem Zustande gekocht wird, so fällt die Titansäure vollkommen heraus, so daß die Flüssigkeit hierauf nur Schwefelsäure enthält. Schwefelsäure schlägt aus der gesättigten Auflösung des sauren titansauren Kali's in Chlorwasserstoffsäure eine Verbindung nieder, die, nach Rose, aus 76,83 Titansäure, 7,78 Schwefelsäure und 15,39 Th. Wasser besteht. Das Wasser enthält 3, und die Titansäure 6 mal so viel Sauerstoff als die Schwefelsäure. Was man vormal als Krystalle von salpetersaurem und salzsaurem Titanoxyd angesehen hat, sind nur Kalisalze gewesen. Aus der Auflösung des sauren titansauren Kali's in Chlorwasserstoffsäure schlagen Phosphorsäure und Arseniksäure weiße, gelatinöse Verbindungen mit der Titansäure nieder. Essigsäure und Bernsteinsäure fallen dagegen nichts. Oxalsäure und ihre Salze geben einen weißen Niederschlag, der nach Rose aus 74,42 Th. Titansäure, 10,25 Th. Oxalsäure, und 15,33 Th. Wasser besteht. Das Wasser enthält darin 2, und die Titansäure 4 mal so viel Sauerstoff als die Oxalsäure. Weinsäure schlägt die Auflösung des sauren titansauren Kali's in Chlorwasserstoffsäure weiß nieder. Der Niederschlag ist im Aeußern dem ähnlich, der durch Oxalsäure hervorgebracht wird; in verschlossenen Gefäßen geglüht, wird er schwarz und metallischglänzend. Wird frisch gefällte Titansäure in Weinsäure oder saurem weinsauren Kali durch Kochen mit Wasser aufgelöst, oder wird Weinsäure zu einer Titan-Auflösung gemischt und die Flüssigkeit dann mit Alkali übersättigt, so wird die Titansäure nicht gefällt, — eine Eigenschaft, welche sie mit dem Eisenoxyd, der Thonerde und Zirkonerde gemein hat; wird dann diese Auflösung mit einem wasserstoffgeschwefelten Salz eines alkalischen Schwefelmetalles, oder nur mit Schwefelkalium, oder Schwefelammonium vermischt, so wird das Eisen, womit die Titansäure verunreinigt sein kann, als Schwefeleisen gefällt, welches man abfiltrirt,

worauf die Flüssigkeit eingetrocknet und die Weinsäure durch Glühung zerstört wird. Wenn dann die Flüssigkeit außer Titansäure, nur Ammoniaksalze enthalten hat, so bleibt die Titansäure rein zurück, und man kann sich dieser Methode mit Vortheil zur Abscheidung des Eisens von der Säure bedienen. Eine Infusion von Galläpfeln giebt einen bedeutenden, rothgelben Niederschlag, und wenn die Auflösung concentrirt war, erstarrt er wie Blut. Mit Cyaneisenkalium giebt die Auflösung der reinen Titansäure einen braunen, und die eisenhaltige einen bräunlichgrünen Niederschlag. Man behauptet, daß Molybdänsäure und Wolframsäure saures titansaures Kali auflösen sollen, und zwar die erstere mit grüner, und die letztere mit blauer Farbe; dieses scheint jedoch einer näheren Untersuchung zu bedürfen.

Wenn es Titansalze giebt, so gehören sie nur den Verbindungen des Oxyds mit Säuren an. Man weiß jedoch nicht mehr davon, als daß die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Zink eine Purpurfarbe erhält, aber daß sich, auch in verschlossenen Gefäßen, mit der Zeit ein weißer Niederschlag absetzt.

Die Verwandtschaft der Titansäure zu den Salzbasen, ist hingegen weit ausgezeichneter, als ihre Verwandtschaft zu den Säuren. Mit den Salzbasen giebt sie in Wasser unauflösliche Verbindungen. Die Titansäure treibt die Kohlensäure aus kohlensauern Alkalien auf nassem Wege nicht aus, sie ist aber darin in geringer Menge auflösbar, wenn eine Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali eingetropft wird. Der sich zeigende Niederschlag löst sich wieder auf. Aus der Auflösung in kohlensaurem Ammoniak wird die Säure durch Kochen gefällt, und aus den fixen kohlensauern Alkalien wird sie am sichersten durch Zusatz von Salmiak und Kochen der Flüssigkeit gefällt. Schmilzt man Titansäure mit kohlensaurem Kali oder Natron, so wird die Kohlensäure ausgejagt, und man erhält eine leichtflüssigere Masse, als das kohlensaure Alkali allein. Geschieht der Versuch im Kleinen, z. B. auf

iohle vor dem Löthrohr, so erhält man eine geschmolzene Perle, die im Durchsehen mit gelblicher Farbe leuchtet, und die im Gestehen perlgrau und facettirt wird. Hat man richtige Proportionen getroffen, wozu nur einiges Suchen gehört, so hat die geschmolzene Perle die Eigenschaft, sobald sie zum Moment des Gesteuens abgekühlt wird, welches gerade eintritt, wenn das Glühen erndigt, unter dem Gesteuen auf einige Secunden zum völligen Rothglühen wiederum sich zu erhitzen, welches durch das Freiwerden der gebundenen Wärme, die sie flüssig machte, herrührt. Wird der Versuch hingegen in einem Tiegel und mit überschüssigem Alkali gemacht, so besteht die geschmolzene Masse nach der Abkühlung, Rose's Versuchen zufolge, aus zwei Lagen, wovon die obere weiß und kohlen-saures Alkali ist, die untere dagegen eine schwachgelbliche Farbe hat, stark krystallinisch und von der oberen abgesondert ist, und aus titansaurerem Alkali besteht. Dieses wird vom Wasser zerlegt, welches sich eines Theils der Base bemächtigt und ein saures Salz unauflöst zurückläßt, ohne bemerkenswerthe Spuren von der Titansäure aufzulösen. Säuren lösen das saure Salz auf, wie ich schon vorher angeführt habe. Werden die sauren titansaurer Alkalien ausgewaschen, so läuft die abfiltrirte Flüssigkeit klar durch's Filtrum, so lange sie noch alkalisch ist. Ist hingegen das Alkali völlig ausgeführt, so geht das Wasser etwas trübe durch's Filtrum.

Die Titansäure hingegen, die durch's Kochen der Auflösung des titansaurer Kali's in Chlorwasserstoffsäure erhalten worden, geht beim Ausfüßen sehr leicht durch's Filtrum. Es giebt wohl keinen Körper, der die Eigenschaft hat, so die Poren des dicksten Papiers zu durchdringen, wie die Titansäure. Enthält hingegen das Waschwasser eine Säure, ein Alkali, oder ein Salz, so kann man so ziemlich das Milchichtwerden verhindern, vorzüglich wenn man es heiß anwendet.

Das Fossil, welches den Namen Rutil oder Titanschörl erhalten hat, ist native Titansäure mit einer geringen Quantität titansaurer Manganoxydul und Eisenoxydul

verbunden; und in den titanhaltigen Eisenerzen scheint Titan als titansaures Eisenoxydul enthalten zu sein.

Man hat von Zeit zu Zeit, bei Mineralanalysen, die Titansäure mit der Zirkonerde verwechselt, mit welcher sie viel gemein hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äußeren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell emallblaue Farbe. Obgleich es daher, wenn diese Körper für sich vorkommen, nicht schwer auszumachen ist, mit welchem man es zu thun hat, so ist es doch, wenn sie zusammen vorkommen (wie z. B. in der nativen titansauren Zirkonerde) unmöglich, sie auf eine solche Weise von einander zu scheiden, daß ihre relativen Mengen genau bestimmt werden können. Sie sind nämlich beide gleich auflöslich in kohlsaurem Alkali. Die Auflösungen der Zirkonerde werden von schwefelsaurem Kali gefällt, aber nicht die der Titansäure, besonders wenn sie einen Ueberschuß an Säure haben; aber aus ihren vermengten Auflösungen fällt schwefelsaures Kali titansaure Zirkonerde. Schwefelsaure Zirkonerde wird nicht durch Kochen gefällt, aber schwefelsaure Titansäure wird gefällt, wenn sie hinreichend verdünnt ist; aus ihren vermengten Auflösungen wird dagegen durch Kochen wenig oder nichts gefällt. Die Auflösungen der Zirkonerde werden nicht durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen, dasselbe fällt aber die Titansäure mit brauner Farbe. Aus ihrer gemengten Auflösung wird nichts gefällt und das Zirkonerdesalz löst schon gefälltes Cyaneisentitan mit brauner Farbe auf. Wird die Flüssigkeit gekocht, so entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure und beide werden niedergeschlagen. Galläpfelinfusion schlägt beide nieder. Es ist daher zu wünschen, daß eine Methode zu ihrer quantitativen Trennung gefunden werde.

Die Zusammensetzung der Titansäure ist sehr schwer auszumitteln gewesen, und sie war lange unbekannt; sie ist aber kürzlich von Rose bestimmt worden. Er fand nämlich, daß sie 33,93 Procent Sauerstoff enthält, und daß ihre Sättigungscapacität die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts oder 16,975 beträgt. Sie scheint indessen, so wie die Kieselsäure, in mehreren Verhältnissen mit den Basen verbunden werden zu können, wo die Verschiedenheit zwischen den sauren, neutralen und basischen Salzen, wegen der schwachen Verwandtschaft der Säure zu den Basen, wenig merkbar ist. Die titansauren Salze sind bis jetzt nicht studirt worden.

#### Schwefeltitan.

Es wurde von Rose entdeckt, welcher diese Verbindung erhielt, als er, in einer weißglühenden Röhre von Porzellan, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Titansäure leitete. Die Schwefelung erfordert eine starke und anhaltende Hitze. (Siehe S. 125. Schwefeltantal.) Man erhält das Schwefelmetall in grünen dichten Klumpen, die vom geringsten Reiben einen dunkelgelben, metallischglänzenden Strich annehmen, und welche, durch die feine Vertheilung der Substanz, sich, so wie Pulver von Talkerde, über die Haut zum metallglänzenden Ueberzuge einreiben lassen. In der Luft erhitzt, läßt es sich sehr leicht rösten und bildet Titansäure. In Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Chlorwasserstoffsäure entwickelt Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt den Schwefel und hinterläßt den größten Theil der Titansäure, wenn es mit dem Schwefelmetall gekocht wird; in der Kälte erhält man einen großen Theil der Säure aufgelöst. Es wird von kaustischem Kali zersetzt; es bildet sich saures titansaures Kali, das unauflöslich bleibt, wogegen Schwefelkalium in der Flüssigkeit enthalten ist. Es wird nicht von wasserstoffgeschwefelten alkalischen Schwefelmetallen aufgenommen; und es kann weder auf dem nassen Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas, noch auf dem trockenen Wege durch Schmelzen der Titansäure mit Schwefel und Alkali gebildet werden, obgleich man das

letztere angegeben hat. Die Auflösung des letzteren in Wasser erhält zwar eine grünliche Farbe und enthält Eisen, wenn das Oxyd eine Beimischung davon enthielt; aber Säuren schlagen kein Titan daraus nieder. Schwefeltitan ist, seiner Zusammensetzung nach, der Titansäure proportional, und es enthält, nach Rose, 50,69 Procent Schwefel.

Phosphortitan erhält man, nach Chenevix, wenn phosphorsaures Titan mit Kohlenpulver in einem Tiegel bei strenger Hitze geschmolzen wird. Die Verbindung ist metallisch, weiß, spröde und körnig im Bruch.

#### Chlortitan.

Man erhält es, wenn metallisches Titan in Chlorgas erhitzt wird. Die Verbindung geht erst beim anfangenden Glühen vor sich. Das Chlortitan destillirt in den kälteren Theil des Apparates in Gestalt einer schweren, durchsichtigen und farblosen Flüssigkeit, welche stark an der Luft raucht und nach Chlor riecht. George hat zuerst diese Verbindung hervorgebracht, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung deshalb sehr merkwürdig ist, daß sie doppelt so viel Chlor enthält, als erforderlich sein würde, um den Wasserstoff aufzunehmen, welcher bei Oxydation des Titans, auf Kosten des Wassers, frei wird. Kommt sie deshalb mit einer geringen Menge Wassers in Berührung, so entwickelt sich Chlorgas mit einer Explosion ähnlichen Heftigkeit, und die Masse verwandelt sich in Krystalle von Chlortitan mit Krystallwasser, deren Zusammensetzung so beschaffen ist, daß wenn sie mit noch mehr Wasser versetzt werden, Chlorwasserstoffsäure und Titansäure gebildet werden, und wenn die Auflösung abgedampft wird, so entweicht erstere mit Hinterlassung der letzteren.

Jodtitan ist noch nicht bekannt.

#### Fluortitan.

Es wird gebildet, wenn man Titansäure in Fluorwasserstoffsäure auflöst, welches leicht und mit Entwik-

kelung von Wärme geschieht, selbst wenn die Titansäure zuvor geglüht war. Metallisches Titan wird nicht von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, aber wohl von einem Gemenge derselben mit Salpetersäure, und auch darin lösen sich die Titankrystalle aus den Eisenschlacken nur beim Erwärmen auf. Fluortitan bildet nach dem Abdampfen in gelinder Wärme eine tyrupdicke Masse, in welcher sich Krystalle bilden. Diese sind Fluortitan und werden von Wasser in Titanfluorwasserstoffsäure, welche sich auflöst, und in eine unauflöslche Verbindung von Titansäure mit Fluortitan zersetzt. Fluortitan wird nicht im Glühen zersetzt, wenn es zuvor von Wasser befreit war. Die Titanfluorwasserstoffsäure giebt mit den Salzbasen eigene Doppelsalze, welche im wasserfreien Zustande nicht durch Glühhitze zersetzt werden. Sie sind so zusammengesetzt, daß sich darin Fluortitan mit einem Fluormetall verbindet, welches halb so viel Fluor als das Fluortitan enthält.

Das Titan verbindet sich nur mit wenigen Metallen. Die Legirungen sind noch nicht untersucht.

Man benutzt die Titansäure, um dem Porzellan an der Oberfläche eine gelbe oder braune Farbe zu geben.

#### 10. Osmium.

Dieses Metall wurde 1803 von Tennant entdeckt. Es kommt im Platinsand vor, theils als ein Bestandtheil der Platinkörner, theils in einigen kleinen Körnern, die sich dem Ansehen nach von diesen wenig unterscheiden, aber die Wollaston an ihren größerem Glanz, ihrer völligen Ungeschmeidigkeit und größerem eigenthümlichen Gewicht, welches bis zu 19,5 geht, da dasjenige der Platinkörner selten über 17,7 reicht, entdeckt hat. Diese Körner bestehen aus einer Verbindung von Iridium mit Osmium. Durch zwei Methoden kann man das Osmium daraus erhalten: a) Man mischt entweder die erwähnten Körner, oder den in Königswasser unauflöslchen Theil des Platinerzes, mit Salpeter, und destillirt das Gemenge



in einer gläsernen Retorte. Wenn die Retorte anfängt zu glühen, destillirt Osmiumoxyd als eine öhlähnliche Flüssigkeit über, die, erkaltet, fest wird, halb durchsichtig und farblos ist, und einen starken, unangenehmen Geruch hat, welcher zum Namen des Metalls, von ὀσμή, Geruch, die Veranlassung gegeben. Das erhaltene Oxyd wird in Wasser aufgelöst, mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure versetzt, und das Metall daraus mit Quecksilber niederschlagen. Das erhaltene Quecksilberamalgame wird durch dünnes Leder geprefst, und der Rückstand in einer kleinen gläsernen Retorte abdestillirt. *b)* Nachdem man das osmiumhaltige Iridium mit kaustischem Kali geglüht hat, übergießt man die Masse zur Auflösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure. Die Auflösung wird filtrirt und in einer Retorte mit Vorlage, welche eiskalt gehalten werden muß, fast ganz, bis die Masse trocken wird, abdestillirt. Das Osmiumoxyd destillirt mit dem Wasser über, und man erhält eine farblose Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, woraus das Metall mit Quecksilber gefällt werden kann. Laugier hat ohnedieß gezeigt, daß, wenn man, bei der Auflösung von Platinsand in Königswasser, das Uebergehende in einem Destillationsgefäße aufammelt und das erhaltene Destillat mit Kalkmilch sättigt, man durch eine neue Destillation eine nicht unbedeutende Menge Osmiumoxyd erhalten kann.

Das Osmium bildet, in metallischer Form, eine dunkelgraue oder bläuliche, pulverförmige Masse, die beim Ausschluss der Luft die strengste Hitze aushält, ohne zu schmelzen oder verflüchtigt zu werden. Das spezifische Gewicht dieses Metalls ist noch nicht bestimmt.

#### Osmiumoxyd.

Ob das Osmium mehr als ein Oxyd hat, ist unbekannt. Wenn die destillirte Flüssigkeit, die Osmiumoxyd enthält, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, und man Zink zusetzt, so wird die Flüssigkeit zuerst blau, ganz so wie es mit Molybdän, Wolfram und Titan geschieht; darauf wird das Osmium ausgefällt, und die Flüssigkeit

verliert sowohl den Geruch als die Farbe. Man würde daraus auf eine niedrigere Oxydationsstufe, die eine blaue Farbe hat, schließen können. Das schwarze Pulver, welches mit Zink niedergeschlagen wird, ist, nach Vauquelin's Versuchen, nicht reines Metall. Destillirt man es, so erhält man zuerst Osmiumoxyd, und darauf ein blaues Sublimat, welches im zurückfallenden Lichte grün erscheint und endlich bleibt  $\frac{1}{4}$  vom Gewichte des Niederschlags in der Retorte zurück. Es ist nun ein schwarzes Pulver, welches mit dem Polirstahl einen kupferrothen Strich giebt, wie Guatemala Indigo, und welches von einer höheren Temperatur beim Ausschließen der Luft nicht mehr verändert wird und Osmium zu sein scheint. Was das blaue Sublimat sei, hat man noch nicht untersucht.

Osmium, welches einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen ist, wird nicht mehr aufgelöst, weder von der Salpetersäure, noch vom Königswasser; aber das so eben gefällte Metall löst sich etwas darin auf, obgleich nur sehr langsam. Wenn Osmium dagegen, bei einer höheren Temperatur, der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt es sich und verfliegt mit einem eigenthümlichen, sehr unangenehmen Geruch. Destillirt man es mit Salpeter, so wie ich es vorher angeführt habe, so erhält man das Oxyd in der Vorlage und im Halse der Retorte, die so kalt, wie es nur möglich ist, gehalten werden müssen. Es ist weiß, glänzend, krystallinisch, durchsichtig und sehr flüchtig; die Dämpfe desselben reizen die Augen, die Nase und den Schlund sehr stark, und sind sehr erstickend. Es hat einen, dem des Chlorschwefels nicht unähnlichen Geruch. Es ist leicht schmelzbar, wie Wachs, und verpufft auf glühenden Kohlen. Es wird leicht und in großer Menge in Wasser aufgelöst; die Auflösung ist farblos und kann überdestillirt werden. Sie hat einen süßlichen, und wenn sie concentrirt war, einen ätzenden und brennenden Geschmack, und den Geruch des Oxyds, röthet nicht  $\text{M}_3$  Lackmustinctur, und macht, wenn sie concentrirt ist, einen schwarzen Fleck auf der Haut, der nicht abgewaschen werden kann. Von Galläpfeltinctur erhält

wie zuerst eine Purpurfarbe, und färbt sich darauf blau, und das Osmiumoxyd ist so sehr gegen dieses Reagens empfindlich, daß eine Flüssigkeit, die so wenig Oxyd enthält, daß sie keinen Geruch hat, davon blau gefärbt wird. Säuren zerstören nicht diese blaue Farbe. Mischt man die wässrige Auflösung von Osmiumoxyd mit Alkohol, so wird es, wenigstens zu einem gewissen Grade, davon reducirt und in schwarzen Flocken niedergeschlagen. Aether bewirkt diese Veränderung noch früher. Alle Metalle, außer Gold, Platin, Rhodium und Iridium, schlagen Osmium metallisch aus dieser Auflösung nieder. Der Niederschlag kann nicht reines Osmiummetall sein, weil eine Säure zur Auflösung des neugebildeten Metalloxyds fehlt; sondern sie ist eine Verbindung vom Metalloxyd mit vielleicht einer niedrigeren Oxydationsstufe von Osmium, und wird deswegen von Salpetersäure aufgelöst, welches mit dem reinen Metall nicht geschieht.

Das Osmiumoxyd verbindet sich nicht mit Säuren. Dagegen verbindet sich dieses Oxyd mit Salzbasen, besonders mit den kaustischen, feuerfesten Alkalien, wodurch es seinen Geruch und seine Flüchtigkeit verliert, und selbst in der Glühhitze zurückgehalten wird. Osmiumsaueres Alkali ist gelb von Farbe.

#### Chlorosmium.

Wird Chlorgas über Osmium geleitet, so condensirt sich das Gas, und man erhält eine Flüssigkeit, die erst grün und dann gelbroth ist. In der Luft giebt diese Flüssigkeit einen dicken, weißen und erstickenden Rauch. In verschlossenen Gefäßen kann sie überdestillirt werden. Sie wird in Wasser leicht aufgelöst. — Osmium verbindet sich dagegen nicht mit dem Jod, welches davon unverändert abdestillirt wird.

Ob das Osmium mit Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff oder Wasserstoff verbunden werden kann, ist unbekannt. Es verbindet sich mit den Metallen, obgleich die Verbindungen bisher nicht untersucht worden sind; man weiß, daß ihre metallische Eigenschaften und Geschmeidigkeit nicht

nicht davon zerstört werden. Man hat es mit Kupfer und Gold zusammengeschmolzen, und hat geschmeidige Legirungen erhalten, die von Königswasser vollkommen aufgelöst werden. Ich habe angeführt, daß es, wenn es mit Quecksilber gefällt wird, sich damit zu einem Amalgam verbindet.

### 11. Gold. (*Aurum*.)

Das Gold wird nur in kleinen Quantitäten angetroffen; aber man hat es in den meisten Ländern gefunden, obgleich es eigentlich in den wärmeren Zonen der Erde am häufigsten vorkommt. Es kommt immer gediegen vor, theils ziemlich rein, theils mit Schwefel- und Arsenikmetallen gemischt. Es begleitet oft Schwefeleisen, und nach Gahn's Erfahrung, giebt es kaum irgend einen Schwefelkies, welcher nicht Spuren von Gold zu erkennen giebt, wenn er mit gehöriger Genauigkeit darauf geprüft wird. In der größten Menge, und mit der geringsten Mühe, erhält man das Gold im südlichen Amerika und bei dem Uralschen Gebirge in Sibirien, wo man es gewöhnlich in größeren und kleineren Körnern antrifft, mit Gries, Sand und Erde gemengt, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Die vornehmsten europäischen Goldgruben findet man in Ungarn:

Man trennt das Gold durch Quecksilber aus seinen Erzen, nachdem die meisten fremden Stoffe durch Waschen und Schlämmen abgeschieden worden sind, preßt das Amalgam durch dünnes Leder, und destillirt das Quecksilber ab, wobei das Gold mit einem Antheil Silber, wovon es oft begleitet wird, zurückbleibt. Man prüft diese Erze folgendermaßen auf Gold: Das Gold wird in Königswasser aufgelöst, die überschüssige Säure abgedampft, und die Auflösung mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt, wodurch das Gold gefällt, und auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen und getrocknet wird. Goldhaltiges Schwefeleisen wird auf die Art geprüft, daß das Schwefeleisen pulverisirt und in rauchender Salpetersäure aufgelöst wird, wobei Gold und

Schwefel unaufgelöst zurückbleiben. Der Schwefel wird in einem Tiegel abgeraucht, und das Gold bleibt zurück. Leichter geschieht vielleicht diese Probe, wenn man das Schwefeleisen röstet, bis der Schwefel weggebrannt ist, und das Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure auflöst, wobei das Gold mit einem Antheil Kieselsäure zurückbleibt; es wird gewaschen, mit Borax vermischt, geschmolzen, das Metall abgeschieden und zuletzt gewogen.

Um aus solchem Golde, welches gewöhnlich im Handel vorkommt, ein völlig reines Gold zu erhalten, löst man das Gold in Königswasser auf, und schlägt die Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul nieder, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure, und schmilzt ihn darauf mit Salpeter und Borax zu einem Klumpen zusammen.

Die Farbe und die äußeren Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es ist in seinem reinen Zustande beinahe eben so weich wie Blei, und ist von allen Metallen das geschmeidigste. Es wird hart, wenn man es zusammenschmiedet, und das legirte Gold erhält Risse, wenn es weiter geschmiedet wird. Es muß daher von Zeit zu Zeit geglüht werden, um zur gehörigen Dünne ausgeschmiedet werden zu können. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Gränze. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fufs langen Drathe ausgezogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als  $\frac{1}{80000}$  Zoll an Dicke haben. Seine Ausdehnung geht bei den Goldgalonen noch weiter. Man überzieht einen Silbercylinder mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Gold, und dieser wird zum feinen Drath ausgezogen, wovon 3 Ellen 1 Gran wiegen, und worin das Gold  $\frac{1}{4}$  vom Volumen des Draths ausmacht. Reaumur überzog 360 Th. Silber mit 1 Th. Gold, und zog dieses zu einem Drath aus, wovon 3 Ellen auf einem Gran gingen. Darauf wurde der Drath zur Breite von  $\frac{1}{4}$  Zoll ausgewalzt, wodurch er zugleich um  $\frac{1}{4}$  verlängert wurde. Das Vergrößerungsglas konnte jedoch nicht den geringsten Flecken von unbedecktem Silber ent-

decken. Das Goldhäutchen machte hier ein 12 Millionentheil eines Zolls aus. Mit diesem äußersten Grade von Dehnbarkeit, verbindet das Gold viele Cohasionskraft, und nach von Sicckingens Versuchen trug ein 2 Fuß langer Golddrath, von einem Durchmesser von  $\frac{3}{10}$  Linien, beinahe  $16\frac{1}{2}$  Pfund, ehe er zerrifs. Das Gold schmilzt schwerer als Silber und Kupfer, und fordert ungefähr  $+705$  Thermometergrade, um in Fluß zu kommen. Es leuchtet dann mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten wieder gelb wird. Es ist wenig flüchtig, und kann in unseren gewöhnlichen Oefen sehr lange in Fluß gehalten werden; ohne an Gewicht zu verlieren; aber wenn es im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdunstet es, und wenn man eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, wird sie von den Dämpfen vergoldet. Läßt man eine größere Masse Gold sich langsam abkühlen; so schießt das zuerst erstarrte in kurzen 4seitigen Pyramiden an. Das Gold zieht sich beim Erkalten mehr als irgend ein anderes Metall zusammen, und würde also nicht zu gegossenen Arbeiten angewandt werden können. Das specifische Gewicht des Goldes liegt, je nachdem es zusammengedrückt worden ist, zwischen 19,4 und 19,65. Die Farbe des Goldes wird blasser, wenn es mit Borax geschmolzen wird; aber durch Schmelzen mit Salpeter oder Kochsalz erhält es wieder seine gelbe Farbe.

#### Goldoxyde.

Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Für sich wird es bei keiner Temperatur in der Luft oxydirt, obgleich es in Verbindung mit anderen oxydirten Körpern oxydirt, und in diesem Zustande sogar verglast werden kann. Man hat angegeben, Gold werde durch eine sehr hohe Temperatur zum purpurfarbigen Oxyd verbrannt, z. B. durch elektrische Schläge, oder indem es dem brennenden Strahl von Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas ausgesetzt würde; dieses ist jedoch größtentheils bloß eine optische Täuschung,

welche daraus entstanden ist, daß das Gold in einer sehr strengen Hitze verflüchtigt wird, und, wenn es sich wieder condensirt, sich in der feinsten mechanischen Vertheilung absetzt, worin es purpurfarbig aussieht. Der Beweis dafür: liegt sowohl in der Unwahrscheinlichkeit der Oxydation, bei einer Temperatur, die das Goldoxyd reducirt, als darin, daß man diesen Purpurstaub erhält, sowohl wenn goldene Dräthe von elektrischen Schlägen im Wasserstoffgas verflüchtigt werden, als wenn das Gold aus einer sehr verdünnten Auflösung von solchen Stoffen niedergeschlagen wird, die es reduciren. Wenn bei dieser Gelegenheit eine Oxydation geschieht, so trifft sie erst beim Erkalten ein, wenn die vertheilte Masse in vielen Punkten mit der Luft in Berührung kommt.

Es ist jedoch nicht ganz unglücklich, daß das Gold eine purpurfarbige Oxydationsstufe haben kann, obgleich es noch nicht bewiesen ist. Bis jetzt kennen wir mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn man Goldchlorür in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergießt, wobei das Salz zersetzt und ein grünes Pulver abgeschieden wird, welches dieses Oxydul ist. Dieses wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten, sondern es fängt bald an sich zu zersetzen, giebt metallisches Gold, welches das Glas überzieht, und welches im Durchsehen grün ist, eben so wie ein, auf die nämliche Weise gesehenes Goldblatt. Das Oxydul wird dabei in Metall und in Goldoxyd zersetzt. Es besteht aus 96,13 Theilen Gold und 3,87 Theilen Sauerstoff, und ist also, nach dem Uranoxydul und dem Quecksilberoxydul, die Salabase, welche den geringsten Sauerstoffgehalt hat.

b) Das Oxyd kann auf verschiedene Art erhalten werden. Die beste ist, nach Pelletier, Goldchlorid in Wasser aufzulösen, kaustische Talkerde in einem sehr geringen Ueberschuß zuzusetzen, und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit

der Talkerde niedergeschlagen, und eine geringe Quantität davon bleibt als goldsaure Talkerde, mit Talkerde verbunden, in der Flüssigkeit. Das niedergeschlagene Oxyd wird mit Wasser wohl gewaschen, so lange dieses durch Beimischung von Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe erhält, wonach die Verbindung mit Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxyds auszieht, aber den größten Theil des letzteren unaufgelöst zurückläßt. Wenn man sich einer verdünnten Salpetersäure bedient, so erhält man ein helles, röthlich-gelbes Oxyd, welches das Hydrat des Oxyds ist, und wenn die Säure concentrirt war, wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und wasserfrei. Man kann statt der Talkerde auch Zinkoxyd anwenden. Will man Goldchlorid mit einem Alkali niederschlagen, so muß man weniger hinzusetzen als zur Sättigung des Chlors nöthig ist. Man erhält dabei nach einigen Stunden, oder, wenn das Gemenge warm gemacht wird, in kurzer Zeit, einen hellgelben Niederschlag, den man einige Zeit für basisches salzsaures Goldoxyd hielt, aber woraus das Chlorgold mit kochendheißem Wasser soll ausgewaschen werden können. Sind die Auflösungen concentrirt, und bedient man sich der Wärme, so erhält man das dunkle, wasserfreie Oxyd. Das mit einem Alkali gefällte Oxyd enthält Alkali, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden muß. Das Hydrat des Goldoxyds muß ohne Beihülfe äußerer Wärme getrocknet werden, und giebt dann eine kastanienbraune, im Bruche glasige Masse. Wird es bei  $+100^{\circ}$  getrocknet, so schrumpft es schnell zusammen, verliert sein Wasser, wird schwarz und etwas reducirt. Im ersteren Fall ist es ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, im letzteren läßt es Gold unaufgelöst zurück. Wird das Goldoxyd lange aufbewahrt, selbst an einem dunkelen Orte, so überzieht es sich allmählich mit einem glänzenden Goldhäutchen, und dieses geschieht sehr bald, wenn man es im Sonnenlicht oder nur in gewöhnlichem Tageslicht stehen läßt. Bis zum angehenden Glühen erhitzt, wird es zersetzt, giebt Sauerstoffgas und läßt metallisches



Gold zurück. Die chemische Natur des Goldoxyds ist lange dunkel geblieben, bis sie neulich durch eine sehr interessante Arbeit von J. Pelletier (dem Jüngeren) ausgemittelt wurde.

Er hat gezeigt, daß das Goldoxyd sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase hat, und daß die Chlorwasserstoffsäure die einzige Säure ist, wovon es aufgelöst werden kann. Die Auflösung des Goldoxyds in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, weit entfernt der Verbindung einer Base mit einer Säure ähnlich zu sein, gleicht vielmehr der Auflösung der Metallsäuren in diesen Säuren; es wird von Wasser aus dieser Auflösung wieder ausgefällt. Dagegen hat das Oxyd des Goldes in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu eigenen, beinahe farblosen Salzen zu verbinden, woraus es nicht von Wasser abgeschieden, aber von allen Säuren, außer der Chlorwasserstoffsäure, niedergeschlagen wird. Pelletier hat gezeigt, daß die alkalische Goldauflösung, die man erhält, wenn ein Ueberschuß von Alkali einer Auflösung von Goldchlorid zugesetzt wird, kein basisches Doppelsalz ist, sondern daß die Verbindung auch ohne die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure erhalten werden kann. Er behandelte das wohlausgewaschene Goldoxyd, welches man erhält, wenn das Goldsalz mit überschüssiger Talkerde niedergeschlagen wird, mit kaustischem Kali, welches Goldoxyd auflöste und eine farblose Verbindung gab, die während der Abdampfung Goldoxyd absetzte, die von Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe erhielt, weil sich Goldchlorid bildete, und aus der sich Goldoxydhydrat niederschlug, wenn Salpetersäure zugesetzt wurde. Pelletier fand weiter, daß, wenn eine Auflösung von Chlorkalium oder Natrium mit Goldoxyd gekocht wird, sie eine gelbe Farbe annimmt, die Eigenschaft erhält, alkalisch zu reagiren, und Goldchlorid nebst goldsaures Alkali enthält. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, so daß sie farblos wird, und wenn man Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so erhält sie wieder eine gelbe Farbe durch die Zersetzung des goldsauren Salzes. Die

alkalischen Erden bringen ähnliche Erscheinungen wie die Alkalien hervor. Wenn eine Goldauflösung mit Baryt übersättigt wird, so erhält man einen Niederschlag, welcher saure, goldsaure Baryterde ist, und die farblose Flüssigkeit enthält neben Chlorbaryum zugleich goldsaure Baryterde. Dampft man diese ab, so wird die Erde in eine kohlen saure Verbindung verwandelt, und schlägt sich mit dem Goldoxyd als ein violettes Pulver nieder. Von diesen goldsauren Salzen kennt man jedoch bis jetzt wenig mehr, als daß sie existiren. Die einzige dieser Verbindungen, die man etwas näher studirt hat, ist goldsaures Ammoniak, gewöhnlich unter dem Namen Knallgold, *aurum fulminans*, bekannt. Man erhält es, wenn eine Auflösung von Goldchlorid mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak gefällt und damit digerirt wird. Man nimmt es auf's Filtrum, und wäscht es mit siedendheißem Wasser so lange aus, bis das Durchgehende die Silberauflösung nicht mehr trübt; dann wird es auf Papier an einem warmen Orte, wo die Wärme den Siedpunkt des Wassers nicht erreichen kann, getrocknet. Es giebt zwei Arten von Knallgold. Die eine ist dunkelgelb, und wird gebildet, wenn die Goldauflösung mit einer geringeren Quantität Ammoniak gefällt wird; es ist eigentlich eine Verbindung von goldsaurem Ammoniak und einer Quantität Goldchlorid, und es giebt, wenn es mit 10- bis 12mal so viel Kieselmehl gemischt und in einer gläsernen Retorte destillirt wird, Chlorwasserstoffsäure und Stickstoffgas. Das Gold bleibt als Metall mit der Kieselsäure zurück, die davon ein rothbraunes Ansehen erhält. Dieses Knallgold erfordert eine höhere Temperatur zum Detonniren, und der Knall ist nicht sehr stark. Das Knallgold hingegen, welches durch Kochen mit ammoniakhaltigem, oder am besten mit einem mit Kali gemengten Wasser völlig ausgewaschen worden ist, hat eine gelbbraune, zum Purpur sich hinziehende Farbe, und verpufft nach dem Trocknen äußerst leicht mit einem starken Knall und einer schwachen Flamme. Es verpufft sowohl wenn es etwas über den Kochpunkt des Wassers

erhitzt wird, als durch einen starken Hammerschlag; und wenn die Quantität davon groß ist, so schlägt es durch die Metallplatte, worauf es liegt. In einem so starken Gefäße erhitzt, daß dieses nicht zerschlagen werden kann, brennt es langsam, ohne Knall, ab; dieses geschieht auch, wenn es mit irgend einem Pulver in großer Menge gemischt und darauf erhitzt wird. Bei der Bereitung dieses Knallgoldes muß man sehr vorsichtig sein, und man muß nichts davon verwahren, wenn es nicht unter Wasser geschieht, obgleich auch dieses nicht sicher ist. Seine Zusammensetzung ist nicht bestimmt. Wenn man es in verschlossenen Gefäßen hatte verbrennen lassen, fand man ein wenig Ammoniak unter den Producten, die aus Wasser und Stickstoffgas bestehen. Scheele zersetzte Knallgold, mit schwefelsaurem Kali vermischt, in einer Retorte, an deren Mündung er eine nasse Blase gebunden hatte. Er erhielt etwas Salmiak, ungefähr den dreißigsten Theil des Knallgoldes, Wasser, Ammoniak und Stickgas. Dieser Umstand zeigt, daß das Knallgold eine größere Quantität Ammoniak enthalten würde, als zur Zersetzung des Goldoxyds nöthig ist; aber es ist zu vermuthen, daß Scheele sich der zuerst angeführten Art von Knallgold bediente. Proust fand, daß 100 Theile Knallgold, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, 73 Theile Gold geben. Es ist am wahrscheinlichsten, daß das reine Knallgold so zusammengesetzt ist, daß sich das Ammoniak und das Goldoxyd einander gerade zersetzen; und wenn es zugleich so viel Wasser enthält, daß der Sauerstoff desselben dem des Goldoxyds gleich ist, so enthält es  $74\frac{1}{2}$  Procent Gold. Und es ist auch wahrscheinlich, daß die darin gefundene Chlorwasserstoffsäure, welche bei der Zersetzung des Knallgoldes mit einem Hammerschlage den Geruch von Chlor verbreitet, gänzlich von einer unvollständigen Aussüßung herrührt. Das Gold kann aus dem Knallgolde wieder reducirt werden, wenn man es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, in die man nachher Eisen, Zink oder Quecksilber hineinlegt, die das Gold reduciren. Dasselbe geschieht auch, wenn kleine Quantitäten

von Knallgold nach einander in geschmolzenen Schwefel eingetragen werden, oder wenn es mit einer großen Menge Borax gerieben, und darauf geschmolzen wird. Die Verwandtschaft des Goldoxyds zum Ammoniak ist so stark, daß sie dieses Alkali allen Säuren entreißt. Wird Goldoxyd z. B. mit schwefelsaurem Ammoniak digerirt, so bildet sich Knallgold, und die Flüssigkeit wird sauer.

Das Goldoxyd verbindet sich im Schmelzen mit verschiedenen Glasflüssen, die davon eine rubinrothe Farbe annehmen. Hierzu bedient man sich besonders einer Verbindung von Zinnoxid mit Gold in einem noch unbestimmten Verhältniß, die Goldpurpur, *purpura mineralis* oder *purpura Cassii*, genannt wird. Man erhält diese Verbindung am schönsten auf folgende Weise: Man löst Gold in einer Mischung von Salmiak und Salpetersäure auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab, und löst das Salz wieder in Wasser auf. Man nimmt dann eine Auflösung von reinem Malacca-Zinn, die aus 4 Theilen Scheidewasser und 1 Th. Chlorwasserstoffsäure, welche mit halb so viel Alkohol verdünnt worden ist, gemacht wird; man legt nur wenig Zinn auf einmal in die saure Flüssigkeit, und diese wird während der Auflösung so kalt als möglich gehalten. Nachdem das Zinn aufgelöst ist, wird die Auflösung mit 80mal so viel Wasser verdünnt; und da die Farbe des Niederschlags eigentlich von der Verdünnung abhängt, so muß man diese mit Sorgfalt zu bestimmen suchen. Man gießt deswegen ein wenig von der Zinnauflösung in 4 Gläser, und verdünnt sie in diesen mit mehr Wasser in einem gewissen Verhältniß; dann taucht man eine gläserne Röhre in die Goldauflösung, und versucht hierauf, welches Glas die schönste Farbe giebt, wenn die Röhre hineingesenkt wird. Man verdünnt alsdann die ganze Auflösung nach dem Verhältniß, wie sie in diesem Glase sich findet, und tröpfelt darauf die Goldauflösung hinein. Es bildet sich dabei eine schöne purpurrothe, anfangs durchsichtige Flüssigkeit, woraus der Purpur nachher allmählich gefällt wird und die Flüssigkeit farblos zurückläßt. Sie wird filtrirt und

der Purpur gewaschen. Wenn man, statt diese Verfahrungsregeln zu beobachten, die beiden Auflösungen concentrirtem Zustande mischt, so erhält man einen braunen Niederschlag, der eine metallische Legirung von Gold und Zinn ist, welche mit dem Polirstahl einen gelben Metallstrich giebt, und die in einem Tiegel schwachgelblichen Regulus schmilzt. Durch Auflösen die mit Wasser weniger verdünnt sind, erhält man eine Art von Purpur, aber seine Farbe ist sehr dunkel und wird schwarz, nachdem die Masse getrocknet ist. Der Goldpurpur wird vorzüglich zur Emalirung und zum Rubinfluß angewandt; diese bestehen aus einem purpur, den man mit Krystallglas zusammengeschmolzen hat. Es geschieht bisweilen, daß die Farbe im Tiegel verschwindet, aber sie kommt wieder, wenn das Glasstück in der rauchigen Flamme eines vegetabilischen Stoffes gehalten wird. Die Anwesenheit des Zinns trägt hier eigentlich nicht zur Farbe des Flusses bei, sie wird auch erhalten, wenn Goldchlorid mit salzsaurem Quecksilberoxydul gefällt wird, und man sich auf gleiche Weise dieses Niederschlages bedient. Man erhält den Purpur sogar von gepulvertem Blattgolde. Es ist noch nicht ausgemacht, in welchem Zustande das Gold im Purpur befindet. Mehrere Chemiker haben es als metallisch, nur mit dem Zinnoxid gemengt, wenn jedoch ein, mit irgend einem Pulver gemengtes Goldsalz reducirt wird, so giebt das Gemenge ein ziegelrothes Pulver, welches kein metallisches Gold, aber welches doch nicht die klare, durchsichtige Farbe des Purpurs hat; und wenn der Purpur in einer Retorte geglüht wird, nimmt er dieselbe ziegelrothe Farbe an, zum Beweis, daß das Gold beim Glühen die metallische Form wieder angenommen hat. Er giebt dem  $7\frac{1}{2}$  Procent Wasser ab, ohne eine Spur von Wasserstoffgas. Der Goldpurpur muß also eine Zusammenfassung von Zinnoxidul und Gold in einer eigenen Oxydstufe sein, die niedriger als das Oxyd, aber höher als das Oxydul ist (welches letztere eine grüne Farbe hat) und sie müssen in dem Verhältniß verbunden sein.

das Zinnoxidul beim Glühen die ganze Quantität Sauerstoff, welche das Goldoxyd abgiebt, aufnehmen kann. Der Goldpurpur ist zugleich ein Hydrat, denn er behält bei  $+100^{\circ}$ , und einige Grade darüber, sein Wasser unverändert. Er enthält außerdem eine Quantität mechanisch eingemischtes Zinnoxid, welches auf Kosten der, im Verdünnungswasser befindlichen, atmosphärischen Luft gebildet, und vom Wasser aus der Auflösung gefällt worden ist. Dafs der Goldpurpur weder metallisches Gold, noch Goldoxyd enthält, findet man daraus, dafs er in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, welches das eingemengte Metall unauflöst lassen, oder mit dem Goldoxyd Knallgold bilden würde. Die Ammoniakauflösung ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sich bei freiwilliger Verdunstung des Ammoniaks als eine Gallerte niederschlägt. Das Gold wird vom Königswasser aus dem geglüheten Goldpurpur ausgezogen, und das Zinnoxid bleibt unauflöst zurück. Der feuchte Goldpurpur wird im Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Zinnoxid auflöst und Gold zurückläfst. Der geglühte Purpur wird nicht davon angegriffen, weil das Zinnoxid nach dem Glühen in Säuren unauflöslich ist. Ich habe den Goldpurpur aus 64 Th. Zinnoxid, 28,35 Th. Gold und 7,65 Th. Wasser zusammengesetzt gefunden. Wäre das Gold darin zum Oxyd oxydirt gewesen, so hätte das Zinnoxidul gerade die ganze Menge des im Goldoxyd enthaltenen Sauerstoffs nöthig gehabt, um im Maximum oxydirt zu werden. Jedoch scheint die Bereitungsart des Goldpurpurs zu erkennen zu geben, dafs das Gold darin weniger oxydirt, als im Oxyd sein mufs. Andere haben seine Zusammensetzung anders gefunden; Proust giebt 76 Th. Zinnoxid und 24 Th. metallisches Gold als darin enthalten an, und Oberkampf fand im dunkleren Goldpurpur 60,18 Th. Zinnoxid und 39,82 Th. Gold, und in dem helleren 20,58 Th. Zinnoxid auf 79,42 Th. Gold, welche Verschiedenheiten sichtbarlich davon herrühren, dafs die chemische Verbindung, die den Goldpurpur ausmacht, mit Zinnoxid gemengt ist.

Die Schwierigkeit, das Goldoxyd im isolirten Zu-

stande zu erhalten, ohne daß zugleich ein Theil das reducirt wird, war die Ursache, daß die Chemiker die Zusammensetzung desselben verschieden angegeben haben. Ich habe gefunden, daß es 10,77 Procent Sauerstoff enthält, und daß das Gold darin 3mal so viel Sauerstoff als im Oxydul aufnimmt. Die genaue Analyse des Goldoxyds ist sonst eine sehr schwere Aufgabe. Der Sauerstoffgehalt ist durch die Quantität Quecksilber und Phosphor, die zur Reduction einer gewissen Menge Gold nöthig sind, bestimmt worden.

Ehe ich die Oxyde des Goldes verlasse, werde ich noch etwas von der wahrscheinlichen Existenz eines purpurrothen Goldoxyds zwischen dem Oxyd und dem Oxydul anführen, welches sowohl im Goldpurpur gebildet wird, als auch wenn Goldsalze mit animalischen oder vegetabilischen Stoffen behandelt werden. Wenn eine Goldauflösung die Haut, Haare, Nägel oder ähnliche Theile trifft, so werden diese mit einer intensiven Purpurfarbe davon gefärbt, die nicht metallisches Gold ist, denn sie ist auf dem durchsichtigen Häutchen durchsichtig; dasselbe geschieht, wenn eine Goldauflösung durch Papier geseiht wird. Dieses wird davon hell purpurroth; und wenn es, angefeuchtet, der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, so reducirt sich das Gold und wird metallisch. Wenn man eine Goldauflösung mit verschiedenen Pflanzenfarben mischt, so werden sie davon niedergeschlagen; der Niederschlag enthält das purpurfarbige Oxyd, und kann von Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden. Oberkampf fand, daß wenn man durch eine Auflösung von Goldchlorid Wasserstoffgas lange leitet, sich die Farbe derselben von Gelb zu schön Purpurroth, ohne Niederschlag, verändert. Wird die rothe Auflösung erhitzt, so setzt sich metallisches Gold daraus ab, und sie wird gelb. Da der Niederschlag des Goldpurpurs deutlich zeigt, daß das Gold sich nicht als Oxyd darin befinden kann, so muß es bis zu einem gewissen Grade reducirt sein; und da es weder darin, noch in anderen purpurfarbigen Niederschlägen von Säuren an-

griffen wird, so scheint es wahrscheinlich zu sein, daß dieses purpurfarbige Oxyd keine Salzbase ist. Kann es eine niedrigere Oxydationsstufe als das Oxyd sein, würde es nicht möglich sein, daß dieser Purpur eine Oxydationsstufe zwischen dem Oxydul und dem Oxyd sei, das Gold den ganz ungewöhnlichen Sprung bis zur seifachen Quantität Sauerstoff im Oxyd gegen die sich Oxydul befindliche macht? — Wir werden weiterhin ähnliche intermediäre Oxyde bei Rhodium und Iridium kennen lernen.

**Schwefelgold.** Gold kann mit Schwefel nicht direct verbunden werden, leitet man aber einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch neutrales Goldchlorid, so wird Schwefelgold mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Die Fällung muß in der Kälte geschehen. Schlägt man eine kochendheiße Auflösung von Gold mit Schwefelwasserstoffgas nieder, so oxydirt sich ein großer Theil des Schwefels zu Schwefelsäure, und man erhält Schwefelgold im Minimum, von einer dem Oxydul proportionalen Zusammensetzung. Es ist schwarz oder dunkelbraun von Farbe und giebt einen dunkelgelben Strich, wenn es gerieben wird. Schwefelgold, besonders das in der Kälte niedergeschlagene, wird, wenn man es mit einem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalz eines Alkali-metalles übergießt, aufgelöst. Die Auflösung ist rothgelb. Uebergießt man es mit kaustischem Kali, so wird es bloß zum Theil aufgelöst; ein anderer Theil giebt seinen Schwefel dem Kali ab, welches dadurch die Eigenschaft erhält, den unzersetzten Theil aufzulösen. Da die Auflösung anderer Schwefelmetalle in Alkali davon abhängt, daß das Metall oxydirt und mit einem Theil des Kali's sich verbindet, während daß ein anderer Theil des Kali's zu Kalium reducirt wird und sich mit dem Schwefel verbindet, so oxydirt sich hier ein Theil des Schwefels im Schwefelgolde zu unterschweflichter Säure, indem ein anderer Theil des Schwefels sich mit dem Kalium zu Schwefelkalium verbindet und unzersetztes Schwefelgold auflöst. Mischt man Gold als feines Pulver mit einem wasserstoffgeschwe-



felten Schwefelsalz, so wird es nicht aufgelöst; aber setzt man Schwefel zu, so löst sich das Gold und der Schwefel unter fortgesetzter Digestion langsam auf. Im Schmelzen wird Gold von Schwefelkalium aufgelöst. Das Schwefelgold wird durch Destillation leicht zersetzt, und der Schwefel verfliegt, ohne daß man nöthig hat, ihn zu oxydiren. Es bestehet; nach Oberkampfs Analyse, aus 80,39 Th. Gold und 19,61 Th. Schwefel, oder 100 Th. Gold nehmen 24,39 Th. Schwefel auf, welche Zusammensetzung mit einer geringen Abweichung dem Oxyd proportional ist. Das im Minimum geschwefelte Gold enthält 8 Th. Schwefel auf 100 Th. Gold.

Phosphorgold. Gold verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung schmilzt leichter als das Gold allein, und hat eine blasse, beinahe weiße Farbe. Es wird durch Glühen in offenen Gefäßen zersetzt, wobei der Phosphor verbrennt. Leitet man durch eine Goldauflösung Phosphorwasserstoffgas, so wird, nach Oberkampfs Versuchen, erst metallisches Gold niedergeschlagen; nachher aber, wenn das Salz zersetzt ist und mehr Gas hinzu kömmt, verbindet es sich mit dem Golde zu einer schwarzen, homogenen, gar nicht metallischen, bei der gewöhnlichen Temperatur unveränderlichen Masse, die, auf Kohle geworfen, mit der gewöhnlichen Verbrennungs-Erscheinung des Phosphors brennt und metallisches Gold zurückläßt. In eine Goldauflösung gelegt, wird es zersetzt und schlägt metallisches Gold aus der Auflösung nieder, während daß der Phosphor zur Säure oxydirt wird. Oberkampfs Versuche entscheiden nicht, ob der Wasserstoff bei dieser Operation vom Phosphor abgeschieden wird, oder ob er sich zugleich mit dem Golde verbindet.

Ob Gold sich mit dem Kohlenstoff verbindet, ist noch unbekannt. Black fand, daß Gold, welches eine Zeit lang zwischen Kohlen cementirt wurde, die schöne gelbe Farbe erhält, die man in Venedig den Zechinen giebt, und von dessen Bereitung man dort ein Geheimniß macht. Diese gelbe Farbe ging jedoch nicht weiter als zur Oberfläche. Mit Wasserstoff verbindet sich das

Gold nicht. Ritter behauptete jedoch, daß in der galvanischen Säule, wo Dräthe von Gold als Entlader durch Wasser dienen, auf der positiven Seite ein mit Wasserstoff verbundenes Gold gebildet werde.

## Goldlegirungen.

Die Verbindungen des Goldes mit den Radikalen der Alkalien und Erden sind noch nicht untersucht; Mit Arsenik verbindet sich das Gold leicht; sogar die Dämpfe von Arsenik, die von glühendem Golde getroffen werden, verbinden sich damit und fließen als graue und spröde Metallmasse nieder, die ungefähr  $\frac{1}{11}$  Th. Arsenik enthält.  $\frac{1}{100}$  Th. Arsenik macht das Gold ungeschmeidig, obgleich es nicht seine Farbe verändert \*). Mit Tellur verbunden kommt das Gold in einigen siebenbürgischen Golderzen vor. Mit Antimon schmilzt es leicht zu einer blassen und spröden Legirung zusammen, die durch fortgesetzte Schmelzung in offenem Feuer völlig zerlegt wird und das Gold rein zurückläßt. Gold mit  $\frac{1}{11}$  Platin hat eine blaßgelbe Farbe, dem angelaufenen Silber ähnlich, und ist sehr geschmeidig. Mit einer größeren Menge Platin verliert das Gold gänzlich seine Farbe und Geschmeidigkeit, und wird sehr strengflüssig. Das Gold läßt sich mit Iridium, Rhodium und Osmium zusammenschmelzen, und giebt mit allen geschmeidige Verbindungen, worin das Gold ziemlich seine Farbe behält, wenn die Menge des Goldes überwiegend ist. Gleiche Theile Gold und Palladium geben ein beinahe weißes Gemisch. Auch wenig Palladium macht die Farbe des Goldes heller. Silber und Gold geben eine mit dem Golde gleich geschmeidige Verbindung, von einer blasseren Farbe, als das

---

\*) Nach der eigentlichen Ordnung für die Beschreibung der metallischen Legirungen, sollten nur diejenigen angeführt werden, die mit schon beschriebenen Metallen gebildet werden; aber ich habe geglaubt, daß ich bei der Beschreibung derjenigen Metalle, die am meisten angewandt werden, von dieser Ordnung abweichen mußte, weil der Leser natürlicherweise bei diesen die Legirungen mit den weniger angewandten am liebsten aufsucht.

Gold. 4 Th. Gold mit 1 Th. Silber machte das *Electrum* der Alten aus; man hatte von dieser Mischung die Meinung, daß sie beim Lichte des Feuers glänzender als Silber sei. Eine ähnliche Verbindung kommt als Fossil unter diesem Namen vor. Quecksilber verbindet sich leicht mit Gold zum weißen Amalgam, das, in der Wärme bereitet und dem langsamen Erkalten überlassen, in dertritischen Krystallen oder vierseitigen Prismen anschießt. Das gesättigte Amalgam ist steif und hart, aber es wird wieder weich durch Kneten oder Erwärmung. Es wird durch Destillation zersetzt und läßt das Gold rein zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieses Amalgams bei der Vergoldung von Messing, Kupfer oder Silber. Dieses geschieht auf die Art, daß man die Oberfläche des Metalls vollkommen rein scheuert, es erwärmt und mit Quecksilber überzieht; auf die Weise nämlich, daß man es mit Salpetersäure und ein wenig Quecksilber bestreicht, so daß das Metall überall gleich damit überzogen ist, und das Goldamalgam darauf legt, und das Quecksilber dann über Feuer abraucht. Das Gold bleibt dann als ein dunkelbrauner Ueberzug an der Oberfläche sitzen. Man bestreut es darauf mit einer pulverförmigen Mischung von Salpeter, Salmiak, Eisenvitriol und Grünspahn, entweder allein oder mit geschmolzenem Wachs eingeknetet (diese Mischung wird Glühwachs genannt). Es wird damit erhitzt, bis die Masse zu rauchen anfängt, wovon das Gold eine hellere Farbe erhält und ein wenig vom unterliegenden Metall oxydirt wird, welches man durch Kochen in einer Auflösung von 1 Th. Weinstein und 2 Th. Kochsalz wegnimmt. Die Vergoldung wird endlich mit dem Polirstahl oder Blutstein polirt, wobei das Gold über alle Theile der Metallfläche gleich verbreitet wird. Die Vergoldung auf Kupfer und Messing erhält eine Goldfarbe, aber auf Silber ist sie immer etwas bräunlich. Man hat noch eine andere Art, um das Innere von Schalen und solcher Sachen, die nicht oft gescheuert zu werden brauchen, zu vergolden. Man tränkt Lappen von Leinwand in eine Auflösung von Gold in Salpetersäure und

und Kochsalz ein, trocknet die Lappen und verbrennt sie zu Asche. Ein glattes Stück Korkholz, welches an dem einen Ende ein wenig verkohlt ist, wird befeuchtet, in die Asche eingetaucht, und die Oberfläche des Metalls damit so lange gerieben, bis sie mit Gold völlig bedeckt ist. Man polirt sie dann mit feiner, über ein weiches Stück Korkholz ausgespannter Leinwand. Diese Vergoldung bekommt eine sehr schöne Politur. Gold verbindet sich mit reinem Kupfer zu einer geschmeidigen Legirung. Das zu gewöhnlichen Zierathen verarbeitete Gold, welches 23,6 Procent Kupfer enthält, läuft während des Gebrauchs nicht selten dunkel an und sieht schmutzig aus, welches von der Oxydation des Kupfers herrührt. Wenn man es dann mit etwas kaustischem Ammoniak wäscht, so bekommt es die Goldfarbe wieder. Mit unreinem Kupfer wird es ungeschmeidig, und, nach Hatchett, von schwedischem Münzkupfer spröde wie Glas. Man bedient sich des Kupfers, so wie ich es weiterhin anführen werde, als Zusatz zum gemünzten und verarbeiteten Golde. Gold mit  $\frac{1}{2}$  Wismuth giebt eine spröde, blafs gelbe Verbindung. Es ist nicht mehr als  $\frac{1}{1920}$  Wismuth nöthig, um das Gold spröde zu machen, und wenn Gold und Wismuth nahe bei einander geschmolzen werden, so leidet die Geschmeidigkeit des Goldes davon. Zinn hat eine überaus große Verwandtschaft zum Golde. Ich habe angeführt, daß beide metallisch zusammen niedergeschlagen werden, wenn man concentrirte Auflösungen von Goldchlorid und Zinnchlorür zusammenmischt. Wird dieser Niederschlag geschmolzen, so giebt er eine weiße, ungeschmeidige Legirung. Schmilzt man Goldpurpur mit Salpeter, so wird, der Anwesenheit des Salpeters ungeachtet, das Zinn mit dem Golde reducirt, und man erhält einen weissen Regulus. Ein geringer Zusatz von Zinn zum Golde zerstört nicht seine Geschmeidigkeit, und es behält etwas davon auch mit  $\frac{1}{2}$  Zinn. Blei schmilzt mit Gold leicht zusammen, welches davon ungeschmeidig wird. Mit  $\frac{1}{2}$  Blei hat die Legirung die Farbe des Goldes, aber sie ist spröde wie Glas

Schon  $\frac{1}{1500}$  Blei macht das Gold ungeschmeidig. Die Verbindung kann auf der Kapelle abgetrieben werden, wie ich es beim Silber erwähnen werde. 2 Th. Messing zerstören die Geschmeidigkeit von 52 Th. Gold. Nickel und Gold geben eine spröde, blafs gelbe Legirung. Es ist jedoch unbekannt, ob diese Legirung mit arsenikfreiem Nickel gemacht ist. Gold mit  $\frac{1}{11}$  Kobalt giebt eine mattgelbe, ungeschmeidige Legirung. Sie ist mit  $\frac{1}{11}$  noch ungeschmeidig, aber das Gold läfst sich mit  $\frac{1}{100}$  Kobalt schmieden. Gold verbindet sich mit Eisen zu einer geschmeidigen Masse, die gewalzt und geprägt werden kann. Sie hat eine graue oder weiße Farbe und läfst sich härten, so daß sie zu Schneideinstrumenten angewandt werden kann. Mangan verbindet sich mit dem Golde zu einer blaß gelbgrauen, spröden Metallmasse, die sich in der Luft nicht verändert, und die sowohl durch Glühen in offenen Gefäßen, als durch Cupellirung zersetzt wird.

Die Weichheit des Goldes macht, daß es in reinem Zustande nicht zu Münzen und zur Goldarbeit angewandt werden kann, sondern man versetzt es, um demselben eine größere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer, oder mit einer Mischung von beiden. Diese Einmischungen werden auf folgende Art bestimmt: 1 Pfund Münzgewicht, welches nach dem, was ich beim Silber anführen werde, 16 Loth gewöhnliches Gewicht ausmacht, wird in 24 Karat eingetheilt, und jedes Karat enthält 12 Grän. Wenn verarbeitetes Gold  $\frac{3}{4}$  Silber oder Kupfer enthält, sagt man, daß es 21 Karat Gold hält, u. s. w. Das schwedische Ducatengold hält 23 Karat 5 Grän Gold und 7 Grän Silber, und ein Ducaten wiegt  $72\frac{5}{111}$  Afs, oder etwas mehr als  $\frac{1}{4}$  Loth Victualiengewicht. Ein Ducaten enthält  $70\frac{7}{101}$  Afs Gold. In Schweden darf das Gold nicht von geringerem Gehalte als 18 Karat und 4 Grän, welches Kronengold genannt wird, verarbeitet werden. Das sogenannte Pistolettgold enthält 20 Karat und 4 Grän, beide mit einem Spielraum von 2 Grän; aber in verschiedenen andern Ländern darf Gold von jedem Gehalt verarbeitet werden. Die Güte des verar-

beiteten Goldes wird vom Controllwerk bestimmt, welches dem gut befundenen Golde einen Stempel aufdrückt, und das unterhaltige zerbricht, wovon ich beim Silber ausführlich sprechen werde.

Man hat mehrere Methoden, das verarbeitete Gold zu probiren und zu reinigen. Ich werde sie kurz berühren.

Das Gold wird zuerst auf einem Probirstein mittelst sogenannter Probirnadeln geprüft. Der Probirstein ist eine schwarze, geschliffene Trappart. Die Nadeln sind kleine aus Gold gemachte Streifen von verschiedener Legirung, für jeden halben Karat, wenigstens von 15 bis 23  $\frac{1}{4}$ , und mit 5 verschiedenen Zumischungen, als; mit reinem Silber, mit reinem Kupfer, mit einer Mischung von  $\frac{2}{3}$  Silber und  $\frac{1}{3}$  Kupfer, mit einer Mischung von gleichen Theilen Silber und Kupfer, und mit einer Mischung von  $\frac{1}{3}$  Silber und  $\frac{2}{3}$  Kupfer. Auf dem Probirstein macht man durch Streichen mit dem zu prüfenden Golde einen metallischen Strich, und neben demselben macht man dergleichen Striche mit der Probirnadel, deren Farbe derjenigen der Probe am meisten ähnelt. Die Probe hat dann die nämliche Mischung mit derjenigen Nadel, deren metallische Abfärbung mit der der Probe am besten übereinstimmt. Wenn nun dadurch die Feinheit des Goldes ungefähr bekannt ist, wird es in dünne Platten ausgehämmert und auf einer Kapelle mit  $3\frac{1}{2}$  mal so viel reinem Silber als das reine Gold beträgt, und mit 3 bis 4 mal so viel Blei, als diese Masse wiegt, zusammengesmolzen, und dieses letztere wird hernach auf einer Kapelle in einem Probir-Ofen abgetrieben \*). Das Gold und das Silber bleiben dann zurück, und das Kupfer oxydirt sich zugleich mit dem Blei und wird in die Kapelle eingesogen. Das Gold wird darauf durch eine Operation, die man Quartirung nennt, vom Silber abgeschieden, weil das Gold ungefähr  $\frac{1}{4}$  des Gewichts der Mischung ausmachen muß, wenn sie recht gelingen soll. Das Goldgemenge wird in dünne

---

\*) Von dieser Operation werde ich beim Silber ausführlicher sprechen.

Bleche ausgeschmiedet, welche zusammengerollt und nach dem Zusammenrollen gegläht werden. Sie werden darauf gewogen und in eine sehr verdünnte, von salpetricher Säure freie, reine Salpetersäure eingelegt, die man gelinde erwärmt. Sie löst dann das Silber auf, und das Gold bleibt unauflöst. Nachdem die Säure gesättigt ist, wird eine stärkere, aber auch von Chlorwasserstoffsäure freie Salpetersäure klar aufgegossen, womit sie zuletzt gekocht wird, um alles Silber abzuscheiden. Die Proportion dieses letzteren ist so abgemessen, daß das Gold die Form der Rollen behält, wodurch es dann besser gewaschen und gewogen werden kann, als wenn es zum Pulver zerfällt, da man alsdann sich eines Filtrums bedienen müßte, welches die Sicherheit der Probe vermindern würde. Das Gold wird so lange mit destillirtem Wasser gekocht, als dieses die Eigenschaft bekommt, von einer Kochsalzauflösung getrübt zu werden; es wird darauf vorsichtig herausgenommen und gegläht. Nachdem man bei der Copellirung aus dem erlittenen Verlust der Masse den Kupfergehalt gefunden, und nun das Gewicht des Goldes erhalten hat, wird der Silbergehalt durch das Fehlende bestimmt. Bei dieser Operation muß man berücksichtigen, daß Gold aufgelöst wird, wenn die Säure Chlorwasserstoffsäure oder salpetriche Säure enthält; im letzteren Fall wird zwar das Gold unbedeutend aufgelöst, aber doch hinreichend genug, um bei der Probe ein unrichtiges Resultat zu geben. Dieselbe Operation, Gold von Silber oder Kupfer abzuscheiden, kann auch im Großen gemacht werden, aber sie giebt kein völlig reines Gold, sondern sie geht höchstens zu 23 Karat und 10 Grän. Diese Operation wird Scheiden genannt, woher das Scheidewasser seinen Namen erhalten hat. Die Kosten der Scheidung werden jedoch nicht ersetzt, wenn der Goldgehalt so geringe ist, daß er nicht mehr als höchstens einen Grän ausmacht.

Man hat noch andere Methoden, um Gold im Großen zu reinigen.

a) Cementirung. Dieses geschieht auf die Art,

als ausgeplattetes Gold in einem Tiegel mit einem pulverförmigen Gemenge von 4 Th. Ziegelmehl, 1 Th. stark erbranntem Vitriol und 1 Th. Kochsalz umgeben, und damit 16 oder 18 Stunden geglüht wird. Die Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, die bei dieser Gelegenheit gebildet werden, greifen die mit dem Golde gemengten Metalle an, und das Ziegelmehl hindert die Schmelzung der Masse. War die erste Cementirung nicht hinreichend, das Gold zu reinigen, so wird sie wiederholt, aber man nimmt dann, statt Kochsalz, Salpeter. Man bedient sich auch dieser Operation, um die Oberfläche unterhaltiger Goldarbeiten feiner zu machen; diese wird dann nachher polirt. Diese Cementirung thut in diesem Fall denselben Dienst, wie das Weißsieden des Silbers. Man kann dieses bei der Probe leicht daraus erkennen, daß der Strich auf dem Probirstein 24karatiges Gold anzeigt; denn man hat dann immer Ursache, eine solche Cementirung zu argwöhnen. Schneidet man ein solches cementirtes Goldstück mit einer Scheere entzwei, so ist die durch den Schnitt entblößte Fläche ebenfalls fein, weil das reine Gold von der Oberfläche der Scheere folgt. Man muß also nur zur Hälfte schneiden, das übrige zerbrechen, und die Bruchfläche auf den Probirstein streichen \*).

b) Schmelzung mit Schwefelantimon. Man schmilzt zuerst zwei Theile Schwefelantimon in einem Tiegel, den man mit Borax vorher glasirt hat, welcher in Pulverform auf der naßgemachten inneren Seite des Tiegels gestreut und darauf geschmolzen ist, und legt darin 1 Theil Gold ein, welches nicht unter 16karatig sein darf.

---

\*) Ein solches Beispiel von der Dehnbarkeit des Goldes fiel auf der Münze in Paris vor. Man fand einige in Handel gekommene Louisd'ore ungewöhnlich schwer, und man hatte den Argwohn, daß sie mit Platin verfälscht wären. Man schnitt sie entzwei, aber man konnte nichts anders als Gold sehen; aber als sie abgebrochen oder aufgelöst wurden, fand man, daß sie aus Platin gemacht waren, mit einem Häutchen von Gold überzogen und geprägt.



Der Schwefel verbindet sich dann mit den im Gold befindlichen fremden Metallen, und das Antimon geht mit dem Golde eine Verbindung ein. Die überbleibende Schlacke muß nicht weggenommen werden, denn sie hält noch Gold; man gießt daher das Gold mit dem Antimon aus, und legt die Schlacke mit einer neuen Menge Schwefelantimon wieder in den Tiegel ein, wobei antimonhaltiges Gold erhalten wird, und die dabei verbleibende Schlacke kann noch mit 2 Th. Schwefelantimon umgeschmolzen werden. Die gesammelten Könige von Schwefelantimon, werden noch einmal mit 2 Th. Schwefelantimon umgeschmolzen, und der dabei erhaltene Rest wird durch Schmelzung in offenen Gefäßen zersetzt, bei der das Antimon verdampft, welches man durch gelindes Anblasen mit einem Handblasebalge unterstützt, bis das Gold klar steht, oder es wird auch in einem gemäßigten Tiegel mit 3 mal so viel Salpeter geschmolzen, von dem das Antimon oxydirt wird und das Gold metallisch zurückbleibt. War das zur Reinigung bestimmte Gold weniger als 16 karatig, so muß man in der ersten Schmelzung mit Schwefelantimon Schwefel zusetzen.

c) Schmelzung mit Bleioxyd und Schwefel, worauf man Kohlenpulver zusetzt, wodurch man bleibendes Gold erhält, welches coupellirt wird.

d) Man cementirt in dünnen Blättern ein gewaltes Gold mit Mangansuperoxyd bei der Schmelzlitze des Goldes, wonach die Masse mit dem dreifachen Volumen pulverisirten Glases geschmolzen wird.

Der ökonomische Nutzen des Goldes ist allgemein bekannt. Es wird außerdem, seines hohen Preises wegen, seiner schönen Farbe wegen, zu verschiedenen Gegenständen des Luxus angewandt. Man hat in den letzten Zeiten versucht, verschiedene Goldpräparate in der Medicin gegen syphilitische Krankheiten statt des Quecksilbers anzuwenden, für welches letztere man, wegen seiner schädlichen Wirkungen, die ein langer Gebrauch verursacht, schon lange ein Surrogat zu erhalten gewünscht hat. Dieser Versuch ist von einer allgemeinen

ig weder bestätigt noch widerlegt. Es ist bemerth, daß der Gebrauch des Goldes dabei weniger, als derjenige des Quecksilbers ausfällt, wenn der kleinen Dose, die man vom ersteren giebt,

---

### III. Abtheilung.

Metalle, welche vorzugsweise Salzbasen bilden,  
electropositive Metalle.

#### 1. Platin.

Dieses Metall wird als Sand im Pintofluß in Peru, im südlichen Amerika, gediegen angetroffen. Man findet es auch in den Bergwerken von Santa Fé bei Carthagena. Man hat es nachdem in den Goldgruben Brasiliens und auf San Domingo gefunden, und mit dem Golde am Uralschen Gebirge in Sibirien. In Europa soll man es in sehr geringer Menge, in den Silbergruben in Guadalcanal in Spanien, angetroffen haben \*). Man findet das Platin im Pintofluß nur in platten Körnern, von welchen die größeren nur ein Paar Gran wiegen; bei Santa Fé hingegen kommt es in rundlichen, zuweilen erbsengroßen Körnern vor. v. Humboldt hat aus dem südlichen Amerika ein Platinstück mitgebracht, das etwas größer als ein Taubenei ist und 1088,6 Gran wiegt.

Man erhält das Platin zugleich mit dem Goldsande, und man scheidet das Gold durch Amalgamirung mit Quecksilber davon aus. Man kannte es lange in Amerika, und versuchte es zu Metallarbeiten anzuwenden, ehe es in Europa bekannt wurde. Man hielt es für eine Art von Silber, und nannte es deswegen Platina, welches das Diminutiv von Plata, Silber, ist. Es wurde 1741 vom Engländer Wood nach Europa gebracht, und wurde

---

\*) Abbé Haüy hat mir eine kleine Portion dieses vermeintlich platinhaltigen Erzes zur Untersuchung mitgetheilt, aber ich habe nicht die geringste Spur von Platin darin auffinden können; welches indess von der verschiedenen Vertheilung des Metalls darin herrühren kann. Ich muß jedoch anführen, daß es von derselben Mineralstufe war, die zu der Untersuchung selbst angewandt worden war, durch die man bis zu 10½ Procent vom Gewicht des Erzes Platin darin gefunden hatte.

nachher von einem spanischen Mathematiker, Antonio de Ulloa, näher beschrieben. Es ward zuerst als ein eigenes Metall bestimmt von Scheffer, in den Abhandlungen der schwedischen Academie der Wissenschaften für's Jahr 1752, und einige Jahre darauf vom Engländer Lewis in den Philosophical Transactions.

Der Platinsand ist ein mechanisches Gemenge von mehreren Stoffen; er enthält nämlich: *a*) die eigentlichen Platinkörner, deren specifisches Gewicht bis 17,7 geht, und welche Platin, Iridium, Rhodium, Palladium und Osmium, nebst etwas Kupfer und Blei, enthalten; *b*) die noch schwereren Körner, die Iridium und Osmium enthalten, und deren ich beim Osmium erwähnt habe; *c*) Körner von gediegenem Golde; *d*) Eisenerz, theils Titaneisen und theils Chromeisen; und *e*) kleine Hyazinthen und andere eingemengte Steinkörner. Das Gold ist gewöhnlich durch einen Amalgamationsprozess abgeschieden, ehe das Platin zu uns kommt; das Eisenerz, oder das Titaneisen, wird mit dem Magnet ausgezogen, und das rückständige metallische Pulver wird dann erst mit sehr schwachem Königswasser digerirt, um noch rückständiges Gold auszuziehen, und dann in starkem Königswasser aufgelöst. Man thut am besten, die eine der Säuren allein zuzugießen, z. B. erst die Chlorwasserstoffsäure, und darauf die Salpetersäure in kleinen Portionen zuzusetzen, je nachdem sie zersetzt wird; denn das Erz wird nur langsam aufgelöst und hat Digestionswärme nöthig, wobei ein Theil des Chlors unnützerweise abdampft, wenn die ganze Menge beider Säuren auf einmal zugesetzt wird. Der Platinsand ist in Königswasser nicht vollkommen auflöslich. Er hinterläßt ein schwarzes Pulver, welches mit Königswasser gut ausgekocht und nachher ausgewaschen wird. Wir werden bei Iridium darauf zurückkommen. Ich habe schon oben angeführt, daß eine Portion Osmiumoxyd bei dieser Gelegenheit verloren geht, wenn man nicht die Auflösung in einer Retorte mit Vorlage macht. Man dampft alle überschüssige Säure ab, oder man sättigt sie mit kaustischem Natron, und setzt Cyanquecksilber hinzu. Die Auflösung wird entweder

sogleich, oder erst nach einer Weile dadurch gefällt. Dieser Niederschlag enthält Palladium, wovon ich nachher mehr anführen werde. Er wird abfiltrirt und aufbewahrt. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet man das Platin auf die Art ab, daß man ein wenig Salpetersäure zusetzt, bis sie einen gelinden Ueberschuß von Säure hat; man fügt dann eine Auflösung von Salmiak hinzu, so lange noch ein Niederschlag geschieht. Dieser Niederschlag ist ein Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorammonium und wird gewöhnlich Platinsalmiak genannt. Er wird mehreremal nach einander abgespült, bis das Spülwasser eine reine gelbe Farbe erhält, wobei man eine kleine Portion Iridium auszieht, welche, des Ueberschusses von Säure ungeachtet, bisweilen mit dem Platin gefällt wird. Es ist in dieser Hinsicht am besten, die Auflösung verdünnt zu haben. Sie hält zwar dann mehr Platin zurück, denn das gefällte Doppelsalz ist etwas in Wasser auflöslich, aber man erhält die größte Masse des Platins frei von Iridium. Das im Waschwasser aufgelöste ist jedoch nicht verloren, sondern es kann durch Abdampfung wieder erhalten werden. Die saure Flüssigkeit, woraus das Doppelsalz niedergeschlagen ist, enthält viel Platin, Rhodium und Iridium, nebst Eisen, Kupfer und Blei; und sie setzt beim Abdampfen glänzende, kleine Krystalle ab, deren Farbe vom Orangengelben zum Zinnoberrothen variirt, je nachdem sie mehr oder weniger Iridium enthalten. Man erhält daraus das Platin frei vom Iridium, wenn die Metalle mit Zink ausgefällt werden, und das Metall durch Kochen mit Salpetersäure zuerst von Blei und Kupfer gereinigt, und das Platin nachher in Königswasser aufgelöst wird, wobei ein Theil Iridium unauflöslich zurückbleibt. Die Auflösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wobei sich das aufgelöste Iridium zu Boden setzt. Es wird darauf dreimal so viel an Gewicht, als das aufgelöste Metall beträgt, Kochsalz zugesetzt, und die zur Trockne abgedampfte Masse wird fein gepulvert und mit Alkohol von 0,837 Procent behandelt, welcher ein Doppelsalz von Platin und Natrium auflöst, und ein ähnliches

Doppelsalz von Rhodium und Natrium unaufgelöst zurückläßt, dessen Behandlung ich beim Rhodium anführen werde.

Descotils hat eine andere Methode zum Ausziehen des Platins aus dem Erze angegeben. Man setzt 1 Theil Platinsand zu 4 Theilen geschmolzenem Zink, wobei beide sich verbinden, während daß sich das Gemenge erhitzt. Die zusammengeschmolzene spröde Metallmasse wird zum feinen Pulver gerieben, worauf das Zink mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wird. Es läßt dann das Platin in einem porösen Zustande zurück, wobei es vom Königswasser leicht angegriffen, und aus welchem es auf vorher angeführte Art niedergeschlagen wird. Der Zweck bei dieser Methode ist, die theuren Säuren, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, zu ersparen, die sonst in so großer Menge gegen das Platinerz angewandt werden müssen; Descotils Operation hat jedoch das Unvortheilhafte, daß mehr Iridium in die Auflösung eingeht.

Der Platinsalmiak ist in seinem reinen Zustande schön citronengelb, ohne im geringsten in's Ziegelfarbige zu spielen, welches die Anwesenheit einer geringen Portion von Iridium oder Palladium anzeigt. Man erhält das Metall daraus durch Glühen in einer Retorte, wobei das Salz zerlegt wird, aber bei welcher Operation die Dämpfe des Salmiaks eine Portion Platinsalz mitführen, welches im Hals der Retorte und in der Vorlage gesammelt werden kann. Das Metall bleibt in der Retorte als eine schwammige, weiche, zusammenhängende, graue Masse zurück, die in der Berührung mit dem Glase ein silberglänzendes, ziemlich dickes Metallhäutchen bildet. Aus dem Doppelsalze mit Chlornatrium erhält man auch reducirtes Platin, aber es fordert einen weit heftigeren Feuersgrad, und bleibt großen Theils bei einer schwächeren Glühhitze unverändert. Man thut am besten, es mit Salmiak su fällen.

Das erhaltene Metall ist jedoch nicht in zusammenhängender Masse, und es ist noch nicht gelungen, es für sich anders zusammenzuschmelzen, als im Focus großer

Brennfläser, wo es ziemlich leicht fließt, ohne jedoch, so wie Gold und Silber, abzdampfen, oder vor einem Strahl von Sauerstoffgas auf Kohle.

Man hat mehrere Methoden, um die schwammige Metallmasse in ein zusammenhängendes, geschmeidiges Stück zu bringen; sie sind jedoch alle mit Schwierigkeiten verknüpft und fordern zu ihrem Gelingen sehr viel Geschicklichkeit in der Arbeit.

Die älteste und am meisten angewandte ist, das Platin mit Arsenik zu schmelzen. Man mischt 3 Theile Platin, 6 Theile arsenichte Säure und 2 Theile Pottasche zusammen, und legt ein wenig davon nach und nach in einen geräumigen Tiegel, den man bis zur völligen Weißglühhitze vorher erhitzt hat. Die Masse schmilzt mit Aufbrausen, es entwickelt sich kohlen-saures Gas, und die arsenichte Säure wird in Arsensäure verwandelt, die sich mit dem Kali verbindet, und in Metall, welches mit dem Platin eine Verbindung eingeht; durch diese Legirung wird das Metall schmelzbar. Man erhält einen gut geflossenen König, den man nachher in einem Tiegel mit flachem Boden umschmilzt, wobei man ihn mit einer neuen Mischung von arsenichter Säure und Kali bedeckt. Man hat dabei die Absicht, das Platin mit einer größeren Menge Arseniks zu versetzen, und ihm die Form eines Kuchens, der so dünn als möglich sein muß, zu geben. Man hat gefunden, daß, je mehr Arsenik sich mit dem Platin verbindet, desto sicherer die Operation gelingt. Der erhaltene Kuchen wird jetzt in der Muffel eines Probirofens schräge eingesetzt, und so lange erhitzt, bis der Arsenik sich zu verflüchtigen anfängt; man behält nachher dieselbe Temperatur bei, mit der Vorsicht, daß der Kuchen nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird, wodurch die Operation verdorben werden würde. Man setzt die Röstung 6 Stunden lang fort, nimmt dann den Kuchen heraus und taucht ihn sogleich in Oel. Er saugt dann das Oel in die, vom weggebrannten Arsenik offen gelassenen Poren ein; man nimmt ihn wieder heraus und hält ihn 6 Stunden in einer Temperatur, wobei das Oel allmählich zersetzt wird, und

wenn der Kuchen nicht mehr raucht, wird er im stärksten Feuer, das man geben kann, erhitzt. Das Arsenik verflüchtigt sich dann als Metall. Man reinigt darauf das Platin mit etwas Königswasser, und die in den Poren eingesogene Säure wird mit destillirtem Wasser ausgekocht. Es wird darauf zur höchst möglichen Glühung gebracht und zusammengeschiedet, wobei die Poren durch erneuerte Glühungen und oft wiederholtes Hämmern verschwinden. Hat man auf einmal mehrere Kuchen, so können sie bei dieser Gelegenheit zusammenschweißst werden.

Jeanetty, ein Goldarbeiter in Paris, hat das Platin auf diese Art schmiedbar und zusammenhängend gemacht, jedoch mit dem Unterschied, daß er die fremden Metalle nicht entfernte, sondern rohes Platinerz unmittelbar anwandte; es ist also einleuchtend, daß seine Platingeräthschaften kein reines Platin enthalten.

Eine andere Methode ist von Mussin-Puschkin vorgeschlagen. Man verbindet Platin mit Quecksilber, preßt das überflüssige Quecksilber aus und glüht das Amalgam in einer Art von Kohlentiegel, worauf man das rückständige Skelett zusammenpreßt, so wie das Quecksilber verfliegt.

Knight hat vorgeschlagen, in einem kegelförmigen Tiegel von feuerfestem Thon, gereinigtes Platin, so wie man es aus dem Doppelsalze mit Ammoniak erhält, der heftigsten Hitze, die man hervorzubringen vermag, auszusetzen und es darauf im Tiegel selbst mit einem kegelförmigen Pistill, der gerade in das Innere des Tiegels paßt, zusammenzuschmieden. Ich weiß nicht, ob dieser Vorschlag jemals im Großen ausgeführt worden ist. Riboldi schmilzt den Platinsand mit der Hälfte seines Gewichts Blei zusammen, welches in Wasser gegossen, zum Pulver gerieben, mit gleichem Gewicht Schwefel gemischt und während 10 Minuten in einem bedeckten hessischen Tiegel in der Weißglühhitze geschmolzen wird. Man erhält dann unter einer schlackigen Decke eine spröde Metallmasse, die mit ein wenig Blei umgeschmolzen wird,



wobei sich Schlacke wieder absetzt und man eine Legirung von Blei und Platin erhält. Diese Legirung wird zum Weißglühen gebracht, und, während sie noch heiß ist, mit einem heißen Hammer auf einem heißen Amboss geschmiedet, wobei das Blei ausfließt und das hiedurch gereinigte Platin zusammengeschlagen wird. Diese Angabe bedürfte indess noch einer Bestätigung.

Die zuverlässigste aller Methoden ist gewiß die von T. Cock angegebene: Nachdem man Platinsalmiak gegläht und das reducirte Metall erhalten hat, bringt man es noch weißglühend in einer parallelepipedischen Form unter eine Münzpresse und giebt einen starken Schlag darauf, worauf man es wiederum glüht und die Zusammenpressung erneuert, bis das Metall hinlänglichen Zusammenhang erhalten hat; es wird zuletzt mit einem Hammer zusammengeschlagen. — Bei allem diesem ist es doch nöthig, daß das Metall rein sei und nichts Fremdartiges in seinen Zwischenräumen enthalte, weil der geringste Rückstand im Metall, wenn es nach der Verarbeitung gegläht wird, eine Menge Blasen verursacht, die, wenn man es zu Tiegeln anwendet, diese gänzlich unbrauchbar machen. Wollaston in England war der Erste, der die Kunst erfand, das Platin ohne Arsenik schmiedbar zu machen; aber er hat die Art es zu bewerkstelligen nicht bekannt gemacht, sondern diese Operation für seine Rechnung ausgeführt und das geschmeidige Platin darauf in den Handel geliefert. — Bréant folgt der von Cock angegebenen Verfahrensart, das Platin schmiedbar zu machen.

Leithner hat auf die Art Gefäße von Platin verfertigt, daß er Platinsalmiak zum äußerst feinen Pulver rieb und mit Kochsalz, das eben so fein pulverisirt war, genau mischte; er glühte dann die Masse, ohne sie jedoch zu schmelzen. Das Salz wird darauf mit Wasser ausgeleugt und läßt das Platin als das feinste Pulver zurück, dessen Zusammenbacken durch die Dazwischenkunft der Salzkörner gehindert war; dieses Pulver wird mit Terpenthinöl gemischt und auf Formen, die von Holzkohlen

macht sind, gestrichen. Nachdem der Ueberzug wohl trocknet ist, legt man einen anderen darauf, und fährt damit fort, bis daß er eine hinreichende Dicke erhalten hat, da das Ganze in der heißesten Stelle des Porzellanofens eingesetzt wird. Die Form verbrennt und der Ueberzug schweißst zusammen, und kann darauf durch vorsichtiges Hämmern gehörige Festigkeit erhalten. Man erhält auch geschmeidiges Platin, wenn das Metallpulver feucht in einen Tiegel eingepreßt und in einen Porzellanofen eingesetzt wird. Wenn es herauskommt, ist es zusammenhängend genug, um in der Rothhitze gehämmert werden zu können und seine völlige Consistenz zu erhalten. Ich habe, nach Leithners Vorschrift, Löcher an Platintiegeln wieder dadurch zurecht gemacht, daß sie mit dem Firniß gefüllt und die trockne Masse vor der Flamme von Sauerstoffgas geschweißst und von Zeit zu Zeit gehämmert wurde.

Fox hat vorgeschlagen, das reine Platin mit Antimon zusammenzuschmelzen und darauf das Antimon auf gewöhnlichem Wege abzutreiben; das Platin bleibt alsdann als ein Klumpen zurück, der geschmiedet werden kann.

Das Platin, so wie wir es bisher aus den Händen der Arbeiter erhalten haben, ist ein sehr geschmeidiges Metall, von einer weißgrauen Farbe, zwischen Silber und Zinn. Es kann zu einem Drathe von  $\frac{1}{1776}$  Zoll ausgezogen und zu dünnen Blechen ausgeschlagen werden. Seine Härte ist zwischen der von Kupfer und Eisen, und ein Drath, von 0,89 Linien an Durchmesser, trägt eine Last von 255 Pfund, ehe er zerreißt. Es läßt sich in unseren Oefen nicht schmelzen, aber es kann so wie Eisen zusammengeschweißst werden, obgleich auch dieses strenge Hitze erfordert. Das specifische Gewicht ist, nach seiner ungleichen Reinheit, ungleich ausgefallen, und ist für absolut reines Platin gewiß noch unbestimmt. Man hat jedoch das des bearbeiteten zwischen 21,5 und 21,7 gefunden. Ein Cubus von Platin, in Paris von Cuoq et Comp. gemacht, und 1 Pfund schwer, fand ich von 21,45 eigen-

thümlichem Gewicht. Es ist also der schwerste aller bekannten Körper \*).

Ich habe schon (1. Th. S. 189.) die merkwürdige Eigenschaft des aus Platinsalmiak reducirten schwammigen Metalls, die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases zu begünstigen, angeführt, und verweise darauf. Je niedriger die Temperatur war, bei welcher die Verbindung gemacht wurde, um so ausgezeichnete ist die Eigenschaft, und um so länger hält sie an.

#### Platinoxyde.

Das Platin hat wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff. Es oxydirt sich weder an der Luft noch in Sauerstoff, bei welcher Temperatur es auch sein mag, und keine Oxyde werden gewöhnlich, noch ehe sie glühen, reducirt. Aber wenn ein Platindrath vor der Flamme von Sauerstoffgas oder mit dem Newmanschen Gebläse geschmolzen wird, wirft er Funken, ähnlich denjenigen von brennendem Eisen. Es ist jedoch ungewiß, ob dieses mehr eher ein mechanisches Herumwerfen des kochenden Metalls, als eine Verbrennung ist. Die einzige Art, es auf dem nassen Wege mit Sauerstoff zu verbinden, ist, es mit Königswasser aufzulösen und daraus mit Natron zu fällen. Es oxydirt sich ebenfalls, obgleich nur unvollständig, wenn es mit kaustischem Kali oder mit Salpeter geschmolzen wird, und bildet dann eine graugrüne Masse, die in schwarzer oder schwarzgrüner Farbe in Wasser aufgelöst wird. In der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt. Es hat zwei mit Sicherheit bekannte Oxydationsstufen, Oxydul und Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn Platinchlorid bei gelinder Wärme mit einer Lauge von kaustischem

Kali

\*) Cloud giebt an, daß, wenn das aus dem Platinsalmiak erhaltene Platin noch einmal in Königswasser aufgelöst, mit einer gesättigten kochendheißen Salmiakauflösung gefällt, und dann durch Glühen reducirt wird, man es rein erhalte. Wird es dann vermittelst des Knallgasgebläses geschmolzen, so ist sein specifisches Gewicht 23,543, und seine Dehnbarkeit weit größer als vorher.

Salz digerirt wird. Es wird dann als ein kohlschwarzes Pulver abgeschieden. Ein Theil des Oxyduls löst sich in der überschüssigen Lauge mit schwarzer oder schwarzgrüner Farbe auf, und kann daraus durch Schwefelsäure ausgefällt werden, und ein zweiter Theil wird zerlegt, wenn man die Lauge stark erhitzt, wobei es Oxyd bildet, welches sich auflöst, und metallisches Platin. Es enthält Wasser, und giebt, wenn es in einer Retorte erhitzt wird, Wasser und Sauerstoffgas. Mit brennbaren Stoffen, bis nahe zum Glühen erhitzt, verpufft es schwach. Es wird nur langsam in Säuren aufgelöst. Die meisten zersetzen es in Oxyd, welches aufgelöst wird, und in Metall. 100 Th. Platin nehmen darin 225 Th. Sauerstoff auf, oder das Oxydul besteht aus 92,40 Th. Metall und 7,60 Th. Sauerstoff.

b) Das Oxyd ist bisher, in seinem isolirten Zustande, beinahe unbekannt gewesen, weil man es immer aus Auflösungen in Königswasser hat niederschlagen wollen, wobei man ein basisches Doppelsalz von gelber Farbe erhält, welches man als ein reines Oxyd angesehen hat. Um das reine Oxyd zu erhalten, muß man schwefelsaures Platinoxyd mit salpetersaurer Baryterde zersetzen, filtriren, und mit kaustischem Natron niederschlagen, wobei nur die Hälfte des Oxyds niedergeschlagen werden darf, weil das sich nachher Abscheidende ein basisches Salz ist, welches im Trocknen eine weiße Farbe annimmt. Das Oxyd wird als ein helles, gelbbraunes, voluminöses Pulver niedergeschlagen, welches im Trocknen unbedeutend dunkler wird, wobei es eine Rostfarbe erhält und dem Eisenoxydhydrat sehr ähnlich ist. Dieser Niederschlag ist das Hydrat des Oxyds. In einer Retorte erhitzt, wird es dunkelbraun oder beinahe schwarz und giebt Wasser ab. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt und entwickelt Sauerstoffgas. Das Platinoxyd ist eine äußerst schwache Base, die mit Säuren nur mit Schwierigkeit verbunden werden kann, und die sich dagegen mit den Salzbasen sehr leicht verbindet; es steht also auf der Gränze zwischen den Säuren und den Basen. Das Oxyd wird in bedeutender Quantität, sowohl von kaustischen als von

kohlensuren Alkalien aufgelöst, und es verbind mit Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, wa Auflösungen dieser Erden in Wasser, in großem schuß, mit einem auflösllichen Oxydsalze versetzt w wobei die Verbindung als ein hellgelbes Pulver wird. Dieses Pulver läßt sich durch Glühen za und läßt die Erde frei oder kohlensauer, und das reducirt, zurück. Schlägt man das Oxyd mit Am nieder, so verbindet es sich mit einer Portion des und wenn es erhitzt wird, geräth es in eine Art w tieller Verpuffung, wobei es einen schwarzen, r Rauch ausstößt, ohne daß sich die Masse deswegen zündet. Edmund Davy hat angegeben, daß, schwefelsaures Platinoxid mit kaustischem Ammonidergeschlagen und der Niederschlag mit kalihaltigen ser, zur Ausziehung der Schwefelsäure, gekocht wir ein Knallplatin erhält, welches an Heftigkeit bei puffen dem Knallgolde nicht nachsteht. Es bildet, schen und getrocknet, ein dunkelbraunes Pulver, v leichter als Knallgold ist, und welches bei  $+214^{\circ}$  dirt; die Explosion geschieht jedoch weder durc noch durch Reibung. Es leitet nicht die Elektricität explodirt also nicht vom elektrischen Funken. Es wi der Schwefelsäure mit dunkeler Farbe aufgelöst. Ammoniakgase wird es nicht verändert. Sowohl wasserstoffgas als Chlorgas verwandeln dieses O: Platinsalmiak, wenn es darin erhitzt wird. In d wird es nicht verändert. 100 Th. Platin nehmen 16, Sauerstoff auf, oder das Oxyd besteht aus 14,13 Th. stoff und 85,87 Th. Platin; das Metall ist also n doppelten Menge des sich im Oxydul befindlichen stoffs verbunden.

Edmund Davy giebt an, daß, wenn Kna mit Salpetersäure behandelt und das Gemenge mit samkeit erwärmt wird, die Säure das Ammoniak a und ein dunkelgraues Oxyd zurückkläßt, welches 82, cent vom Gewicht des Knallplatin ausmacht, und Glühen 73,75 Th. Platin giebt. 100 Th. Platin

ann darin mit 12 Th. Sauerstoff verbunden, welches ungefähr  $1\frac{1}{2}$ mal so viel ist, als das Platin im Oxydul aufnimmt; dieses Oxyd würde also gerade zwischen den vorherbeschriebenen Oxyden liegen. Bei einigen Versuchen, die ich angestellt habe, um auszumitteln, ob ein solches Platinoxyd existirt oder nicht, behandelte ich Platinpulver mit kaustischem Kali in der Rothglühhitze in einem offenen Gefäße. Das Metall wurde davon völlig oxydirt. Die Masse wurde in Wasser aufgelöst, wovon ein Theil des Oxyds aufgenommen wurde. Es ward mit Salpetersäure niedergeschlagen. Dieses Oxyd gab 72,6 Procent Metall, 18,4 Proc. saures Wasser und 9 Proc. Sauerstoff; und es sind darin 100 Th. Metall mit 12,38 Th. Sauerstoff verbunden. Das im Alkali unauflösliche Oxyd war dasselbe Oxyd, mit einer Portion Kali verbunden, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden konnte; es enthält jedoch nach dieser Operation immer sowohl Salpetersäure, als Wasser. Es scheint also, als würde durch die Mitwirkung der Alkalien wirklich ein intermediäres Oxyd bei dem Platin gebildet, eben so wie wir es bei Iridium und Rhodium finden werden; ich habe jedoch nicht Gelegenheit gehabt, die hier angegebenen Versuche zu wiederholen; ich kann also das hier Angeführte nur als eine Veranlassung zu weiteren Untersuchungen ansehen. Ich habe Davy's Knallplatin in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und gefunden, daß es zur Ausfällung des Platins eben so viel Quecksilber erfordert, als wenn es aus gewöhnlichem Platinchlorid gefällt wird, woraus erhellt, daß das intermediäre Oxyd sich nicht darin befindet.

Edmund Davy giebt an, daß, wenn die Auflösung des schwefelsauren Platinoxids mit Alkohol gemischt und entweder einige Tage ruhig stehen gelassen oder damit eine Weile gekocht wird, ein schwarzer Stoff sich niederschlägt, und die Auflösung farblos oder nur ein wenig gelblich wird. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gewaschen, bis es nicht mehr sauer reagirt, und wird darauf im Wasserbade getrocknet. Es ist ein

feines, schwarzes und weich anzuführendes Pulver, welches die Finger schwärzt und keinen Geschmack, aber einen schwachen, ätherartigen Geruch hat. In der Luft wird es nicht verändert. Beim Erhitzen wird es mit Zischen zerstört, bringt ein rothes Feuer hervor und giebt metallisches Platin. Es wird von Chlorwasserstoffsäure, aber von keiner andern Säure aufgelöst. Von Ammoniak wird es mit der Zeit in Knallplatin verwandelt. Durch kaustisches Alkali wird es nicht verändert. Seine am meisten ausgezeichnete Eigenschaft ist, daß es, wenn die geringste Menge davon einen mit Alkohol benetzten Körper trifft, ein wenig aufbraust, zu glühen anfängt, und damit so lange fortfährt, als noch etwas vom Alkohol übrig ist; aus derselben Ursache, weswegen der Platindrath in H. Davy's Nachtlampe glüht. Wenn dieses Pulver noch vor dem Trocknen mit Spiritus übergossen wird, so zersetzt es sich langsam mit Entwicklung von Essigdämpfen. Nach Döbereiner wird dabei der Sauerstoff der Luft eingesogen, der Alkohol verwandelt sich dann in Essigsäure und in Wasser, und die Platinverbindung, die Döbereiner für ein Platinsuboxyd ansieht, hält sich unverändert. E. Davy hat sich dieser Eigenschaft zur Einrichtung eines tragbaren Feuerzeugs bedient, wobei ein in Alkohol angefeuchteter Schwamm benutzt wird. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. E. Davy giebt an, daß es aus 96,25 Th. Platinmetall und 3,75 Th. salpêtrichter Säure bestehe, welches wohl nicht richtig sein kann.

#### Schwefelplatin.

Mit Schwefel verbindet sich das Platin sowohl auf dem nassen als auf dem trockenen Wege. Um diese Verbindung auf dem nassen Wege zu erhalten, muß man eine Auflösung von Platinchlorid mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelkalium oder Schwefelammonium niederschlagen. Es wird dann als ein schwarzes Pulver abgeschieden, welches man mit kochendem Wasser waschen, gut auspressen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknen muß. Wenn man das noch nasse Schwe-

elplatin auf ein Papier zum Trocknen legt, so wird der Schwefel allmählich zu Schwefelsäure oxydirt, die das Papier schwärzt und verkohlt; und wird die Säure weggevaschen, so fährt das Pulver fort, sich auf diese Weise zu zersetzen. Die Zersetzung nimmt ihren Anfang, wenn das Pulver anfängt ein trocknes Ansehen zu erhalten. Dieses ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten, und man sollte glauben, daß der Niederschlag eigentlich schwefelwasserstoffsäures Oxyd sei, aber es giebt, nach dem Trocknen in einer Retorte, kein Wasser, wenn es erhitzt wird, und wenn man das in der Luft getrocknete destillirt, giebt es so wenig Wasser, daß es nur der zerfließenden Säure angehört haben kann. Schwefelplatin wird in wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalzen mit dunkeler Farbe aufgelöst; und leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eben gefälltes Schwefelplatin, so verbindet es sich damit und wird hellbraun. In der Luft verfliehet das Schwefelwasserstoffgas wieder und die Masse wird schwarz. Wird es in einem Destillationsapparate erhitzt, so giebt es bei angehender Glühhitze die Hälfte seines Schwefels ab, und wird Schwefelplatin im Minimum. Leitet man durch die Auflösung von Platin in Königswasser Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen Niederschlag, der aus Platinchlorür und Schwefelplatin zusammengesetzt ist, und welcher stellenweise verpufft, wenn man ihn zu rösten versucht. Auf dem trockenen Wege erhält man Schwefelplatin am leichtesten, wenn Platinsalmiak mit Schwefel gemischt und zum Verjagen des Salmiaks und des überschüssigen Schwefels in Destillationsgefäßen erhitzt wird, wobei sich das Metall mit Schwefel im Maximum verbindet. Bei einer vermehrten Hitze entweicht ein Theil davon, und es bleibt Schwefelplatin im Minimum zurück. Beide sind grau, pulverförmig, und geben einen metallischen Strich. Durch Glühen werden sie leicht zerstört und geben reines Platin. Diese beiden Schwefelungsstufen entsprechen den beiden Oxyden, und 100 Theile des Metalls nehmen in ersterem 32,8, und im letzteren 16,4 Theile Schwefel auf.



## Phosphorplatin.

Mit Phosphor verbindet sich das Platin leicht unter denselben Umständen, wie mit dem Schwefel. Es wird dabei spröde und leicht schmelzbar. Man verdirbt oft Platiniegel, wenn phosphorsaure Salze bei einer höheren Temperatur darin behandelt werden und zufällig Kohle hineinfällt. Phosphorplatin ist silberweiß, hart, krystallinisch im Bruch und schmilzt leichter als Silber. Ed. Davy giebt an, daß man Platin mit Phosphor im Maximum verbunden erhält, wenn Platinsalmiak, mit Phosphor gemengt, erhitzt wird, und daß man dieselbe Verbindung im Minimum bekommt, wenn das Platin als Pulver, mit Phosphor gemischt, im luftleeren Raume erhitzt wird. Im ersten Fall würde es 30, und im letzteren 17,5 Procent Phosphor enthalten. Aber diese ungleichen Proportionen hängen von der Temperatur ab, und können nicht als bestimmte Verbindungen angesehen werden. Er glaubt gefunden zu haben, daß die Krystallform des geschmolzenen Phosphorplatins cubisch sei. Pelletier schlug vor, sich bei der Bearbeitung des Platins des Phosphors so zu bedienen, wie ich es vom Arsenik erwähnt habe.

## Borplatin. Kieselplatin.

Borplatin soll, nach Collet Descotils, erhalten werden, wenn Platin mit Borax und Kohle zusammengesmolzen wird. Die Verbindung ist hart, spröde und etwas krystallinisch, und giebt beim Auflösen in Königswasser Borsäure.

Man glaubte eine Zeitlang, nach Collet Descotils Angabe, Platin könne sich mit Kohlenstoff verbinden und werde dadurch leichter schmelzbar \*). Er fand, daß es bis 3 Procent Kohlenstoff enthalten könne. Aber Bousignault hat gezeigt, daß es nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Kiesel verbundenes Platin sei. Collet Descotils Angabe veranlaßte mich, den Versuch zu machen,

\*) Ueber eine eigene Art von Wirkung der Kohle auf das Platin in der Weingeistflamme, siehe den Artikel: Tiegel, im Anhang.

eschmeidiges Platin dadurch darzustellen, daß ich es, mit Kohlenpulver gemengt, schmolz, und die Kohle nachher in offener Luft zu verbrennen versuchte, nach demselben Princip, wie man geschmeidiges Eisen bereitet; dieß gelang jedoch nicht. Das Platin wurde zwar zum Schmelzen gebracht, aber es ward nie geschmeidig. Es hatte ein spec. Gewicht von 18,3, war sehr hart und körnig. Boussignault hatte 17,7 eigenth. Gewicht gefunden. Seine Angabe veranlaßte mich darauf, das Kohlenstoffplatin zu untersuchen, und ich fand dann, daß es in höchstem Grade mit Kiesel verbunden war, so daß es sich bei der Auflösung in Königswasser bald mit einer so dicken Rinde von Kieselsäure bedeckte, daß die Auflösung davon gehemmt wurde. Es hatte diesen Kiesel aus der Asche der zugesetzten Kohlen und aus dem Tiegel aufgenommen. Obgleich es glaublich ist, daß Platin mit einer Portion Kohlenstoff verbunden werden kann, so ist doch dasjenige, was man allgemein dafür angesehen hat, die Verbindung des Platins mit Kiesel. Boussignault fand, daß man das Platin mit kieselreien Kohlen nicht zum Schmelzen bringen kann.

#### Platinlegirungen.

Platin verbindet sich leicht mit den mehrsten Metallen. In richtigen Proportionen gemengt, verbindet es sich mit mehreren unter diesen mit einer oft sehr intensiven Feuererscheinung. Fox fand, daß, wenn man Platin mit Zinn, Antimon, Zink oder Blei zusammenschmilzt, sich das Gemenge zum völligen Weißglühen erhitzt. Werden Bleche von Blei und Platin zusammengerollt und in dem einen Ende zum Glühen gebracht, so erhitzt sich die Masse in dem Augenblicke der Verbindung, so daß sie umhergeworfen wird. Das Platin hat große Verwandtschaft zum Kalium, welches bei einer höheren Temperatur davon aufgenommen wird. Wenn man die Legirung mit Wasser behandelt, so werden kleine schwarze Schuppen abgeschieden, die, nach Davy, eine Verbindung von Platin mit Wasserstoff sind. Platin, so wie es durch Zer-

setzung des Platinsalziaks erhalten wird; verbindet sich mit Arsenik unter Feuererscheinung und schmilzt. Von 1 Th. Platin, mit 1 Th. Arsenik zusammengeschmolzen, erhält man  $1\frac{1}{4}$  Arsenikplatin. Ich habe schon bei Beschreibung von Jeanetty's Methode, Platin schmiedbar zu machen, erwähnt, wie die Verbindung vermittelt arsenichter Säure und kohlenurem Alkali hervorgebracht wird, und will hier nur noch bemerken, daß sie nicht ohne die Gegenwart des Alkali's vor sich geht. Mit Molybdän giebt das Platin, zu gleichen Theilen, eine hellgraue, spröde, metallglänzende und im Bruche dichte Masse. 1 Th. Platin mit 4 Th. Molybdän wird blaugrau, hart, spröde und körnig im Bruche. Mit Wolfram erhält man eine spröde, graue Metallmasse. Mit Antimon giebt Platin eine harte, spröde und feinkörnige Metallmasse, woraus der größte Theil des Antimons im Feuer weggebrannt werden kann. Mit Zink schmilzt es zu einem sehr leichtflüssigen, blaugrauen Gemenge zusammen, welches so spröde ist, daß es leicht pulverisirt werden kann. Das Zink wird bei einer höheren Temperatur verbrannt, aber der ganze Zinkgehalt kann, wegen der Schwerschmelzbarkeit der rückständigen, weniger zinkhaltigen Masse, auf diese Art nicht abgeschieden werden. Zinn giebt mit Platin ein hartes, sprödes und grobkörniges Gemenge. Ein geringer Zusatz von Platin ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Zinns zu vermindern. Platin verbindet sich sehr leicht mit dem Blei; man braucht nur geschmolzenes Blei in einen Platintiegel zu gießen, so löst es während der Abkühlung eine gute Portion des Tiegels auf. Mit Wismuth kann es auch zusammengeschmolzen werden, und aus diesen beiden Metallen kann man durch Saigerung einen Theil des Platins abscheiden. Mit Kupfer verbindet sich das Platin leicht. Eine Mischung von gleichen Theilen ist hellroth und ungeschmeidig;  $\frac{1}{4}$  Platin giebt dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und einen feinkörnigen Bruch. Das Gemenge ist geschmeidig und hält sich besser in der Luft, als reines Kupfer. Nach einer Angabe von Clarke geben gleiche

Theile Kupfer und Platin ein goldgelbes, geschmeidiges Gemische. Von 7 Th. Platin, 16 Th. Kupfer und 2 Th. Zink erhielt Cooper ein goldgelbes Metallgemisch (S. bei Zink). Herbstädt bringt eine goldähnliche Legirung aus 16 Th. Platin, 7 Th. Kupfer und 1 Th. Zink hervor. Mit gleichen Theilen Nickel giebt Platin eine schmelzbare, blafsgelbe Legirung, welche starke Politur annimmt und die Eigenschaft des Nickels, dem Magnete zu folgen, beibehält. Mit Kobalt giebt es ebenfalls eine schmelzbare Verbindung. Das geschmiedete Platin wird nicht von Quecksilber angegriffen, aber das nach der Zersetzung des Doppelsalzes mit Ammoniak zurückbleibende, verbindet sich bei einer etwas erhöhten Temperatur leicht damit, wobei die Masse sich erhitzt. Das Amalgam ist butterähnlich, zähe und wird allmählich härter. Mit Silber schmilzt das Platin zu einer schwerflüssigen Mischung, die die Geschmeidigkeit des Silbers bedeutend verloren hat, und die durch Saigerung zum Theil zersetzt werden kann. Ein geringer Zusatz von Platin giebt dem Silber mehr Festigkeit, aber schon 7 Procent macht es weniger streckbar und benimmt dem Silber einen Theil seiner weissen Farbe. Wenn die Einmischung von Platin mehr als 5 Procent ausmacht, so treibt das Silber bei der Kapellirung wenig oder schwach und blickt gar nicht. Wenn die Legirung von Platin und Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird, so ist Platin immer der Auflösung in dem Grade beigemischt, daß wenn man platinhaltiges Gold scheiden will, Silber zugesetzt wird, und bei der Ausziehung dieses Metalls mit Salpetersäure sich auch das Platin auflöst.

Die Unveränderlichkeit des Platins im Feuer, seine Unauflöslichkeit in den mehrsten Säuren, seine Eigenschaft in geschmiedetem Zustande, nicht vom Schwefel oder Quecksilber angegriffen zu werden, machen es vor andern Metallen zu Kochgefäßen und zu verschiedenen chemischen Instrumenten, besonders zu Tiegeln, anwendbar. Wegen der Schwierigkeit, es in schmiedbarem Zustande zu erhalten, ist es etwas theuer; es ist jedoch weit we-

niger theurer als Gold, und kommt im verarbeiteten Zustande ungefähr dem Werthe von  $4\frac{1}{2}$  mal so viel 14 löthigem Silber gleich. Wenn man in Platingefäßen arbeitet, muß man, um sie unbeschädigt zu erhalten, folgendes beachten: *a)* daß man Mischungen, die Chlor entwickeln können, nicht darin behandelt; *b)* daß man Salpeter oder kaustisches Alkali nicht darin schmilzt, welche, auch wenn die Luft ausgeschlossen wird, Platinoxydul bilden, das mit schwarzgrüner Farbe im Alkali aufgelöst wird, und in offener Luft die vorher erwähnte, höhere Oxydationsstufe bilden; *c)* daß man darin keine solche Mischungen glüht, worin ein Metall oder Phosphor reducirt werden kann, z. B. keine Metallsalze, die Pflanzensäuren enthalten, denn die Metalle verbinden sich dann mit dem Platin, und wenn sie mit Säuren ausgezogen werden, folgt das Platin mit, und es entsteht eine Grube im Tiegel; *d)* beim Glühen von Metalloxyden den Tiegel nicht bis zum Weißglühen kommen zu lassen, wenn er solche Oxyde enthält, die zum Sauerstoff schwächere Verwandtschaft haben; z. B. Oxyde von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Antimon; denn diese Oxyde, die für sich selbst nicht reducirt werden, nehmen jetzt, in Berührung mit dem weißglühenden Platin, metallische Form an und legiren die innere Seite des Metalls. Obschon das fremde Metall, durch abwechselndes gelindeg Glühen und Behandlung mit Säuren, ausgezogen werden kann, so hat doch jetzt die inwendige Seite des Tiegels eine solche Porosität, daß man ihn als verdorben ansehen kann; *e)* daß man, wenn der Tiegel stark geglüht wird, die Kohlen nicht damit in Berührung kommen läßt, denn nach und nach wird das Metall davon, durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Asche und der Kohlen, mehr und mehr mit Kiesel verbunden, und nachdem der Tiegel einige Jahre in Gebrauch gewesen ist, fängt er an spröde zu werden und bekommt Risse. — Risse in Platintiegeln können mit Gold ausgefüllt werden, aber man darf einen solchen Tiegel nicht zu stark glühen, denn dann zieht sich das Gold in's Platin hinein, und der Riss öffnet sich leicht

wieder. — Man hat angefangen, Kochgefäße aus Kupfer zu verfertigen, die mit einem dünnen Häutchen von Platin, nach Art des Plated der Engländer, überzogen werden. Cooper hat gezeigt, daß der Niederschlag, den man aus einer Auflösung von Platin mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält, nach dem Trocknen und der Sublimirung des gefällten Chlorquecksilbers mit gewöhnlichem Straß oder Fluß das reinste schwarze Email giebt.

## 2. Iridium.

Dieses Metall kommt im Platinsande vor und macht einen Bestandtheil sowohl der eigentlichen Platinkörner, als der schwereren Schuppen aus, welche aus einem Osmium-Iridium bestehen, und welcher ich beim Osmium schon erwähnt habe. Es wurde, mit dem Osmium zugleich, von Tennant entdeckt.

Man erhält es aus dem in Königswasser unauflöslichen Rückstande vom Platinsande, welcher aus Iridium und Osmium besteht, die mit Titansäure und Chromeisen mechanisch gemengt sind. Ein sehr kleiner Theil vom Iridium wird bei der Auflösung des Platins von den Säuren aufgenommen. Der unauflösliche Rückstand macht ungefähr  $\frac{1}{27}$  bis  $\frac{1}{22}$  vom Gewicht des Platinsandes aus. Er wird gut ausgewaschen, zum feinen Pulver gerieben, und über einer Weingeistlampe in einem offenen Silberiegel mit  $1\frac{1}{2}$  mal seines Gewichts Kalihydrat zusammengesmolzen. Die Metalle werden dann auf Kosten der Luft oxydirt und verbinden sich mit dem Kali. Diese Oxydation geht langsam und fordert oft ein fortwährendes Glühen von einer Stunde. Das osmiumsaure Kali ist in Wasser auflöslich und wird ausgezogen, wobei eine Verbindung von Iridiumoxyd mit Kali zurückbleibt. Die letztere wird, zur weiteren Behandlung, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Läßt die Säure etwas unaufgelöst zurück, so wird es auf's Neue mit Kalihydrat behandelt.

Man kann sich auch, statt des Kali's, des Salpeters bedienen, wobei das Metallpulver in einer Porzellan-

Retorte mit doppelt so viel Salpeter geglüht wird, so lange sich etwas Gas entwickelt. Diese letztere Methode hat jedoch das Unvortheilhafte, daß sich das Osmiumoxyd weniger gut in der Verbindung erhält; man muß es deswegen auch in einer Vorlage aufnehmen, die kaustisches Kali oder Kalkmilch enthält. Außerdem wird auch die Retorte vom Kali des Salpeters etwas angegriffen und die Bestandtheile der Retorte mischen sich mit den Metall-oxyden. Man zieht das osmiumsaure Kali mit Wasser aus und das Iridiumoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Diese Auflösung ist blau, wenn sie rein ist; aber da sie gewöhnlich Eisenoxyd und Titansäure zugleich enthält, so hat sie eine grünliche Farbe. Diese fremden Oxyde können zwar durch einen zweckmäßigen Zusatz von kaustischem Kali, oder durch Kochen der Flüssigkeit abgeschieden werden, aber man verliert dabei immer ein wenig Iridiumoxyd, welches mit ihnen gefällt wird; es ist also am besten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure zu mischen und sie bis zum Kochen zu erhitzen, wobei sie eine rothe Farbe annimmt und Iridium auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht wird, die bei der Fällung der Titansäure nicht mit folgt. Es wird darauf kaustisches Ammoniak mit der Vorsicht zugesetzt, daß die Flüssigkeit beinahe, aber nicht völlig gesättigt wird. Sie wird dabei eine halbe Stunde lang gekocht, wobei sich die Titansäure niederschlägt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, man concentrirt sie stark und mischt sie darauf mit einer gesättigten Auflösung von Salmiak, wobei man einen schwarzen, krystallinischen Niederschlag erhält, welcher ein Doppelsalz von Iridiumchlorid mit Chlorammonium ist. Die Flüssigkeit wird auf's Neue concentrirt, und setzt man mehr Salmiak zu, so erhält man einen neuen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit endlich farblos wird.

Man wäscht das niedergeschlagene Doppelsalz mit etwas kaltem Wasser aus, trocknet es und erhitzt es bis zur Glühhitze, wobei reducirtes Iridium zurückbleibt, welches jedoch mit Wasser gewaschen werden muß, um von einer Einmischung von Chlorkalium befreit zu werden.

Sowohl das Wasser, womit das Salz gewaschen worden ist, als die farblose Flüssigkeit, woraus man es mit Salmiak niedergeschlagen hat, enthalten noch Iridium und Eisenoxyd, sie werden also zusammengemischt, mit vielem Wasser verdünnt und mit kaustischem Ammoniak, welches das Eisenoxyd abscheidet, niedergeschlagen. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und das Salz geglüht, wobei sich das Iridium reducirt. Das Chlorkalium, womit es gemengt ist, wird mit Wasser ausgezogen. Die hier beschriebene Darstellung des Iridiums ist von Vauquelin angegeben. Man erhält Iridium auf diese Art in einem nicht zusammenhängenden Pulver von metallischem Ansehen, das dem Platin ähnlich ist. In unseren Oefen schmilzt es nicht, wohl aber bei der Hitze, die bei der elektrischen Entladung oder vom Neumanns-Gebläse hervorgebracht wird. Children schmolz Iridium bei der Entladung seiner elektrischen Säule von ungewöhnlich grossen Platten, und erhielt dabei ein ungeschmeidiges Metallkorn, von der Farbe und dem Ansehen des Platina Iridium für sich kann weder von Königswasser, noch von der Salpetersäure aufgelöst oder oxydirt werden. In Verbindung mit Platin, nimmt Königswasser eine geringe Portion davon auf. Die einzige Art, dieses Metall zu oxydiren, ist durch Glühen mit einem Alkalihydrat oder mit Salpeter.

#### Iridiumoxyde.

Iridium hat 3 Oxyde, von welchen jedoch keins im isolirten Zustande untersucht worden ist. Ich werde sie jetzt noch mit den Namen: Oxydul, blaues Oxyd, rothes Oxyd, von einander unterscheiden.

a) Das Oxydul oder das farblose Oxyd wird erhalten, wenn man in die blaue Auflösung des Iridiumoxyds in einer Säure, Schwefelwasserstoffgas streichen läßt. Die Flüssigkeit wird trübe, setzt Schwefel ab und wird farblos. Man erhält es ebenfalls, sowohl wenn das blaue Doppelsalz mit Ammoniak digerirt wird, dessen Wasserstoff das blaue Salz zum farblosen reducirt, als auch wenn



die blaue Auflösung mit einem Eisenoxydulsalze g wird. Ob, oder auf welche Art das Oxydul aus Verbindung niedergeschlagen wird, ist noch nicht gemittelt.

b) Blaues Oxyd wird gebildet, wenn Iridium Kosten der Luft, unter Mitwirkung der Alkalien, wird. Dieses Oxyd giebt mit den Säuren blaue, aber es zeichnet sich auch durch seine große Vertheilung zu Salzbasen aus, mit welchen es Verbindungen giebt, die iridiumsaure Salze genannt werden. Das in Wasser unauflösliche Pulver, welches man durch Glühen mit Kali erhält, ist iridiumsaures Kali, wovon ein sehr unbedeutender Theil im überschüssigen Kali enthalten ist. Die iridiumsauren Salze sind entweder blau, oder purpurfarben, aber sie sind bisher nicht untersucht worden. Iridiumsaure Theile sind nach Vauquelin eine besonders schöne blaue Verbindung, so reich, daß sie seiner Meinung nach wohl den Hauptbestandtheil im Saphir ausmachen könnte, welcher nicht vom Gewicht dieser Steinart ausmacht.

c) Rothes Oxyd wird erhalten, wenn ein Iridiumsalz durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt wird. Es zeichnet sich durch die rothe Farbe seiner Verbindungen aus, die bisweilen eine solche Tiefe hat, daß sie ein schwarzes Ansehen haben. In diesem Zustande wird sich das Iridium in der Platinauflösung; aber es enthält sehr wenig Iridium, um den Platinsalzen eine iridiumrothe Farbe zu geben. — Es ist einleuchtend, daß, da keines dieser Oxyde im abgeschiedenen Zustande untersucht worden ist, es möglich ist, daß die isolirten Verbindungen nicht dieselbe Farbe wie ihre Verbindungen haben werden. Das ungleiche Farbenspiel von blau, roth, und grün, wenn es von Eisen verunreinigt ist, auch von grün, giebt die Veranlassung zu seinem Namen, der von dem Regenbogen, hergenommen ist.

Schwefeliridium erhält man, nach Vauquelin, wenn das blaue Ammoniak-Doppelsalz in einer Lösung mit Schwefel behandelt wird. Die Verbindung

schwarzes Pulver, welches 25 Procent Schwefel enthalten soll.

Mit den Metallen verbindet sich Iridium leicht. Ein Theil Iridium mit 8 Th. Blei giebt ein geschmeidiges Metall, welches härter als Blei ist. Das Blei kann auf einer Kapelle abgetrieben werden und läßt das Iridium als ein grobes Pulver zurück. 1 Th. Iridium mit 4 Th. Kupfer giebt eine blaßrothe, geschmeidige Metallmischung. 1 Th. Iridium und 4 Th. Zinn, bilden eine harte krystallinische, aber gleichfalls geschmeidige Metallverbindung. Diese Verbindung geht erst in der Weißglühhitze vor sich. Silber kann auch mit Iridium verbunden werden, ohne die Geschmeidigkeit zu verlieren. Alle diese Metallmischungen lassen pulverförmiges Iridium unaufgelöst zurück, wenn das andere Metall in Säuren aufgelöst wird. Iridium verbindet sich mit Platin, und giebt diesem Metall einige Eigenschaften, die es noch vorzüglicher zum chemischen Gebrauch machen. Durch den Grad von Sättigung, den das Platin durch Einmischung dieses Metalls erhalten hat, verbindet es sich nicht mehr so leicht mit anderen Stoffen; daher können die Platiniegel, welche aus Platin gemacht sind, das auf dem trocknen Wege aus dem Platinsande gewonnen worden, und worin es also noch mit Iridium, Rhodium und Palladium verbunden ist, der Einwirkung der darin geglüheten Stoffe besser widerstehen, als diejenigen, die aus Platin, welches auf dem nassen Wege von aller Beimischung gereinigt worden ist; eine Beobachtung, die gewiß keinem hat entgehen können, der, nachdem er gewohnt war, mit einem Tiegel von Jeanetty zu arbeiten, diesen auf einmal mit einem der später erhaltenen und aus reinem Platin verfertigten hat vertauschen müssen.

### 3. Rhodium.

Dieses Metall kommt im Platinsande vor, wovon es ungefähr  $\frac{1}{1000}$  ausmacht. Es wurde von Wollaston entdeckt.

Ich habe vorher beim Platin angeführt, daß, nachdem dieses Metall aus der Auflösung des Platinsandes in Königswasser mit Salmiak niedergeschlagen ist, die übrigen aufgelösten Metalle mit Zink gefällt werden. Der letztgenannte Niederschlag wird in Königswasser wieder aufgelöst, mit 3mal so viel Kochsalz, als das Metall wiegt, versetzt und zur Trockne abgedampft. Diese Salzmasse ist ein Gemenge von zwei Doppelsalzen von Kochsalz, das eine mit Platinchlorid und das andere mit Rhodiumchlorid, mit einem Ueberschuß von zugesetztem Kochsalz. Man reibt es zum feinen Pulver, laugt es mit Alkohol von 0,837 eigenth. Gewicht aus, wodurch das zuletzt zurückbleibende Rhodiumsalz nicht aufgelöst wird. Dieses wird in Wasser aufgelöst und krystallisirt. Aus diesem Salze kann man Rhodium erhalten, wenn man es entweder mit Zink niederschlägt, oder das Salz heftig glüht. Im ersten Fall erhält man das Metall als ein dunkles Pulver, im letzteren als eine weiße, silberglänzende, ungeflossene Masse, woraus das rückständige Kochsalz mit Wasser ausgezogen werden muß.

Das Rhodium hat man in der Hitze unserer Oefen noch nicht schmelzen können. Mit Borax geglüht, sintert es zusammen und wird silberweiß. Sein specifisches Gewicht scheint nicht 11,0 zu übersteigen. Dieses Metall hat, so wie das vorhergehende, eine so geringe Verwandtschaft zu den Säuren, daß es für sich allein weder von Salpetersäure, noch von Königswasser aufgelöst werden kann. Aber wenn es mit gewissen Metallen zusammengeschmolzen wird, z. B. mit Platin, Wismuth, Kupfer, Blei, so kann es mit diesen in Königswasser aufgelöst werden. Es bleibt dagegen unauflöslich, wenn man seine Legirungen mit Gold und Silber aufzulösen versucht.

#### Rhodiumoxyde.

Das Rhodium hat drei Oxyde, wovon das höchste und das niedrigste Salzbasen sind, aber das mittlere sich zu den Salzbasen wie eine Säure, und zu Säuren wie ein Soperoxyd verhält.

1) Rhodiumoxydul wird gebildet, wenn Rhodium als feines Pulver in offener Luft bis zum schwachen Glühen erhitzt wird. Es bildet dann ein schwarzes Pulver, welches gar keinen metallischen Glanz hat, auch dann nicht, wenn es mit dem Polirstahl gerieben wird. Erhöht man die Temperatur bis zur völligen Rothglühhitze, so wird das Metall reducirt und nimmt seinen metallischen Glanz wieder an; erniedrigt man die Temperatur, so oxydirt es sich auf's Neue. Mit Zucker oder ein wenig Oel gemengt, wird es beim angehenden Glühen mit einem gelinden Zerknistern reducirt. Auf diese Art bereitet, ist es in Säuren unauflöslich. Es besteht aus 100 Th. Rhodium und 6,71 Th. Sauerstoff, und enthält also 6,288 Procent Sauerstoff.

2) Das mittlere Oxyd erhält man, wenn pulverförmiges Rhodium in einem offenen Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen wird. Ein geringer Zusatz von Salpeter beschleunigt die Oxydation bedeutend. Wenn die Masse zu glühen anfängt, entzündet sich das Rhodium, giebt eine schwache Verpuffung, die Masse schwillt auf und ist nach dem Erkalten dunkelbraun. Das freie Alkali wird durch Wasser ausgezogen. Es enthält kein Rhodium aufgelöst; aber es läßt ein braunes Pulver unauflöst, welches eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Kali ist. Man wäscht es mit kochendem Wasser und zieht dann das Kali mit verdünnter Salpetersäure aus, welche das Oxyd als ein fohbraunes Pulver unauflöst zurückläßt. In der Glühhitze wird es reducirt und giebt Wasser und Sauerstoffgas. Dieses Oxyd verbindet sich nicht allein mit Kali, sondern auch mit anderen Salzbasen. Mischt man z. B. Kalk oder Thonerde mit dem Alkali, so enthält das Oxyd, nach dem Auslaugen des Kalihydrats mit Wasser, die zugesetzte Base; ein Umstand, welcher darauf beruht, daß sich das Kali vorzugsweise mit Wasser zum auflösliehen Hydrat verbindet, da die andere, schwächere Base durch die Unauflöslichkeit der Verbindung mit dem Oxyd verbunden bleibt. Alle diese Verbindungen sind dunkelbraun. Schwefelsäure mit diesem Oxyde digerirt, ent-

wickelt Sauerstoffgas, und Chlorwasserstoffsäure giebt Chlor, wobei sich das Oxydulsalz oder das Chlorür bildet. Es ist hierbei auffallend, daß, weil das Metall eine höhere, Salzbasis bildende Oxydationsstufe hat, das intermediäre Oxyd nicht auf eine solche Art von den Säuren zersetzt wird, daß sich sowohl Oxyd- als Oxydulsalz bilden. Das Metall nimmt in diesem Oxyd doppelt so viel Sauerstoff wie im vorhergehenden auf, und es enthält 11,76 Procent Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität als Säure ist im unlöslichen Kalisalze  $\frac{1}{4}$  seines Sauerstoffgehalts oder 2,94.

3) Die höchste Oxydationsstufe erhält man, wenn das Rhodium, mit überschüssigem Platin verbunden, in Königswasser aufgelöst wird. Aus den zwei niedrigeren Oxydationsstufen kann es gar nicht hervorgebracht werden. Ich habe angeführt, wie man bei der Reinigung des Platins, auf dem nassen Wege, ein in Alkohol unlösliches Doppelsalz von Rhodiumchlorid und Chlornatrium erhält. Aus der Auflösung dieses Salzes wird das Rhodiumoxyd erhalten, wenn man es mit, in geringem Ueberschuß zugesetztem, kaustischem Kali niederschlägt, wobei es als ein flockiger, rothbrauner, eisenoxydähnlicher Körper niederfällt. Dieser ist das Hydrat des Oxyds. Wird das Oxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, so enthält es Ammoniak, ist dunkler von Farbe, und wenn man den getrockneten Niederschlag erhitzt, wird er mit Zischen zersetzt, giebt Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Rhodium. Erhitzt man das Hydrat in einem Destillationsgefäße, so giebt es Wasser und wird schwarz. Bei fortgesetztem Erhitzen trifft in der Masse des Oxyds eine schwache Feuererscheinung ein, es entwickelt sich Sauerstoffgas, und es bleibt Rhodiumoxydul zurück. Wenn diese Erscheinung davon herühren sollte, daß der Sauerstoff in der rückständigen Verbindung, d. h. im Oxydul, mit dem Radical näher verbunden worden ist, als er in der zerstörten, d. h. im Oxyd, damit verbunden war, so findet man leicht die Ursache, warum keines der auf dem trockenen Wege gebildeten Oxyde, worin der Sauerstoff und das Metall

schon inniger verbunden sind, die höhere Oxydationsstufe hervorbringen können, worin die Verbindung weniger innig ist, welche also nur auf dem nassen Wege und unter günstigen Umständen möglich ist, zu denen hauptsächlich die Bildung von Doppelsalz zu gehören scheint. Wir haben Ursache zu vermuthen, daß das Metall hierin mit 3mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden ist.

#### Schwefelrhodium.

Es kann sowohl auf dem trockenen, als auf dem nassen Wege erhalten werden. Man erhält es auf dem trockenen Wege, wenn Rhodium und Schwefel zusammen erhitzt werden, wobei man eine Verbindung erhält, die bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einer Schmelde, schmilzt. Man kann es auch erhalten, wenn das Doppelsalz von Rhodiumchlorid und Chlorammonium mit Schwefel erhitzt werden. Die Verbindung ist graublau und metallisch, und sie enthält, nach Vauquelin, auf 100 Th. Rhodium 25 Th. Schwefel, woraus also folgt, daß es dem intermediären Oxyd proportional ist. Wollaston bediente sich des Schwefelrhodiums, um das Metall in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten. Er schmolz es zu einem Klumpen und verbrannte nachher den Schwefel in offener Luft. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelrhodium, wenn man eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit der Auflösung eines alkalischen Schwefelmetalls mischt, wovon es Anfangs nicht niedergeschlagen wird, aber, erwärmt, ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches der höchsten Oxydationsstufe proportional ist, und welches im Trocknen schwarz und sauer wird, eben so wie Schwefelplatin.

#### Rhodium mit Metallen.

Rhodium schmilzt mit Arsenik zusammen. Das Arsenik kann wieder verjagt werden und läßt das Rhodium als ein zusammenhängendes Korn zurück. Es verbindet sich fast mit allen Metallen, womit man es bisher zu verbinden versucht hat. Ich habe schon erwähnt, daß aus

einigen dieser Verbindungen das zugesetzte Metall aufgelöst wird, indem das Rhodium zurückbleibt, und andere ganz vom Königswasser aufgelöst werden. Mit dem Quecksilber hat man Rhodium noch nicht verbinden können. Mit 3 bis 6 Th. Silber oder Gold geschmolzen, ändert es nicht besonders das äußere Ansehen dieser Metalle. Sie werden aber strengflüssiger und setzen, während des Erkalzens, Rhodiumoxydul auf ihre Oberfläche ab. Man hat das Rhodium, in sehr geringer Menge dem Stahle zugesetzt, zur Verbesserung seiner Eigenschaften (S. Eisen) anwendbar gefunden, und Wollaston hat es wegen seiner Härte und seiner Unveränderlichkeit auf nassem Wege zu metallischen Schreibfedern angewandt. Diese Schreibfedern werden aus zwei elastischen Lamellen von Silber oder Electrum gemacht, welche mit der einen schmalen Längensfläche zusammengelegt und so weit zusammengelöthet werden, daß nur die nöthige Länge der Spalte übrig bleibt. Sie werden dann zugespitzt, und auf die Spitze einer jeden Lamelle wird ein kleines Knöpfchen von Rhodium gesetzt, welches dann die schnelle Abnutzung verhindert, der die Schreibfedern von edlen Metallen unterworfen sind, und wodurch sie bald unbrauchbar werden.

#### 4. Palladium.

Das Palladium findet sich hauptsächlich im Platinsande, welcher es in gediegenem Zustande enthält, doch hat man es auch in einem anderen mit Platin mechanisch gemengten Erze aus Brasilien gefunden. Palladium bildet darin größere und kleinere metallische Schuppen von einer strahligen Textur, worin die Strahlen von der einen Seite der Schuppe divergiren.

Das Palladium wurde im Jahr 1803 von Wollaston entdeckt, welcher, ohne seinen Namen zu erkennen zu geben, eine gewisse Quantität dem Mineralienhändler Forster in London zum Verkauf übergab. Man hatte verschiedene Muthmaßungen über die Natur dieses Kör-

pers, und über seinen Ursprung, und man schien ziemlich allgemein anzunehmen, daß dieses neue Metall eigentlich ein Product der von Mussin-Puschkin vorgeschlagenen Methode sei, Platin mit Hülfe des Quecksilbers zu bearbeiten. Chenevix erklärte dann, daß er durch Kunst Palladium dargestellt habe, als er Auflösungen von Quecksilber und Platin mischte, sie mit schwefelsaurem Eisenoxydul fällte und das Gemisch schmolz; aber seine Methode gelang keinem anderen, und es ist nachher bekannt geworden, daß er zur Schmelzung der Niederschläge Kohlenpulver und Borax anwandte, und daß das, was er eigentlich als Palladium ansah, nichts anderes als eine Verbindung von Platin mit Kiesel und Bor war. Endlich gab Wollaston folgende Methode zur Darstellung dieses bis zu der Zeit problematischen Metalls an: Man löst Platinsand in Königswasser auf, dampft die Auflösung bis zum Verjagen der freien Säure ab, oder neutralisirt sie sehr genau mit kaustischem Natron, und setzt dann eine Auflösung von Cyanquecksilber so lange hinzu, als noch etwas niedergeschlagen wird. Es geschieht bisweilen, daß anfangs kein Niederschlag statt findet, aber dieser erfolgt dann nach einer Weile. Das Palladium wird allein niedergeschlagen, weil keines der übrigen Metalle das Quecksilbersalz zersetzt. Der Niederschlag ist hellgelb, und giebt bei einer starken Glühhitze reines metallisches Palladium. Man erhält aus dem Platinsande ungefähr  $\frac{1}{8}$  Procent Palladium. Vanquelin hat eine andere Methode, das Palladium darzustellen, angegeben, welche weniger leicht ist. Das bei der Ausziehung des Platins mit Zink niedergeschlagene Metallgemenge (Siehe Seite 170.) wird erst mit Salpetersäure digerirt und dann mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen, in Königswasser aufgelöst, die Auflösung durch Abdampfung neutralisirt und mit Salmiak niedergeschlagen, welcher das Platin abscheidet, und wovon noch mehr beim Abdampfen bis beinahe zur Trockne abgeschieden wird; gewöhnlich aber ist das bei dem Abdampfen sich absetzende Platinsalz etwas röthlich von ein wenig Iridium. Die concentrirte Flüssigkeit wird nun



mit Wasser verdünnt, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und zu dem filtrirten Gemische Ammoniak in kleinen Antheilen zugefügt und umgerührt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag besteht aus kleinen, rosenfarbenen Krystallnadeln und soll ein basisches Doppelsalz von Palladium sein. Man giebt genau acht, wann das Ammoniak keinen Niederschlag mehr bewirkt, filtrirt dann und verdampft die Flüssigkeit zur Krystallisation \*). Die Krystalle sind hauptsächlich ein ammoniakalisches Doppelsalz von Rhodium, welches rubinrothe sechsseitige Prismen bildet, worunter sich aber auch nicht selten vierseitige Prismen von gelbgrüner Farbe finden, welche ein neutrales ammoniakalisches Doppelsalz von Palladium sind, das man von dem Rhodiumsalze dadurch trennen kann, daß man es pulvert und das Palladiumsalz mit Alkohol von 0,837 auszieht. Aus diesen Palladiumsalzen erhält man dann das Metall reducirt, wenn sie allmählich bis zur starken Glühhitze erhitzt werden.

Dieses Metall ist dem Ansehn nach dem Platin völlig ähnlich. Es ist sehr geschmeidig, und sein eigenthümliches Gewicht ist im geschmolzenen Zustande 11,3, und nachdem es gewalzt ist 11,8. Es ist sehr strengflüssig und feuerfest. Zum Sauerstoff hat es eine schwache Verwandtschaft und bleibt auch beim Weißglühen metallisch. In einer gewissen Temperatur läuft es auf der Oberfläche mit bläulicher Farbe an und wird suboxydirt, aber bei einer höheren wird es wieder metallisch. Auf der positiven Seite in der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt, und im Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird es höchst unbedeutend angegriffen; aber es giebt jedoch diesen Säuren eine mehr oder weniger rothe Farbe. Von Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe aufgelöst; die Säure wird in salpetriche Säure verwandelt, und man sieht kein Salpetergas sich entwickeln, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, wo

---

\*) Die Mutterlauge enthält meistens viel Kupfer, Eisen und Quecksilber, so wie sehr geringe Mengen jener edleren Metalle.

durch alsdann die salpetriche Säure zersetzt wird. Es wird leicht von Königswasser aufgelöst. Von einer Auflösung des Jods in Alkohol, welche man darauf eintrocknet, wird das Palladium schwarz, das Platin wird aber dadurch nicht angegriffen, wodurch man diese beiden Metalle von einander unterscheiden kann, wenn sie schon verarbeitet sind.

#### Palladiumoxyd.

Man erhält es, wenn eine Auflösung von Palladium in Salpetersäure zur Trockne abgedampft und bei einer Wärme, die nahe bis zum Glühen geht, erhitzt wird, bis die Säure verjagt ist. Man erhält es dann in schwarzen, glänzenden Stücken, die ein schwarzes Pulver geben. Es wird in diesem Zustande langsam von Säuren aufgelöst und muß gekocht werden, um von Chlorwasserstoffsäure völlig aufgenommen werden zu können. Es entwickelt sich dabei kein Chlor. Wird das Oxyd aus der Auflösung in Salpetersäure mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein rothgelbes Pulver, welches das Hydrat des Oxyds ist. Es soll zum Theil in den kaustischen Alkalien auflöslich sein, und Ammoniak soll es mit blaugrüner Farbe auflösen, das übrigens schon vom Metall eine schwache blaue Farbe erhalten soll. Das Oxyd besteht aus 12,44 Th. Sauerstoff und 87,56 Th. Metall, oder 100 Th. Palladium nehmen 14,207 Th. Sauerstoff auf.

#### Schwefelpalladium.

Das Palladium verbindet sich leicht und unter Feuererscheinung mit dem Schwefel zu einer leichtflüssigen, grauweißen, metallglänzenden und spröden Masse. Geröstet wird es sehr langsam zersetzt und giebt ein rothbraunes Pulver, welches Palliumoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure zu sein scheint, und welches in Chlorwasserstoffsäure leicht aufgelöst und, stark geglüht, reducirt wird. Wollaston schmolz Schwefelpalladium mit Borax zusammen, um das Palladium, ohne es zu schmelzen, zusammenhängend zu machen. Der Schwefel wurde abge-

schieden und das rückständige Metall konnte gehamert und gewalzt werden. Man erhält Schwefelpalladium auf dem nassen Wege, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Palladium geleitet wird. Es ist dunkelbraun von Farbe. 100 Th. Palladium nehmen 28,58 Th. Schwefel auf, und das Schwefelpalladium besteht aus 22,23 Th. Schwefel und 77,77 Th. Metall.

Phosphor giebt mit Palladium eine leichtflüssige Verbindung.

#### Kohlenstoffpalladium.

Mit Kohle läßt sich Palladium nicht zusammenschmelzen, obgleich Kohlenstoff eine sehr große Verwandtschaft zu diesem Metalle besitzt. Wöhler hat entdeckt, daß wenn man ein Blech von Palladium in die Flamme einer Weingeistlampe hält, oder wenn man es aufrecht in dieselbe stellt, das Metall davon beruht wird, obgleich Alkohol auf andere Körper keinen Ruß absetzt. Läßt man das Metall länger in der Flamme, so wachsen auf den Seiten desselben ähnliche warzenartige Kohlenmassen aus, wie sie sich öfters an den Docht brennender Lichter ansetzen. Nimmt man einen solchen kohligen Auswuchs ab und verbrennt ihn, so hinterläßt er ein feines Skelett von Palladium; die Stelle, wo er saß, ist uneben, und das ganze Palladiumblech so mit Kohlenstoff verbunden worden, daß es durchaus nicht mehr gebogen werden kann, sondern quer abbricht. Nimmt man Palladium in dem porösen Zustand, worin es durch Reduction von Palladiumsalz erhalten wird und legt es glühend auf den Docht einer nicht angezündeten Weingeistlampe, so überzieht es sich bald mit einer, vielmal sein Volum übersteigenden, Kohlenmasse, welche, so lange man sie liegen läßt, fortfährt zu glühen und Dämpfe von brenzlicher Essigsäure zu entwickeln. Diese ganze Kohlenmasse enthält Palladium, und wenn man, selbst auch von ihrer äußersten Oberfläche, etwas verbrennt, so bleibt nach dem Verbrennen Palladium zurück. Diese Eigenschaft, Kohle aus der Flamme zu fällen und sich damit zu verbinden,

ist dem Palladium eigenthümlich. Platin und Eisen zeigen Spuren davon.

#### Palladium und Metalle.

Mit Arsenik, Eisen, Wismuth, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Platin und Gold, giebt es meistens spröde Legirungen. Mit Nickel giebt es eine dehnbare Mischung. Mit Quecksilber giebt es ein flüssiges Amalgam, wenn viel Quecksilber mit einer Palladiumauflösung geschüttelt wird, aber wenn überschüssiges Palladium von Quecksilber gefällt wird, erhält man ein schwarzes Metallpulver, welches aus 46,74 Th. Quecksilber und 53,26 Th. Palladium besteht, und woraus das Quecksilber nur durch eine lange fortgesetzte Weißglühhitze verjagt werden kann.

Man hat das Palladium auf astronomischen und mathematischen Instrumenten, worauf genaue und feine Gradirung nothwendig ist, anzuwenden vorgeschlagen. Man muß sich dazu, um besser sehen zu können, eines weißen Metalles bedienen, und obgleich das Silber in diesem Falle hinsichtlich der Farbe nichts zu wünschen übrig läßt, so läuft es doch mit der Zeit von schwefelhaltigen Einmengungen in der Luft an, und wird zuerst gelb und dann schwarz. Diefs geschieht nicht mit Palladium, welches auch mit allem Vortheil zu dem gradirten Zirkelbogen auf dem berühmten Mural-Zirkel in dem Observatorium zu Greenwich in England benutzt worden ist.

#### 5. Silber. (*Argentum.*)

Das Silber kommt metallisch theils ziemlich rein und krystallisirt oder in metallischen Vegetationen, theils in Verbindung mit Gold, Antimon, Arsenik oder Quecksilber, aber am gewöhnlichsten als Schwefelsilber entweder allein, oder mit anderen Schwefelmetallen, als Kupfer, Blei, Antimon, gemischt, selten als Chlorsilber vor.

Man gewinnt es aus seinen Erzen, nach ihrer verschiedenen Zusammensetzung. Das gewöhnlichste Silbererz ist Schwefelblei (Bleiglanz), welches etwas eingemeng-

tes Schwefelsilber enthält. Die Quantität des Silbers geht selten über 16 Loth auf den Centner, und der gewöhnliche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth.

Um das Silber aus dem Bleiglantz zu erhalten, wird die Bergart zerpocht, und das leichtere, welches das Steinpulver ist, wird vom schwereren Bleierz abgspühlt. Dieses wird darauf getrocknet, in eigenen Oefen geröstet, so daß der Schwefel wegbrennt, die geröstete Masse wird dann mit Kohle niedergeschmolzen. Man erhält mit der Schlacke silberhaltiges Blei, welches sich am Boden des Ofens sammelt. Dieses Blei wird nachher auf einem sehr platten Ofen, welcher Treibheerd genannt wird und die Form einer großen, flachen Schüssel hat, geschmolzen. Er wird von ausgelaugter Holzasche gemacht. Nachdem das Metall in glühenden Fluß gekommen ist, läßt man Luft mit zwei Blasebälgen über die Oberfläche des Metalls hinstreichen, wodurch das Blei oxydirt wird. Es bildet sich zuerst eine Rinde von einem schwerflüssigen Oxyd, die zwei bis dreimal abgezogen wird; nachher aber entsteht flüssiges Bleioxyd, Glätte, die man an der Seite des Ofens durch eine angebrachte Vertiefung abfließen läßt; diese ist den Blasebälgen gegenüber gestellt, damit das Bleioxyd von der Luft dahin getrieben werde. Ein Arbeiter ist dabei immer beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd aus dem Wege zu räumen und dem geschmolzenen freien Ablauf zu verschaffen, weil die Operation abgebrochen wird, wenn die Oberfläche des Metalls sich bedeckt. Der Zweck dieses Verfahrens ist, die oxydationsfähigeren Metalle, gewöhnlich ein wenig Kupfer, Eisen und Zink, mit dem Blei zugleich wegzubrennen, worauf endlich das Silber beinahe rein zurückbleibt. Es muß jedoch noch einmal in einem dem vorhergehenden ähnlichen, aber kleineren Ofen, Pest genannt, umgeschmolzen werden. Dieser Ofen ist von wohl ausgelaugter Laubholz- asche in einen eisernen Ring geschlagen, und ist einer großen Schüssel mit einem dicken Boden und einer sehr geringen Vertiefung ähnlich. Die Masse wird hier in einer strengeren Hitze gehalten, weil das weniger bleihal-

tige Silber schwerflüssiger ist, und alle sich bildende Bleiglätte jetzt vom Test absorbirt wird. Am Ende erhält sie an der Oberfläche die Farben des Regenbogens und wird darauf mit einmal klar und spiegelglänzend. Man nennt dieses das Blicken des Silbers und es zeigt an, daß jetzt alles Blei verbrannt, und das Silber allein übrig ist.

Wenn das Silber nicht in Verbindung mit Bleiglanz vorkommt, so bedient man sich eines anderen Processes zu seiner Darstellung, nämlich der Amalgamation. Diese ist theils in Amerika, theils in Freyberg in Sachsen im Gebrauch, um das Silber aus Erzen zu ziehen, die Arsenik, Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer, aber wenig oder gar kein Blei enthalten. Man untersucht den Silbergehalt des Erzes, und mischt dann die Erze von verschiedenem Gehalte so zusammen, daß das Ganze einen Gehalt von  $7\frac{1}{2}$  bis 8 Loth Silber auf den Centner erhält. (In anderen Proportionen läßt sich das Silber nicht völlig ausscheiden.) Enthält das Erz keinen Schwefelkies, so muß man ihn zusetzen; das Ganze wird zu feinem Pulver zerpocht und darauf mit 8 bis 9 Procent Kochsalz gemischt. Dieses Gemenge wird unter Umrührung in einem Reverberirofen geröstet. Es bildet sich dabei Schwefelsäure, die das Kochsalz zersetzt, dessen Chlor sich theils mit dem Silber zu Chlorsilber verbindet, und theils in Verbindung mit dem Eisen und dem Schwefel entweicht. Nach beendeter Röstung wird die zusammengebackene Masse auf einer Mühle zum feinen Mehl gemahlen, dieß wird in Tonnen mit Wasser gemischt und mit Eisenstücken und Quecksilber versetzt. Die Tonnen werden entweder durch ein Wasserrad auf Axen umgetrieben, oder man läßt eine Art von Umrührer in ihnen umbertreiben. Während des Umschüttelns wird das Chlorsilber vom Eisen reducirt, und das abgeschiedene Silber vom Quecksilber aufgenommen, mit welchem es ein flüssiges Gemenge, Amalgam genannt, bildet. So lange die Zersetzung fortwährt, merkt man, daß im Sommer der Inhalt der Tonnen um einige Grade wärmer ist, als die umgebende Luft. Das Quecksilber wird aus den Tonnen gezapft, die Masse durch

tes Schwefelsilber enthält. Die Quantität selten über 16 Loth auf den Centner, welche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth.

Um das Silber aus dem Bleiglanz die Bergart zerpocht, und das leichtere, pulver ist, wird vom schwereren Bleierz es wird darauf getrocknet, in eigenen O das der Schwefel wegbrennt, die gerös dann mit Kohle niedergeschmolzen. Man Schlacke silberhaltiges Blei, welches sich Ofens sammelt. Dieses Blei wird nachher platten Ofen, welcher Treibheerd genannt Form einer großen, flachen Schüssel hat, Er wird von ausgelaugter Holzasche gemacht das Metall in glühenden Fluß gekommen Luft mit zwei Blasebälgen über die Oberfläche hinstreichen, wodurch das Blei oxydirt wird sich zuerst eine Rinde von einem schwerflüss die zwei bis dreimal abgezogen wird; nachher steht flüssiges Bleioxyd, Glätte, die man an des Ofens durch eine angebrachte Vertiefung läßt; diese ist den Blasebälgen gegenüber gegen das Bleioxyd von der Luft dahin getrieben, Arbeiter ist dabei immer beschäftigt, das erste oxyd aus dem Wege zu räumen und dem freien Ablauf zu verschaffen, weil die Opebrochen wird, wenn die Oberfläche des Metdeckt. Der Zweck dieses Verfahrens ist, die fähigeren Metalle, gewöhnlich ein wenig Kupfer und Zink, mit dem Blei zugleich wegzubrennen endlich das Silber beinahe rein zurückbleibt. doch noch einmal in einem dem vorhergehenden aber kleineren Ofen, Test genannt, umgeschmolzen. Dieser Ofen ist von wohl ausgelaugter Holzasche in einen eisernen Ring geschlagen, und in einer großen Schüssel mit einem dicken Boden und einer geringen Vertiefung ähnlich. Die Masse wird in einer strengeren Hitze gehalten, weil das wen





tes Schwefelsilber enthält. Die Quantität des Silber selten über 16 Loth auf den Centner, und der geliche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth.

Um das Silber aus dem Bleiglanz zu erhalten, die Bergart zerpocht, und das leichtere, welches das pulver ist, wird vom schwereren Bleierz abgeseiht. es wird darauf getrocknet, in eigenen Oefen geröstet, daß der Schwefel wegbrennt, die geröstete Masse dann mit Kohle niedergeschmolzen. Man erhält in Schlacke silberhaltiges Blei, welches sich am Boden des Ofens sammelt. Dieses Blei wird nachher auf einer platten Ofen, welcher Treibheerd genannt wird in Form einer großen, flachen Schüssel hat, geschmolzen. Er wird von ausgelaugter Holzasche gemacht. Nachdem das Metall in glühenden Fluß gekommen ist, läßt man die Luft mit zwei Blasebälgen über die Oberfläche des Bleis hinstreichen, wodurch das Blei oxydirt wird. Es bildet sich zuerst eine Rinde von einem schwerflüssigen Bleioxyd, die zwei bis dreimal abgezogen wird; nachher absteht flüssiges Bleioxyd, Glätte, die man an der Seite des Ofens durch eine angebrachte Vertiefung abläßt; diese ist den Blasebälgen gegenüber gestellt, das Bleioxyd von der Luft dahin getrieben werden. Der Arbeiter ist dabei immer beschäftigt, das erstarrte Bleioxyd aus dem Wege zu räumen und dem geschmolzenen Blei freien Ablauf zu verschaffen, weil die Operation unterbrochen wird, wenn die Oberfläche des Metalls sich mit Oxyd deckt. Der Zweck dieses Verfahrens ist, die oxydierfähigeren Metalle, gewöhnlich ein wenig Kupfer, und Zink, mit dem Blei zugleich wegzubrennen, und endlich das Silber beinahe rein zurückbleibt. Es muß doch noch einmal in einem dem vorhergehenden ähnlichen, aber kleineren Ofen, Test genannt, umgeschmolzen werden. Dieser Ofen ist von wohl ausgelaugter Lausche in einen eisernen Ring geschlagen, und ist in Form einer großen Schüssel mit einem dicken Boden und einer geringen Vertiefung ähnlich. Die Masse wird bei einer strengeren Hitze gehalten, weil das Silber bei

dünnes Fell geprefst, worin eine feste Verbindung Silber und Quecksilber zurückbleibt. Diese wird in diesen Anstalten, *per descensum*, destillirt, wobei das Quecksilber in Wasser aufgefangen wird, und das Silber ein poröser Kuchen zurückbleibt. Diese Operation, verwickelt zu sein scheint, ist jedoch sehr einfach, und in Sachsen zu einer solchen Vollkommenheit gebracht, daß nicht ein halbes Procent Quecksilber im Jahre da verloren geht, und alles Silber vollkommen ausgeschieden wird.

Man nennt das im Großen gewonnene Silber *ber* fein, und es ist ziemlich rein, obgleich es doch nicht chemisch rein genannt werden kann. Man kann es in diesem Zustande auf folgende Art erhalten: Das Silber wird in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung wird filtrirt und mit einer filtrirten, warmen Auflösung von Kochsalz gemischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es schlägt sich dabei Chlorsilber nieder, während die anderen Metallsalze in der Auflösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Um nun das Silber daraus zu erhalten, schmilzt man in einem Tiegel doppelt so viel Pottasche, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man, nach und nach, ein wenig vom Silbersalze ein, welches dann unter Entwicklung von Sauerstoffgas und kohlensaurem Gas reducirt wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einem Klumpen am Boden gesammelt hat. Wenn man das Silbersalz mit der Pottasche unmittelbar mengt, und sie darauf mit einander zusammenschmilzt, so entsteht im Gemenge während der Zersetzung ein Aufbrausen, und man verliert dadurch viel Silber, daß es an den Wänden des Tiegels umhergesprüht wird; überdiß kann auch die geschmolzene Pottasche leicht über den Rand des Tiegels steigen.

Reines Silber hat von allen Metallen die weißeste Farbe, und nimmt die schönste Politur an. Es ist härter

**Gold**, aber weicher als Kupfer, und nach dem Golde geschmeidigste aller Metalle; ein Gran Silber kann einem Drathe von 400 Fuß Länge ausgezogen werden. Ein Drath von 0,3 Linie an Durchmesser, trägt, nach dem Sickingen, 20 Pfund 11 Unzen, ehe er bricht. Das Silber schmilzt bei einer noch niedrigeren Temperatur, als Gold und Kupfer, ungefähr bei  $+540^{\circ}$ . Bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennsiegels, geht es in's Kochen und versiegt. Es ist jedoch dabei zu bemerken, daß polirtes Silber gar nicht im Brennpunkt bei einer Temperatur schmilzt, die das Platin in Fluß bringt, weil die glatte Oberfläche des Silbers die Lichtstrahlen unzerstört reflectirt. Wenn vollkommen reines Silber erstarrt, bildet sich eine kleine Vegetation an der Oberfläche des Silbers, wobei bisweilen Silber verspritzt. Man nennt dieses das Spritzen des Silbers. Die Ursache dieser Erscheinung war lange unbekannt, aber neulich hat Lucas gezeigt, daß es davon herrührt, daß das Silber im Schmelzen eine kleine Menge Sauerstoffgas aufnimmt, die im Augenblick des Erstarrens fortgeht. Daß es sich so verhält, hat Lucas dadurch bewiesen, daß 1) wenn einige Pfund geschmolzenes Silber unter einer gläsernen Glocke, die auch mit Wasser gefüllt ist, in Wasser gegossen werden, sich vom erstarrenden Silber eine kleine Menge Luft entwickelt, die beinahe reines Sauerstoffgas ist, und 2) wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers kurz vor dem Gestehen mit Kohlenstaub bedeckt wird, das Metall nicht spritzt, sondern seine Oberfläche statt dessen von feinen Krystallnetzen durchwebt wird. Ein Gehalt von 1 Procent Kupfer ist schon hinreichend, das Silber von der Aufnahme des Sauerstoffs und folglich vom Spritzen abzuhalten.

Wenn man das Silber langsam kalt werden läßt, so erhält man bisweilen größere Krystalle davon, welche entweder 4seitige Pyramiden, oder regelmäßige Octaëder sind. Bei der Reduction in der galvanischen Säule erhält man das Silber krystallisirt, zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfel mit abgestumpften Kanten. Das eigen-

thümliche Gewicht des Silbers ist zwischen 10,474 bis 10,542.

Es hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, und wird für sich, bei keiner Temperatur, weder von der Luft, noch vom Wasser oxydirt. Bei sehr hohen Temperaturen kann jedoch das Silber unter gewissen Umständen zur Oxydation gebracht werden, z. B. wenn man mit einem sehr feinen Silberblatte eine starke galvanische Batterie entladet, oder wenn man auf einer glühenden Kohle das Silber einem Strom von Sauerstoffgas aussetzt, wobei es, nach Vauquelins Versuchen, mit einer conischen Flamme brennt, die unten gelb, in der Mitte purpurfarbig und oben blau ist. Fängt man den sich dabei bildenden Rauch auf, so findet man, daß er aus Silberoxyd besteht. Durch Beimischung fremder Stoffe, die bei einer höheren Temperatur zum Silberoxyd Verwandtschaft äußern, kann man bisweilen in einer Hitze, wobei das Metall schmilzt, eine geringe Quantität Silber oxydiren, wobei sich dann ein gelbes Glas bildet. Salpetersäure ist für Silber das beste Auflösungsmittel. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen; seine Oberfläche wird jedoch, eine Zeit lang damit digerirt, mit Chlorsilber bedeckt. Das Silber widersteht bei der Glühhitze, besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platintiegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden, von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden.

#### Silberoxyde.

Vom Silber kennen wir bis jetzt nur zwei Oxydationsstufen, Oxyd und Superoxyd \*). a) Das Oxyd

\*) Faraday giebt an, daß das Silber eine noch niedrigere Oxy-

erhält man, wenn das Silber in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit kaustischem Kali oder mit Kalkwasser gefällt wird. Es hat eine graubraune Farbe und wird beim Trocknen dunkel. Es enthält, nach Thénards und Gay-Lussacs Versuchen, kein Wasser, und bildet also kein Hydrat. Sein eigenth. Gewicht ist, nach Herapath, 7,143. Stellt man dieses Oxyd in's Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab, und bildet ein schwarzes Pulver. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses ein Suboxyd oder ob es reducirtes metallisches Silber sei. Es ist unbekannt, ob das Silberoxyd von kaustischen, feuerfesten Alkalien aufgelöst wird. Mit kaustischem Ammoniak verbindet es sich zu einem, wegen seiner heftig explodirenden Eigenschaft, sehr gefährlichen Körper, Knallsilber genannt. Es wurde im Jahr 1788 von Berthollet entdeckt. Man erhält dieses Präparat, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Kalkwasser niedergeschlagen, und das Oxyd auf ein Filtrum gebracht wird; man wäscht es dann aus, und legt es auf Löschpapier, damit dieses so viel als möglich das Wasser einziehe. Das noch nasse Oxyd wird darauf mit kaustischem Ammoniak übergossen, womit man es einige Stunden in Be-

---

dationsstufe habe, als die, welche in den Silbersalzen die Basis bildet. Man erhält sie, nach seinen Versuchen, wenn gewöhnliches Silberoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. Die Auflösung wird vom Unaufgelösten, welches Knallsilber ist, abfiltrirt und bei gelinder Wärme abgedampft, bis das Ammoniak verfliegen ist, das Oxyd bleibt alsdann als ein graues, glänzendes Pulver zurück. Bei der Bildung dieser Oxydationsstufe soll sich Stickstoffgas entwickeln. Dieses Oxyd soll  $\frac{2}{3}$  so viel Sauerstoff als das gewöhnliche enthalten. Da Faraday angiebt, daß Salmiak aus der ammoniakalischen Flüssigkeit gewöhnliches Chlorsilber niederschlägt, und da man im Allgemeinen gefunden hat, daß die Ammoniakauflösung, unter Abdampfung, Knallsilber in kleinen Krystallen giebt, so scheint Faraday's Angabe einer nähern Untersuchung zu bedürfen, ehe sie für richtig angenommen werden kann. Thénard glaubte bei seinen Versuchen über das Superoxyd des Wasserstoffs gefunden zu haben, daß sowohl Silberoxyd, als salpetersaures Silberoxyd, durch Behandlung mit einem sehr verdünnten Wasserstoffsuperoxyd, in ein niedrigeres Silberoxyd, als das gewöhnliche, verwandelt wird; aber er hat diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

rührung läßt. Man gießt darauf die Flüssigkeit ab und legt das schwarze Pulver sehr vorsichtig in sehr kleinen Quantitäten auf Löschpapier. Dieses schwarze Pulver ist das Knallsilber. Drückt man es mit einem harten Körper, während es noch nass ist, so explodirt es mit einer beispiellosen Heftigkeit, und wenn es trocken ist, braucht man es zuweilen nur mit einem Federkiel zu berühren. Ich muß jüngere Leser darauf aufmerksam machen, deren Neugierde von den ungewöhnlich heftigen Wirkungen dieses Präparats gereizt werden könnte, daß es auch in den Händen erfahrener und vorsichtiger Chemiker gefährlich gewesen ist und Unglück verursacht hat. Man würde das Leben wagen, wenn man versuchte es in eine Glasflasche hineinzubringen. Die vom Knallsilber abgossene Flüssigkeit enthält eine Auflösung davon im kautschischen Ammoniak. Es wird bei dem Abdampfen etwas davon zersetzt. Silber wird reducirt, und es entwickelt sich Stickstoffgas, und während daß das Ammoniak verfliegt, schießen kleine, undurchsichtige, glänzende Krystalle an, die, wenn sie selbst in der Flüssigkeit mit einem harten Körper berührt werden, explodiren, das Gefäß in Stücken schlagen, und die Flüssigkeit umherwerfen. Die Ursache dieser Explosion ist leicht einzusehen. Das Ammoniak reducirt das Oxyd und bringt in einem Augenblick Wasser und Stickstoffgas hervor; aber es ist dabei sonderbar genug, daß so kleine Ursachen im Stande sind die Verwandtschaften aufzuheben, die dem Knallsilber seine Existenz gaben. Man kann sich jedoch vorstellen, daß das Eintreten der stärkeren Verwandtschaft so nahe liegt, daß der geringste Umstand der Verwandtschaft des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff des Silberoxyds das Uebergewicht giebt. So lange das Knallsilber noch in aufgelöster Form da ist, wird es langsamer zersetzt und kann gekocht werden, ohne zu explodiren; aber hat es einmal feste Form angenommen, so ist ein ganz gelinder Stoß hinreichend, es zu zerstören. — Nach Bucholz's Versuchen wird das Silberoxyd in sehr kleiner Menge in Barytwasser aufgelöst. Im Schmelzen wird das Silberoxyd  
in

in Glasflüssen aufgelöst, welche davon eine gelbe Farbe annehmen. Man bereitet von diesem Oxyd auf folgende Art eine gelbe Emaille: 3 Theile Bleiglas und 1 Theil zum groben Pulver zerriebenes Flintglas, werden mit einer Auflösung von  $\frac{1}{2}$  Theil Silber in Salpetersäure übergossen, worauf das Gemenge unter Umrühren abgedampft und gegen Staub wohl verwahrt wird. Die trockene Masse wird geschmolzen und ausgegossen. Zu feinem Pulver gerieben, wird es darauf zum Emailmalen angewandt. Wenn das aufgelegte Gemälde geschmolzen ist, hält man es, noch glühend, in den Rauch brennender Vegetabilien, wobei die schöne gelbe Farbe zum Vorschein kommt. Das Silberoxyd besteht aus 93,11 Th. Silber und 6,89 Th. Sauerstoff; oder 100 Th. Silber nehmen 7,3986 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Superoxyd wurde von Ritter entdeckt. Man erhält es an dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladen wird. Es schießt, nach Ritter, in 3 bis 4 Linien langen, metallischglänzenden Krystallnadeln an, die sich kreuzweise durchschneiden. Nach von Grotthufs soll es Tetraëder bilden. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, giebt es Chlorgas und Chlorsilber; und von Grötthufs giebt an, daß es, in Ammoniak gelegt, Stickgas mit so vieler Heftigkeit entwickelt, daß die Theile des Oxyds mit einer raketenähnlichen Bewegung in der Flüssigkeit herumgetrieben werden, und die ganze Masse in einigen Augenblicken zu Schaum wird. Mit Phosphor gemischt, verpufft es durch einen Hammerschlag. Erhitzt wird es mit Zerknistern zersetzt und giebt reines Silber. Es wird von Salpetersäure aufgelöst, Phosphorsäure aber und Schwefelsäure entwickeln Sauerstoffgas und geben Silberoxydsalze.

#### Schwefelsilber.

Mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht zu einer bleigrauen, metallischen Masse, die leichtflüssiger als das Silber, krystallinisch und so weich ist, daß sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Diese Ver-

bindung kommt auch in der Natur vor, zuweilen in Krystallen, zuweilen in Dendriten oder Stücken. Sie ist so weich, daß König August von Pohlen aus einigen Stücken Schwefelsilber Medaillen schlagen liefs, die unter seiner Regierung aus den Silbergruben in Sachsen erhalten wurden. Der Schwefel hat zum Silber eine sehr grofse Verwandtschaft, so daß es schwer ist, diese Verbindung durch Röstung zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Salpeter verliert man oft Silber durch's Aufbrausen. Die vortheilhafteste Methode, das Silber zu reducirn, ist, die Schwefelverbindung zu schmelzen und sie darauf mit einem glühenden Eisen umzurühren, bis man sieht, daß die Masse Schwefeleisen und metallisches Silber gebildet hat, welches nachher durch Umschmelzung mit Salpeter und etwas Borax vom Eisen gereinigt wird. Schwefelsilber kann mit Silber in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Wenn man Silber lange in Wohnzimmern aufbewahrt, so läuft die Oberfläche mit einer anfangs dunkelen, gelblichen Farbe an, die endlich immer schwärzer wird. Diese Anlaufung ist Schwefelsilber, von dem Schwefel verursacht, welcher durch die Ausdünstungen von Menschen und Thieren erzeugt wird; daher läuft das Silber an den Orten besonders stark an; wo schwefelhaltige Mineralien, z. B. Steinkohlen, gebrannt werden, wie in England, oder wenn man eingelaugte Fische, verfaulte Eier u. a. mit silbernen Löffeln berührt. Man reinigt ein so angelaufenes Silber leicht mit Ruß und Essig, oder am besten mit einer Auflösung von mineralischem Chameleon (Manganoxyd, welches mit Salpeter geglüht worden ist). Schwefelsilber wird auch erhalten, wenn Silbersalze durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden, oder wenn Silber im Schmelzen von Schwefelkalium aufgelöst und das Schwefelkalium darauf mit Wasser ausgezogen wird. 100 Th. Silber nehmen 14,883 Th. Schwefel auf, oder 100 Th. Schwefelsilber bestehen aus 87,05 Th. Silber und 12,95 Th. Schwefel. Schwefelsilber verbindet sich leicht mit Schwefelantimon. Diese Verbindung kommt in der Natur als Rothgültigerz krystallisirt vor. Sie



hat eine schöne, rothe Farbe und ist nicht selten durchsichtig. Das Silber und das Antimon sind darin mit einer gleichen Quantität Schwefel verbunden. Man glaubte lange, daß die Verbindung Antimonoxyd enthalte, aber von Bonsdorff hat gezeigt, daß sie keine Spur von Sauerstoff enthält.

#### Phosphorsilber.

Silber verbindet sich sehr leicht auch mit Phosphor. Die Verbindung ist weiß, krystallinisch, körnig im Bruch, spröde, und läßt sich mit dem Messer schneiden. Das Silber verbindet sich im Schmelzen mit mehr Phosphor, als es nach dem Erkalten zurückhalten kann; es scheidet sich dann ein Theil des Phosphors ab und verbrennt, wenn die Masse erstarrt. Diese Verbindung soll aus 80 Th. Silber und 20 Th. Phosphor bestehen.

Das Silber verbindet sich im Zusammenschmelzen sehr leicht mit einer geringen Quantität sowohl von Kohlenstoff als Kiesel, welche bei der Auflösung des Metalls wieder abgeschieden werden. Man hat angegeben, daß es in der elektrischen Säule auch mit Wasserstoff verbunden werden kann, aber dieses erfordert Bestätigung.

#### Silberlegirungen.

Die Legirungen des Silbers mit den Metallen der Alkalien und der Erden sind noch unbekannt. Silber verbindet sich leicht mit Selen. Silber wird von Seldendämpfen und von Selenwasserstoffsäure geschwärzt. Die Verbindung läßt sich sehr leicht sowohl auf nassem Wege, durch Fällung eines Silbersalzes mit Selenwasserstoffsäure, als auf trockenem Wege, durch Zusammenschmelzung von Silber mit Selen, bewerkstelligen. Das auf nassem Wege dargestellte Selen Silber schmilzt leicht zu einer silberweißen Kugel, welche sich etwas ausplatteln läßt, und welche sich weder durch Röstung noch durch Schmelzung mit Borax, Alkali oder Eisen ganz von Selen befreien läßt, welches letztere sich darin zu einer körnigen, dunkel gelbgrauen Verbindung auflöst. Wird gefälltes Selen Silber

mit mehr Selen vermischt und geschmolzen, so nimmt es noch eine neue Menge davon auf, welche es im Glühen behält. Es schmilzt mit spiegelnder Oberfläche, und ist nach dem Erkalten grau und weich. Die zugesetzte Menge kann durch Röstung verjagt werden. Das gefällte Selen-silber besteht aus 73,16 Th. Silber und 26,84 Th. Selen. In dem durch Schmelzung mit Selen gesättigten Selensilber nimmt das Silber doppelt so viel Selen auf, und es besteht aus 57,68 Th. Silber und 42,32 Th. Selen. Mit Arsenik verbindet sich das Silber leicht und behält einen Theil davon selbst im strengsten Feuer. Die Verbindung ist unschmelzbar. Diese Verbindung kommt in der Natur vor, obgleich sie sehr selten ist; von den Mineralogen wird sie Arseniksilber genannt. Mit Wolfram verbindet es sich beim Zusammenschmelzen, nach d'Elhujars Versuchen. Die Verbindung ist blafsbraun, schwammig und etwas streckbar. Mit Molybdän giebt es ein graues, körniges und sprödes Gemisch. Silber und Antimon geben eine spröde Metallmasse, die durch Schmelzung unter dem Zutritt der Luft leicht zersetzt wird, während das Antimon zu Oxyd verbrennt, welches sich sublimirt und als Rauch entweicht. Diese Verbindung kommt im Mineralreich vor und wird da Antimonsilber genannt. Das Silber wird leicht mit Wismuth zur spröden Metallmasse verbunden, die durch Abtreiben wieder zersetzt wird, eben so wie die Verbindung des Silbers mit Blei. Zinn giebt mit Silber eine spröde Masse, und eine sehr kleine Portion Zinn ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Silbers zu zerstören. Dagegen ist ein Gemisch von 1 Th. Silber mit 2 Th. Zinn etwas streckbar. Die beste Art, sie zu trennen, ist, das Gemenge durch die Feile zu zerkleinern und die Feilspähne mit Quecksilberchlorid zu destilliren. Silber und Blei schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur, als das Silber allein, zusammen. Das Gemenge ist geschmeidig und wird durch Glühen zersetzt, so wie ich es schon erwähnt habe und weiter unten anführen werde. Silber und Zink geben eine feinkörnige, spröde Metallmasse. Nickel und Sil-

ber schmelzen leicht zusammen; die Verbindung ist geschmeidig. Das Silber verbindet sich nicht mit Kobalt. Schmilzt man beide zusammen, so findet man sie nach dem Erkalten von einander getrennt. Das Silber enthält jedoch ein wenig Kobalt, das es spröde macht, und das Kobalt enthält ein wenig Silber, wovon es eine hellere Farbe hat. Silber und Eisen schmelzen leicht zusammen, und sie können nicht durch Abtreibung mit Blei abgeschieden werden, sondern sie müssen entweder durch Auflösung oder durch Schmelzung mit Borax und Salpeter getrennt werden. Man kann sie ebenfalls trennen, wenn das Gemenge mit Schwefelblei zusammengeschmolzen und das bleihaltige Silber nachher abgetrieben wird, so wie ich es unten erwähnen werde. Mangan und Silber werden durch Schmelzen verbunden und können durch Cupellirung von einander getrennt werden.

Silber und Kupfer verbinden sich sehr leicht und die Verbindung bildet unser gewöhnliches Arbeitssilber. Man versetzt das Silber deswegen mit Kupfer, weil das Silber dadurch härter wird und sich weniger leicht abnutzt, ohne dadurch merkbar an Geschmeidigkeit zu verlieren. Durch einen größeren Zusatz von Kupfer wird das Silber röthlich und das Arbeitssilber hat gemeinlich eine weniger weiße Farbe, als das reine. Um die Quantität von Silber in den vorkommenden verschiedenen Legirungen von Silber mit einiger Leichtigkeit bestimmen zu können, bezeichnet man, wie viel reines Silber sich in einer Münz-Mark Werksilber befindet. Eine Mark Münzgewicht hat 16 Loth, und jedes dieser Lothe wird in 18 Grän getheilt, die 274 Afs in Victualengewicht gleich kommen; 1 Loth Münzgewicht ist also etwas weniger als 1 Loth Victualengewicht, welches  $276\frac{1}{2}$  Afs enthält. Wenn auf 16 Loth Arbeitssilber 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer sich befinden, so nennt man dieses Silber 14löthig; enthält es nur 12 von ersteren, so heißt es 12löthig u. s. w. Der schwedische Species-Reichsthaler hält 14 Loth und 1 Grän feines Silber auf's Pfund, und er wiegt  $2\frac{2}{7}$  Loth Münzgewicht, oder etwas weniger als  $2\frac{2}{17}$  Loth Victualengewicht.

Da man bei der Ausmünzung im Großen gerade bis auf die letztere Zahl weder das Gewicht des Münzstücks, noch die Löthigkeit des Silbers treffen kann, so wird ein Remedium erlaubt, innerhalb welchem der Gehalt und das Gewicht, oder, wie man sagt, Schrot und Korn, etwas größer oder geringer, als die Vorschrift sein kann, welches doch niemals so bedeutend werden darf, daß nicht die Münze in einem größeren Posten gleichen Silberwerth hat, er mag gerechnet oder gewogen werden. — Das in Schweden zu Hausgeräthen verarbeitete Silber muß, nach den Verordnungen, 13 Loth  $4\frac{1}{2}$  Grän Silber enthalten, mit einem Remedium von  $2\frac{1}{4}$  Grän. Um die Goldschmiede zu hindern, den Käufer durch einen zu großen Zusatz von Kupfer zu betrügen, unterhält der Staat ein Controllwerk, wo jedes gefertigte Stück Silber auf seinen Silbergehalt geprüft, und wenn es nachher richtig gefunden, mit dem Stempel des Controll-Comptoirs versehen wird; es erhält dann den Namen controllirtes Silber. Findet es sich, daß das Silber nicht mehr als 13 Loth Silber auf die Mark enthält, so erhält man zwar die Erlaubniß, es mit dem Stempel zu versehen, aber dieses geschieht dann gegen eine doppelte Stempelabgabe. Diese ist so eingerichtet, daß der Goldschmid dabei am meisten leidet, denn die wenigen Grän Silber, die dem Käufer fehlen, haben keinen großen Werth, und sind weit weniger werth, als die vermehrte Stempelabgabe. Findet es sich, daß die Arbeit weniger als 13löthig ist, so wird sie bei dem Controlliren zerschlagen und die Stücke werden dem Goldschmid wieder zugestellt. Die Controllirung geschieht auf die Art, daß ganz kleine Stücke von der unteren Seite der noch unpolirten Arbeit abgeschabt, genau gewogen und mit Blei angetrieben werden, wobei dieses das Kupfer in Schlacke verwandelt und das Silber zurückläßt; das rückständige Silberkorn wird sodann gewogen und der Silbergehalt bemerkt. Diese Arbeit erfordert viel Uebung, um so im Kleinen mit gehöriger Genauigkeit bewerkstelliget werden zu können.

Die Operation, wodurch das Kupfer durch Zusam-

zuschmelzung mit Blei und durch die Verschlackung des Blei's und des Kupfers vom Silber abgeschieden wird, nennt man das Cupelliren, Abtreiben auf der Kapelle, und sie gründet sich darauf, daß das Bleioxyd mit dem Kupferoxyd eine schmelzbare Masse bildet, die vom Metall selbst abfließt und in die Poren der Kapelle, auf welcher man die Metallmischung verbrennt, eindringt.

Die Kapelle wird entweder von wohl ausgelaugter Birkenasche, oder aus Knochenasche gemacht, oder aus einer Mischung von beiden. Sie wird auf die Art gefertigt, daß eine Form von Messing, die tiefer ist, als die Dicke der Kapelle betragen soll, mit der etwas angefeuchteten Asche gefüllt wird, welche nachher mit einem Stück Stahl, dessen Bodenfläche polirt ist, und beinahe dieselbe Rundung wie ein Uhrglas hat, in der Form zusammengedrückt wird. Der Stahl wird mit einigen sehr starken Hammerschlägen niedergestossen, und man muß alle Asche auf einmal einlegen, denn sonst theilt sich die Kapelle in Schichten, wenn man sie erhitzt. Sie wird sehr behutsam getrocknet und vor dem Gebrauch gegläht. Ein Theil vom Gewicht der Kapellmasse saugt beim Abtreiben das durch 2 Th. Blei gebildete Oxyd ein, wonach man also die Größe der Kapelle wählt. Wenn man Blei und Kupfer allein zusammenschmilzt, so wird 1 Th. Kupfer von 6 Th. Blei zur Schlacke gebracht; aber wenn das Kupfer mit Silber legirt ist, muß eine weit größere Quantität Blei dazu angewandt werden. Man hat die Menge des erforderlichen Blei's nach folgenden Verhältnissen bestimmt: 1 Th. Kupfer mit 30 Th. Silber fordern 128 Th. Blei, mit 15 Th. Silber 96 Th. Blei, mit 7 Th. Silber 64 Th. Blei, mit 4 Th. Silber 56 Th. Blei, mit 3 Th. Silber 40 Th. Blei, mit 1 Th. Silber 30 Th. Blei, mit  $\frac{1}{3}$  Silber 20 Th. Blei, und mit  $\frac{1}{5}$  Silber 17 Th. Blei. — Es versteht sich, daß das Blei, dessen man sich hiezu bedient, ganz silberfrei sein muß; oder wenn es Silber enthält, so muß dieser Gehalt auf's Genauste bestimmt sein, um abgerechnet werden zu können. Um nun im Voraus die Löthigkeit des Silbers ungefähr bestimmen zu können,

bedient man sich der Probirnadeln und des Probirsteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht, und enthalten 16 bis 110thiges Silber; dieser ist, so wie ich es vorher beim Golde angeführt habe, eine feine, schwarze Trappart, die man glatt geschliffen hat, und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht hat, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt wird. Auf diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so daß man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesem macht man nachher Striche mit den Probirnadeln, welche dem Silber an Löthigkeit zunächst zu liegen scheinen, und schließt dann von dem Striche der Probirnadel, die mit der Farbe des Strichs, den man mit dem Silber gemacht hatte, am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt desselben. Das Silber wird darauf mit einem polirten Hammer auf einem polirten Amboss zu dünnem Bleche ausgehämert, und dieses Blech wird in kleine 4seitige Stückchen geschnitten. Man wiegt es genau und wickelt es nachher in ein wenig dünnes, ausgehämertes Blei ein, dessen Gewicht bekannt ist, und welches von dem übrigen Blei, womit das Silber abgetrieben werden soll, abgezogen wird.

Die Operation wird in einem eigenen Ofen gemacht, dessen Muffel, der Form nach, einem Backofen ähnlich ist. Die Feuerung geschieht rings um die Muffel, und in diese werden die Kapellen eingesetzt. Sobald die Muffel bis auf den halben Boden weißglüht, ist sie für's Abtreiben hinreichend warm. Man setzt dann die leere Kapelle ein, welche allmählich tiefer und tiefer hineingeführt wird, bis sie zu glühen anfängt. Das abgewogene Blei wird darauf eingelegt, und um es bald zum Oxydiren zu bringen, legt man in die Muffelöffnung eine glühende Kohle. Nachdem die Oberfläche des Blei's in Bewegung gekommen ist, oder wenn sie, wie man sagt, treibt, so legt man das in Blei eingewickelte Silber am liebsten auf die innere Kante der Kapelle, und mit der Vorsicht, daß die glatte Oberfläche der Kapelle nicht davon gerieben oder beschädigt wird. Man vermindert dann die Hitze dadurch, daß die Kohle

nicht wieder in die Oeffnung der Muffel gelegt wird, damit das Blei überall gleich abtreibe, wobei ein kleiner Rauch vom Blei in die Höhe steigt und sich gegen das Gewölbe der Muffel erhebt. Man erhält, das Blei bei einem gleichmäßigen Treiben, welches dieses jetzt beschriebene doch nicht übersteigen darf; man hütet sich indeß auf der anderen Seite, daß die Temperatur nicht so niedrig wird, daß das Bleiglas nicht mehr fließt. Je mehr Blei verbrannt ist, um so schwerflüssiger wird die rückständige, silberhaltige Metallmasse. Wenn daher die Kugel sich zu runden und mit Regenbogenfarben auf der Oberfläche zu spielen anfängt, legt man wieder eine Kohle in die Oeffnung der Muffel bis das Silber geblickt hat, das heißt, bis daß, wenn alles Blei verbrannt ist, das Silber mit spiegelglänzender Oberfläche zurückbleibt. Man läßt es nach dem Blicken einige Minuten in der Muffel stehen, damit alles Bleiglas von der Kapelle eingesogen werden kann, und kühlt darauf das Silber langsam ab, welches dadurch geschieht, daß die Kapelle allmählich hervorgerückt wird; und sobald das Silber erstarrt ist, löst man es, so heiß wie es ist, vom Glase auf dem Boden der Kapelle ab. Je größer das Korn ist, um so mehr Vorsicht muß man beim Erkalten anwenden, wenn es nicht spritzen soll, wobei leicht etwas Silber verloren geht. Man kratzt das Bleioxyd vom erkalteten Korn ab, und wiegt dieses. Der Gewichtsverlust bei der Operation war der Gehalt des Silbers an Kupfer oder anderen brennbaren Metallen. Goldschmiede verrichten im Großen diesen Prozeß, um ein sehr kupferhaltiges Silber zu reinigen, wobei sie sich eines Tests bedienen, so wie man es bei der letzten Umschmelzung des Silbers bei den Silberwerken macht.

Man hat außerdem mehrere Methoden, das Silber vom Kupfer zu reinigen: a) Die Saigerung, eine Methode, deren man sich im Großen bedient, und die darin besteht, daß man silberhaltiges Kupfer mit  $2\frac{1}{2}$  Th. Blei schmilzt, worauf diese geschmolzene Masse zu dicken, runden Kuchen ausgegossen wird. Diese werden darauf in

einen eigenen Ofen gelegt, wo die Hitze hinreichend ist, um die Legirung von Blei und Silber, aber nicht das Kupfer, zu schmelzen. Das Blei und das Silber fließen dann aus und lassen das Kupfer, ein wenig bleihaltig, ungeschmolzen zurück. Das Silber wird darauf durch Abtreiben gereinigt. *b)* Durch Auflösung in Salpetersäure, oder am besten in kochender, concentrirter Schwefelsäure, die mit  $\frac{1}{2}$  Wasser verdünnt worden ist; das Silber wird aus der Auflösung mit Kupfer gefällt. Es wird dann in grauen Metallschuppen niedergeschlagen, die gut ausgewaschen, mit einem Gemenge von Salpeter und Borax zusammengerieben, und zuletzt in einem Tiegel zusammengeschmolzen werden. Der Salpeter verbrennt das Kupfer, welches bei der Fällung dem Silber gefolgt ist, und der Regulus wird rein. Diese Methode hat vor den übrigen den Vorzug, daß die Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zur Krystallisation eingekocht, eine Quantität Kupfervitriol giebt, welche die Arbeit bezahlt. *c)* Durch Auflösung und Fällung mit Kochsalz, auf die oben angeführte Weise; und *d)* durch Auflösung und Fällung des Kupferoxyds mit kohlen-saurem Alkali; wobei man jedoch so genau den Punkt des Niederschlagens nicht treffen kann, daß nicht Kupfer in der Auflösung zurückbleibt oder Silberoxyd niedergeschlagen wird. Beide werden zwar auf einmal niedergeschlagen, aber nachdem sie eine Weile digerirt worden sind, schlägt das kohlen-saure Silberoxyd das aufgelöste Kupferoxyd nieder. — Silbernen Geschirren giebt man eine weißere Oberfläche, als sie es in Ansehung des Kupfergehalts sonst haben würden, durch eine Operation, die man das Weißkochen nennt, und welche so geschieht, daß man das Silber in einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz kocht, von der das Kupfer aufgelöst wird, und das Silber an der äußersten Oberfläche rein zurückbleibt. Im Kleinen gewinnt man dasselbe durch Waschen mit kaustischem Ammoniak.

Die Anwendung des Silbers ist allgemein bekannt. Das salpetersaure Silber ist ein vorzügliches inneres Heil-



mittel, und wirkt krampfstillend, nervenstärkend und zusammenziehend. In concentrirter Form wird es als ein wirksames äußerliches Aetzmittel angewandt.

#### 6. Quecksilber. (*Hydrargyrum.*)

Das Quecksilber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es kommt in den Bergwerken sehr selten vor. Bei Almaden in Spanien, bei Idria in Krain, im Zweibrückischen, bei Friaul in Istrien, und auf verschiedenen Stellen in Ost- und West-Indien, giebt es Quecksilbergruben. Es kommt theils gediegen vor in größeren oder kleineren Kugeln, in verhärtetem Thon oder Kalkspath eingemengt, gewöhnlich mit Schwefel verbunden als Zinnober, und zuweilen als Quecksilberchlorür.

Das Quecksilber wird aus dem Zinnober auf verschiedene Weise geschieden. Im Zweibrückischen, wo diese Operation am vollkommensten gemacht wird, sortirt man das Erz mit der Hand, wodurch nur das quecksilberhaltige ausgewählt wird. Man zerpocht es darauf zum Pulver, mischt es mit ungelöschtem Kalk, und legt es in Retorten von Eisen, die mit gläsernen Vorlagen versehen sind. So lange Feuchtigkeit übergeht, bleiben die Vorlagen unlutirt, nachher werden sie aber mit Thon zugemacht, und man giebt ein stärkeres Feuer, wobei das Quecksilber überdestillirt. Diese Operation beruht darauf, daß die Kalkerde das Quecksilber vom Schwefel trennt. Man erhält zwischen 12 und 20 Loth vom Centner Erz. In Spanien wird das Erz in eigenen Oefen geröstet, wobei der Schwefel verbrennt und das Quecksilber in Dämpfe verwandelt wird, die in Aludeln aufgefangen werden, welche so gestellt sind, daß die Dämpfe darin condensirt werden können. Diese Operation bewirkt eine Ersparung an Brennmaterial, aber es geht viel Quecksilber verloren. Von Zweibrücken wird das Quecksilber in großen Flaschen von geschmiedetem Eisen ausgeführt, die mit einer wohl schließenden eisernen Schraube verschlossen werden. Aus Spanien dagegen kommt es in

Säcken von Schafsfellen, wovon 2 bis 3 in einander gelegt sind.

Das auf diese Art erhaltene Quecksilber ist ziemlich rein. Aber wenn es von fremden Metallen verunreinigt ist, muß es umdestillirt werden, welches am besten mit kleineren Quantitäten in starken gläsernen Retorten geschieht, worin man vorher  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  vom Gewicht des Quecksilbers Eisenfeile eingelegt hat. An die Retorte legt man eine mit Wasser halb gefüllte Vorlage, worin der Hals der Retorte so weit eingeführt wird, daß er über dem Wasser steht, und wenn er nicht die gehörige Länge haben sollte, kann er mit einer Papiertute verlängert werden. Man thut dieß, um zu verhindern, daß das heiße Quecksilber nicht unmittelbar auf's Glas falle, wodurch es leicht gesprengt werden würde. Bei dieser Operation kann jedoch das Quecksilber nicht chemisch rein erhalten werden, theils weil das Metall im Kochen öfters Tropfen mechanisch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, und theils weil gewisse Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Quecksilber überdestilliren. In seiner vollkommensten Reinheit erhält man das Quecksilber nur, wenn es aus reinem Zinnober, mit einem gleichen Gewicht Kalkerde oder Eisenfeile gemischt, destillirt wird; oder wenn man den Zinnober mit 6 mal seines Gewichts Mennige mischt, und dieses Gemenge destillirt, wobei Schwefelblei und schwefelsaures Blei in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt sich hiebei das Quecksilber im Augenblick der Entbindung, und es findet gar kein mechanisches Aufstoßen des Quecksilbers statt. Man kann auch das Quecksilber reinigen, wenn es mit einer geringen Quantität Salpetersäure, oder mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid digerirt wird, wodurch die fremden oxydationsfähigeren Metalle ausgezogen werden.

Das Quecksilber ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig oder geschmolzen; seine Oberfläche ist polirt, metallisch, silberähnlich, und es fließt in runden Kugeln, welche, wenn das Quecksilber von irgend

einem fremden Metall verunreinigt ist, nach hinten zugespitzt sind und einen Schwanz hinter sich lassen. Es erstarrt bei einer Kälte von 40 Graden, und ist dann geschmeidig, weich, und giebt einen dumpfen Klang, dem des Bleies ähnlich. Es schieft im Erstarren in regelmäßigen, octaëdrischen Krystallen an. Das eigenthümliche Gewicht vom flüssigen Quecksilber ist, nach Cavendish und Brisson, 13,568, oder, nach Biddle, 13,613, und das erstarrte hat, nach Schulze's Berechnung, 14,391. Das Quecksilber ist ein guter Wärmeleiter, aber es hat eine sehr geringe Wärmecapacität. Es wird vom Wärmestoff in allen Temperaturen, bis zum Siedpunkt, gleichförmig ausgedehnt, und dieser Punkt fällt, nach Heinrichs Versuchen, bei  $+356\frac{1}{4}^{\circ}$ , oder, nach Dulong und Petit, bei  $+360^{\circ}$  ein. Dieses hohen Siedpunkts ungeachtet, verdampft jedoch das Quecksilber in allen Temperaturen. Hermbstädt und Faraday haben gezeigt, dafs, wenn man einen Tropfen Quecksilber in eine Bou- teille legt, und am Pfropfen ein Goldblatt befestigt, dieses nach einigen Tagen amalgamirt ist. Stromeyer hat gezeigt, dafs Quecksilber sich bei  $+60$  bis  $80^{\circ}$  in bedeutender Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen kann. Wenn es bis zum Erstarrungspunkt abgekühlt worden ist und zu erstarren anfängt, zieht es sich plötzlich sehr schnell zusammen, welches zu falschen Angaben solcher Grade von Kälte, bei welchen das Quecksilber feste Form angenommen hatte, Veranlassung gab, weil man die Temperatur nach dieser Zusammenziehung berechnet hat.

Das Quecksilber hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Es hält sich unverändert an der Luft und im Wasser, wird von concentrirter Chlorwasserstoff- säure beinahe gar nicht angegriffen, aber es wird, mit Entwicklung von Stickstoffoxyd, von der Salpetersäure aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur, die jedoch den Siedepunkt des Quecksilbers nicht übersteigen darf, wird es langsam oxydirt, aber bei einer noch höheren Tempe- ratur wird das Oxyd reducirt. Entladet man eine kräf- tige elektrische Säule durch eine sehr kleine Quecksilber-

perle, so wird das Metall umhergeworfen, oxydirt sich und bildet glühende Funken. —

#### Quecksilberoxyde.

Wir kennen nur zwei Quecksilberoxyde, welche beide Salzbasen sind. a) Das Oxydul wird erhalten, wenn Quecksilberchlorür (Calomel) in feinem Pulver mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt, oder wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit kaustischem Kali oder kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird, und in letzterem Fall mit der Vorsicht, daß nur die Hälfte des Oxydulgehalts ausgefällt wird. Wenn man das Oxydul aus Quecksilberchlorür und kaustischem Kali bereitet, so muß man, nach Donovans Angabe, das Salz äußerst fein pulverisiren und einen großen Ueberschuß an Kalilauge auf einmal zusetzen. Geschieht dieses nicht, so enthält das abgeschiedene Oxydul ein Gemenge von Quecksilber mit dem Oxyd, und Chlorwasserstoffsäure zieht daraus das Oxyd heraus, von dem richtig dargestellten Oxydul löst sie dagegen nichts auf. Eine andere Bereitung werde ich beim salpetersauren Quecksilberoxydul anführen. Das Oxydul ist ein schwarzes Pulver, welches, im Tageslichte sowohl als in der Siedhitze, in metallisches Quecksilber und Oxyd zersetzt wird; man darf also bei der Bereitung mit kaustischem Kali gar keine Wärme anwenden. Wird das Oxydul in trockener Form gelinde erhitzt, so verfliegt metallisches Quecksilber, und es bleibt gelbes Oxyd zurück. Die älteren Lehrbücher führen an, daß sich das Quecksilber durch Schütteln in dieses Oxydul verwandeln lasse, und daß Boerhave es erhalten habe, als er eine bis zu  $\frac{1}{4}$  ihres Gehalts gefüllte Flasche an einem Mühlensrade befestigt hatte. Da mehrere andere Chemiker dasselbe Oxydul auf ähnliche Weise erhalten haben, kann ich zwar ihre Erfahrung nicht abläugnen; aber es ist gewiß, daß der Versuch mit vollkommen reinem Quecksilber nicht unter einer anderen Bedingung gelingt, als daß sich irgend ein fremder Stoff zwischen die kleinsten Theile des geschüttelten Quecksilbers legt und ihr

Zusammenlaufen verhindert. Das erhaltene Pulver ist dann nicht Oxydul, sondern fein vertheiltes Metall, und dieses Pulver erhält man auch, wenn Quecksilber mit Fett, Sand, Glaspulver, Terpenthin, Speichel u. s. w. gerieben wird; aber dieses Pulver, so ähnlich es auch dem Oxydul scheinen mag, amalgamirt augenblicklich Messing, Gold, Silber u. m. a., wenn sie damit gerieben werden. Löst man Blei in Quecksilber auf und schüttelt das Gemenge, so wird der größere Theil davon binnen kurzer Zeit in ein schwarzes, voluminöses Pulver verwandelt. Legt man dieses in einen Mörser, und drückt mit dem Pistill darauf, so springen augenblicklich Tausende von Metallkugeln hervor, wenn die Haut von Bleisuboxyd, durch welche sie getrennt waren, durch das Reiben weggenommen wird. Es scheint also ziemlich ausgemacht zu sein, daß alle die pharmaceutischen Präparate, die durch's Zusammenreiben des Quecksilbers mit verschiedenen zähen Stoffen, z. B. Fett, Gummiauflösung u. a. m., das Quecksilber in metallischer Form, nur fein vertheilt, enthalten. Das Verhalten des Quecksilberoxyduls zum Wasser, den Alkalien, Erden u. s. w., ist nicht untersucht. Man hat eine alte Erfahrung, daß Wasser, mit Quecksilber gekocht, eine wurmtreibende Eigenschaft hat; aber die Versuche, welche damit sollen gemacht worden sein, haben kein aufgelöstes Quecksilber darin entdecken können, welches in diesem Fall sich in oxydirtem Zustande hätte darin befinden sollen. Das Quecksilberoxydul, aus dem salpetersauren Oxydulsalze mit kaustischem Alkali gefällt, wird als Arzneimittel gebraucht, und man nennt es gewöhnlich *Mercurius solubilis Hahnemanni*. 100 Th. Quecksilber nehmen darin, nach Sefström, 3,98 oder beinahe 4 Th. Sauerstoff auf, und das Oxydul besteht aus 96,20 Th. Quecksilber und 3,80 Th. Sauerstoff.

b) Das Oxyd erhält man, theils wenn das Quecksilber einem anhaltenden Kochen ausgesetzt wird, und theils durch die Zersetzung des salpetersauren Oxydsalzes bei einer höheren Temperatur. Im ersten Fall wird es am sichersten rein erhalten. Die Vorschrift dazu ist fol-

gende: In einen langhalsigen Glaskolben gießt man Quecksilber, und zieht den Hals des Kolbens zu einer Haarröhre aus. Man stellt den Kolben darauf auf eine Sandkapelle, wo er mehrere Monate lang bei einer so hohen Temperatur gehalten wird, daß das Quecksilber sich stets in einem gelinden Kochen befindet. Der lange Hals und die enge Oeffnung verhindern die Abdampfung des Metalls, und durch die zur Haarröhre verengte Oeffnung findet eine allmähliche Umwechselung der Luft statt, in dem Maasse als der Sauerstoff von dem kochenden Metall verzehrt wird. Das Quecksilber verwandelt sich dann allmählich in ein dunkles, rubinrothes Pulver und bildet nicht selten Krystalle. — Man erhält es aus dem salpetersauren Salze, wenn das Salz in einem Tiegel langsam erhitzt wird, bis die Salpetersäure völlig verjagt ist, und sich keine Dämpfe von Stickstoffoxyd aus der beinahe zum Rothglühen erhitzten Masse mehr entwickeln. Dieses Oxyd wird in Holland fabrikmäßig bereitet und kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen krystallisirtes Pulver von 11,074 spec. Gewicht im Handel vor. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, so erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform; man setzt einen großen Werth darauf, es krystallisirt zu erhalten. Man erreicht diesen Zweck am besten, wenn man das trockene, krystallisirte Salz in einen Tiegel legt, der zwischen vorher zum Glühen gebrachte Kohlen so gestellt wird, daß der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Je langsamer die Erhitzung vor sich geht, um so besser wird das Ansehen des Präparats, und es ist dabei nöthig, daß sich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöht, daß das Oxyd reducirt wird. Zu dieser Operation ist außerdem nöthig, daß sowohl die Salpetersäure, worin das Quecksilber aufgelöst worden ist, frei von Chlor gewesen sei, als daß das Brennen in einem bedeckten Platintiegel geschehe, wodurch die rechte Temperatur besser getroffen wird und die Masse eher davon durchdrungen werden kann. Dieses rothe, krystallinische

Ansehen ist jedoch kein Beweis von der Reinheit des Oxyds; denn ein Oxyd mit der schönsten Krystallisation kann noch ein wenig Salpetersäure enthalten; die gelbere Farbe des auf gewöhnliche Art bereiteten Oxyds beweist auch nicht, daß dieses unrein ist, weil das Quecksilberoxyd durch Pulvern immer diese Farbe erhält. — Bei einer höheren Temperatur ist es schwarz, wird aber bei dem Erkalten mehr und mehr roth, und hat bei einer gewissen Temperatur eine ausnehmend schöne, rothe Farbe. In Hinsicht der am wenigsten kostspieligen Art, dieses Oxyd zu gewinnen, hat man folgende Vorschrift gegeben: 4 Th. Quecksilber werden durch Kochen in der dazu erforderlichen Menge Salpetersäure aufgelöst, das Salz wird zur Trockne abgedampft und mit  $3\frac{1}{2}$  Th. metallischen Quecksilbers durch Reiben vermischt, worauf das Gemenge in einer Retorte erhitzt wird, bis sich aus der Retorte kein Geruch von Stickstoffoxyd mehr verbreitet. Das zugesetzte Quecksilber wird dann auf Kosten der mit dem Quecksilberoxyde im Salze verbundenen Salpetersäure oxydirt. Man bedient sich des rothen Quecksilberoxyds als Arzeneimittel, unter dem Namen: *Mercurius praecipitatus ruber*, und da die Aerzte nur das durch's Kochen des Metalls bereitete zum inneren Gebrauch dienlich gefunden haben, so schreibt man dieses einem kleinen Hinterhalt von Salpetersäure, in dem nach der letzteren Methode bereiteten Oxyd, zu. Dieser kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulverisirt, und mit einer verdünnten Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, wonach man es auswäscht und trocknet. Salpetersäure befindet sich jedoch nur darin, wenn das Oxyd nicht mit Sorgfalt bereitet ist. Wenn eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit einer überschüssig zugesetzten Lauge von kaustischem Kali gemischt wird, so schlägt sich ein schweres, citronengelbes Pulver nieder, welches das Hydrat des Quecksilberoxyds ist. Bei seiner Bereitung ist es nöthig, daß das Alkali vorwaltet, weil man sonst ein basisches Salz erhalten kann; seine Farbe wird dann dunkelbraun oder schwarz. Wird das Hydrat gelinde erhitzt,

so verliert es sein Wasser und das Oxyd bleibt zurück. Das Quecksilberoxyd wird beim Glühen Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber, wenn die Reduction bei einer den Siedpunkt des Silbers übersteigenden Temperatur geschieht, in Quecksilber verwandelt wird. Man erhält auch dadurch reines Quecksilber, daß man das rothe Oxyd in einer gläsernen Retorte destillirt, wobei bloß das Quecksilber reduziert und die fremden Metalle in der Retorte oxydirt zu bleiben. Aber das auf diese Weise erhaltene Quecksilber scheint einen Theil des bei der Zersetzung entwickelten Sauerstoffgases in seiner Masse eingeschlossen zu haben. Es überzieht sich immer mit einem Häutchen, und kann nicht zu Thermometern und Barometern angewandt werden, in denen es nach kurzer Zeit anläuft. Durch Berührung mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure verliert es doch diese Eigenschaft. Wenn geschlämmtes Oxyd und Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, so nimmt es an der Oberfläche eine schwarze Farbe an und es entwickelt sich, nach Donovans Versuchen, Sauerstoffgas in feinen Blasen. Das Quecksilberoxyd ist, nach seinen Versuchen, etwas in Wasser auflöslich, so daß wenn man Quecksilberoxyd mit reinem, destillirtem Wasser kocht und bloß einen Tropfen schwaches, kaustisches Ammoniak zusetzt, eine geringe Trübung von einer unlöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entsteht. Das Quecksilberoxyd, welches man in den Officinen findet, ist oft absichtlich mit Mennige oder Ziegelmehl gemengt. Dieses wird durch's Erhitzen des Oxyds vor dem Löthrohr entdeckt, wobei das Blei oder Ziegelpulver auf der Kohle zurückbleibt. Man bemerkt dieß auch, wenn das Oxyd zum äußerlichen Gebrauch, mit Basiliksälbe gemischt, vorgeschrieben wird. Das Gemenge wird nach 24 Stunden blaugrau, wenn das Oxyd rein war, war es aber verfälscht, so behält es seine rothe Farbe. Diese Veränderung rührt von der Reduction des Oxyds her. Auch durch Zusatz von Salpetersäure kann die Anwesenheit der Mennige entdeckt werden, weil sich braun-



bleibt. Das Superoxyd bildet, und die Farbe des Oxyds dabei gelber wird. — Das Verhalten des Quecksilbers zu den Alkalien und Erden, ist noch größtentheils unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Wasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich zu einer weissen Salzmasse, die, erhitzt, Ammoniak entwickelt und das Oxyd zurückläßt. Das Ammoniak löst nichts davon auf. 100 Th. Quecksilber nehmen im Oxyd, nach Ströms Versuchen, 7,9 Th. Sauerstoff auf; das Oxyd besteht also aus 7,32 Th. Sauerstoff und 92,68 Th. Quecksilber, und enthält auf ein gleiches Gewicht Quecksilber doppelt so viel Sauerstoff, als das Oxydul.

#### Schwefelquecksilber.

Mit Schwefel verbindet sich das Quecksilber leicht und giebt eine, nach dem verschiedenen Aggregationszustande verschieden gefärbte Masse, Zinnober genannt. Man erhält Zinnober, wenn 1 Th. Schwefel geschmolzen wird, und dazu, unter stetem Umrühren und in kleinen Portionen, 6 bis 7 Th. Quecksilber zugegossen werden. Beide verbinden sich unter Wärmeentwicklung, und die Masse entzündet sich, wobei man sie, um den Zutritt der Luft abzuhalten, bedecken muß. Man erhält dann eine schwarze, nicht metallische Masse, die man, um den überflüssig zugesetzten Schwefel abzuscheiden, zum feinen Pulver reibt und in einer Theetasse auf einer Sandkapelle erhitzt, wobei der mit dem Quecksilber nicht verbundene Schwefel abdampft. Das erhaltene schwarze Pulver wird darauf in einen kleinen gläsernen Kolben eingelegt, dessen Hals nur unvollkommen verschlossen ist, und bei der Glühhitze in einem Tiegelbade sublimirt. Man erhält dann eine dunkelrothe, glänzende, im Bruch krystallinische Masse, die durch Feinreiben hochroth wird. Diese Bereitung wird besonders in Holland im Großen vorgenommen. Je größer die Quantität Zinnober ist, die man auf einmal darstellt, desto schöner wird die Farbe. Es ist außerdem nöthig, bei dieser Bereitung reines Queck-

silber, und reinen Schwefel anzuwenden, und den freien Schwefel abzdampfen, welcher sich sonst während der Sublimation im Zinnober mit einmischet und seine Farbe verdirbt. Ich habe angeführt, daß diese Verbindung in der Natur gebildet vorkommt. Man findet sie bisweilen von einer außerordentlichen Schönheit. In Almaden, in Spanien wird der krystallisirte und reine Zinnober für sich eingesammelt, um als Malerfarbe angewandt zu werden, und ist von Siegellackfabrikanten besonders gesucht. Nach Sefströms Versuchen besteht der Zinnober aus 13,71 Th. Schwefel und 86,29 Th. Quecksilber, oder 100 Th. Metall nehmen 15,9 Th. Schwefel auf. Man findet, daß der Niederschlag, welchen man erhält, wenn eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, von gleicher Zusammensetzung wie der Zinnober sein muß. Dieser Niederschlag ist schwarz, voluminös, pulverförmig, und gleicht, dem Ansehen nach, dem Zinnober nicht im geringsten. Bei der Sublimation giebt er jedoch Zinnober, ganz so wie die schwarze Masse, welche man durch die Zusammenschmelzung des Quecksilbers und des Schwefels erhält, und als sie durch Mennige zersetzt wurde, fand Sefström darin dieselbe Quantität Schwefel und Quecksilber, wie im Zinnober, ohne eine bemerkbare Spur von Wasserstoff. Man sieht also, daß hier die Farbe gänzlich von der Aggregation der Theile abhängt, und obgleich es scheinen könnte, als wäre die Sublimation eine nothwendige Bedingung zur Entstehung der rothen Farbe, so hat man doch mehrere Methoden, sie auf dem nassen Wege hervorzubringen. Die sicherste ist, nach Kirchof, folgende: 300 Th. Quecksilber werden in einem Mörser von Porzellan mit 68 Th. Schwefel gerieben, welches mit etwas kaustischem Kali angefeuchtet ist, bis das Quecksilber geschwefelt wird. Es werden darauf 160 Th. in eben so viel Wasser aufgelöstes Kali zugesetzt, und die Masse, unter stetem Umrühren, über der Flamme einer Lampe während zwei Stunden erhitzt, wobei das abdampfende Wasser wieder durch neues ersetzt wird.

Nach Verlauf dieser Zeit wird nicht mehr Wasser zugegossen, sondern man läßt die Masse unter fortgesetztem Reiben sich concentriren. Sie wird nun allmählich röther, nimmt eine gelatinöse Consistenz an und erhält sehr schnell eine vorzüglich schöne, rothe Farbe. Das Gefäß wird dann sogleich vom Feuer genommen, weil beim fortgesetzten Erwärmen die Farbe wieder in ein schmutziges Braun verwandelt wird.

Man hat das Rothwerden der Verbindung dem Verlust einer geringen Portion Wasserstoff zugeschrieben, und Payssé behauptet, daß der nicht ganz rothe Zinnober diese Farbe annimmt, wenn er, zum feinen Pulver gerieben und mit Wasser übergossen, während vier Wochen an einen feuchten Ort gestellt und unter dieser Zeit oft umgerührt wird. Berthollet fand ebenfalls, daß der mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene schwarze Niederschlag nach einiger Zeit in der Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm. — Der Zinnober wird beim Glühen in offener Luft zersetzt, giebt metallisches Quecksilber und schweflichtsaures Gas. Geglüht mit kaustischen, feuerfesten Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten anderen Metallen oder mit ihren Oxyden, wird er zersetzt, und in allen diesen Fällen destillirt metallisches Quecksilber über. Er wird weder von Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, noch von den Auflösungen kaustischer Alkalien angegriffen; aber in Königswasser wird er aufgelöst, und mit Chlor verbindet er sich unter Feuererscheinung, wobei sich Quecksilberchlorid und Chlorschwefel bilden. Der Zinnober wird allgemein als schöne rothe Malerfarbe angewandt, wobei der aus China uns zugeführte sich durch eine sehr hohe und schöne Farbe besonders auszeichnet. Seine Farbe wird gemeinlich um so schöner, je feiner er vertheilt ist. Er wird mit Mennige verfälscht, welches jedoch, so wie beim Oxyd, vor dem Löthrohr oder mit Salpetersäure entdeckt wird. In der Medicin wird der Zinnober zum Räuchern bei syphilitischen Krankheiten, und zum Färben verschiedener Arzneimittel angewandt.

Das Quecksilber kann sich, nach Sefströms Versuchen, in noch einem anderen Verhältniß mit dem Schwefel verbinden. Dieses geschieht, wenn ein Oxydulsalz mit Wasser gemischt wird, wodurch man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, oder wenn das Oxydulsalz mit einem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalz zersetzt wird. Das Oxydul wird vom Wasserstoff zu Metall reducirt, und der Schwefel verbindet sich mit dem Quecksilber zur schwarzen, pulverförmigen Masse, welche mit dem Oxydul die Eigenschaft gemein hat, sich bei einer etwas erhöhten Temperatur in metallisches Quecksilber und das vorher erwähnte Schwefelquecksilber zu zersetzen. Bei einer noch höheren Temperatur destillirt das Quecksilber über, und es sublimirt sich darauf der Zinnober. In dieser Schwefelungsstufe nimmt das Quecksilber halb so viel Schwefel wie im Zinnober auf.

#### Phosphorquecksilber.

Mit Phosphor verbindet sich das Quecksilber, obgleich nicht unmittelbar. Pelletier erhielt diese Verbindung, als er 2 Th. Quecksilberoxyd mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Phosphor und Wasser digerirte, wobei das Gemenge oft geschüttelt wurde. Es bildete sich dabei phosphorsaures Quecksilberoxyd und Phosphormetall. Dieses letztere ist eine zähe, schwarze Masse, die sich mit einem Messer schneiden läßt, und die bei einer sehr geringen Wärme schmilzt. In offener Luft wird der Phosphor oxydirt, und bei der Destillation geht zuerst Phosphor und dann Quecksilber über. Wenn man Quecksilberchlorür durch Dämpfe von Phosphor zersetzt, so erhält man, aufser metallischem Quecksilber, eine dunkelrothe Verbindung, welche die Hitze, wobei das Quecksilber verfliegt, unverändert aushält, und die ein gesättigtes Phosphorquecksilber zu sein scheint. Sie wird, wenn man sie aufbewahrt, nicht verändert.

#### Amalgame.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen sind in mehr als einer Hinsicht sehr merkwürdig.

Man nennt eine solche Legirung Amalgam, und da diese bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft in flüssiger Form erhalten werden kann, so giebt sie uns Gelegenheit, zu untersuchen, in welchem Zustande die Zusammenschmelzungen anderer Metalle sich wirklich befinden. Bei einer näheren Untersuchung der Auflösung eines Metalls in Quecksilber, finden wir, daß eine bestimmte Verbindung zwischen dem Quecksilber und dem zugesetzten Metall im übrigen Theile des Quecksilbers aufgelöst ist, woraus es oft krystallisirt, und von welchem es durch mechanische Mittel beinahe völlig abgeschieden werden kann. Wenn nämlich eine Verbindung eines Metalls mit so viel Quecksilber, daß sie vollends flüssig ist, auf ein kleines Stück sämisches Leder gelegt wird, welches man um das Quecksilber zusammenknüpft, und man darauf dieses Gemenge preßt, so dringt das Quecksilber durch die Poren des Leders und läßt die Verbindung zurück, welche dann nur eine Portion mechanisch eingesogenes, freies Quecksilber enthält. Das durchgegangene Quecksilber ist zwar nicht völlig rein, aber es enthält jetzt sehr wenig vom fremden Metall. Eben so verhalten sich alle andere, erst bei höheren Temperaturen möglichen Zusammenschmelzungen anderer Metalle unter einander, oder mit Schwefelmetallen, die sich öfters in allen Proportionen bewerkstelligen lassen, und welche, im Fall sie einer ähnlichen Behandlung wie das Amalgam unterworfen werden können, auf ähnliche Art vom reinen Metall, welches der eigentlichen Verbindung zum Auflösungsmittel diene, abgeschieden werden würden. Die Saigerung giebt davon einen Beweis. Bei dieser Operation reinigt man ein Metall vom größten Theil fremder Einmischungen dadurch, daß man es lange, bis nahe bei der Temperatur, worin es gestehen würde, erhält und es darauf ausgießt; man findet alsdann am Boden des Gefäßes eine krystallisirte Verbindung der Metalle, die darin aufgelöst gewesen waren. — Wir können also als ausgemacht annehmen, daß sich die Metalle nur in bestimmten Proportionen mit einander verbinden; aber daß diese Verbindungen in ge-

schmolzenen Metallen auflöslich sind, beinahe so wie ein Salz in Wasser.

Quecksilber verbindet sich leicht mit den Basen der Alkalien und der alkalischen Erden, aber es scheint sich nicht mit denen der eigentlichen Erden und mit den Metallen, deren Oxyde jenen in chemischen Verhältnissen nahe kommen, verbinden zu können. Mit Kalium verbindet sich Quecksilber zu gleichem Volum unter Entwicklung von Wärme; die Masse wird dabei fest und hart, spröde und ungeschmeidig. In der Luft wird sie langsam zersetzt. Enthält die Verbindung eine grössere Menge Quecksilber, so krystallisirt daraus eine bestimmte proportionirte Legirung. (Man kann darüber, was ich schon im ersten Theil, Seite 769., davon angeführt habe, vergleichen.) Natrium und Quecksilber verbinden sich mit solcher Heftigkeit, daß die Masse zu glühen anfängt, und die Legirung erhält sich in der Kälte flüssig. Wenn kaustisches Natron von der elektrischen Säule mit Quecksilber, als negativem Leiter, zerlegt wird, so schießt in jenem ein krystallisirtes Amalgam als metallische Vegetation an. Der Verbindung des Quecksilbers mit Ammonium, Calcium u. s. w. habe ich schon an ihrem Ort Erwähnung gethan. Selen verbindet sich mit Quecksilber in mehreren Verhältnissen. Die Verbindung im Minimum von Selengehalt ist eine feste, zinnweisse Masse, welche, ohne zu schmelzen, sich in metallglänzenden Blättern sublimirt. Mit mehr Selen versetzt, sublimirt sich erst der Ueberschuß des letzteren, dann eine graue krystallinische Masse, welche Selenquecksilber im Maximum zu sein scheint, und zuletzt kommt Selenquecksilber im Minimum. Das Selenquecksilber wird von Königswasser in der Kälte aufgelöst und in selensaures Quecksilberoxyd verwandelt. Von Salpetersäure wird es schwierig und erst mit Hilfe von Wärme in selensaures Quecksilberoxydul verwandelt. Nach Bergman erhält man ein graues Arsenikamalgam, wenn 1 Th. Arsenik in einem verschlossenen Gefäße mit 5 Th. Quecksilber digerirt und oft umgeschüttelt wird. Mit Antimon verbindet sich das

Quecksilber sehr langsam zu einem zinnfarbigen, körnigen Amalgam. Eben so verhält es sich zum Tellur. Die Verbindung von Silber mit Quecksilber hat eine große Neigung zum Krystallisiren. Sie kommt im Mineralreich vor, und dann bisweilen in flüssiger Form mit Krystallen gemengt, bisweilen krystallisirt theils in regelmässigen Octaëdern mit abgestumpften Ecken, oder in Rhomboidal-dodecaëdern. Durch Kunst wird diese krystallisirte Verbindung erhalten, wenn ein Gemenge von 3 Th. einer gesättigten Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 2 Th. einer gesättigten Auflösung von Quecksilber in derselben Säure vermischt und am Boden des Gefäßes ein Amalgam von 7 Th. Quecksilber mit 1 Th. Blattsilber gelegt wird. Nach 24 bis 48 Stunden sind in dieser eine Menge metallglänzender Krystalle ausgeschossen, die eine Verästelung bis zur Oberfläche der Flüssigkeit bilden, welche metallische Vegetation man ehemals Dianenbaum nannte. Die Bildung dieser Krystalle entsteht durch die Ausfällung des Silbers durch das Quecksilber, und erfordert, daß mehr Quecksilber anwesend sein muß, als zu dem vollständigen Niederschlagen nöthig ist, aber doch nicht so viel, daß die Metallvegetation davon zum flüssigen Amalgam aufgenommen werden kann. Das krystallisirte Amalgam besteht aus 65 Th. Quecksilber und 35 Th. Silber, und das Quecksilber nimmt, um Oxyd zu bilden, doppelt so viel Sauerstoff auf, als das damit verbundene Silber. Auf dem trocknen Wege macht man das Silberamalgam, indem man geglühetes Silberpulver (durch Kupfer gefälltes Silber) oder Blattsilber mit Quecksilber erhitzt. Dieses Amalgam wird zur Versilberung angewendet, wie das Goldamalgam zur Vergoldung.

Man bedient sich des Quecksilbers in den Künsten zu verschiedenem Gebrauch, wie zum Belegen der Spiegel, zu Vergoldungen, zum Ausziehen des Goldes und des Silbers aus verschiedenen Erzen u. s. w.; zugleich ist es ein wichtiges Arzneimittel. Sein Chlorür wirkt auf den Körper als Laxirmittel, wenn es in größerer Dose auf einmal eingenommen wird. In kleinerer Dose, und

längere Zeit angewandt, verursachen die Quecksilberpräparate ein eigenes Fieber, stumpfe Zähne, geschwollenes Zahnfleisch, Wunden im Inneren des Mundes, stinkenden Athem, und einen beträchtlichen Ausfluß des Speichels. Man wendet sie mit vielem Glück zur Heilung der syphilitischen Krankheiten an, zur Verminderung der Heftigkeit der Symptome in schlimmen Fiebern, und gegen eine Menge verschiedener Krankheiten, in welchen die Quecksilberpräparate jetzt unsere vorzüglichsten Heilmittel sind. Man giebt entweder seine Oxydulsalze als inneres Arzneimittel, oder reibt gewisse Theile der Haut mit einer Mischung von äußerst fein vertheiltem Quecksilber und Fett, *Unguentum Hydrargyri simplex* genannt, wobei man vermuthet, daß das Metall sich an die Oberfläche der Haut oxydulirt, von der Säure in der Ausdünstung aufgelöst und absorbirt wird. Man hat lange angenommen, daß diese Salbe oxydirtes Quecksilber enthalte, bis Vogel zu beweisen suchte, daß es nur fein vertheiltes Metall enthalte. Donovan hat ausgemittelt, daß ein Theil des Metalls sich wirklich als Oxydul im Fett aufgelöst befindet, und er schließt aus seinen Versuchen, daß nur der aufgelöste Theil wirksam ist, und daß der bloß eingemischte metallische Theil als unnützerweise verschwendet angesehen werden kann. Er schreibt vor, eine solche Salbe auf die Art zu bereiten, daß man z. B. 1 Pfund geschmolzenes Schweinefett, mit 6 Drachmen Quecksilberoxydul gemischt, welches man vorher mit einer kleineren Portion Fett gerieben hat, eine Stunde lang bei einer Temperatur, die zwischen  $+150^{\circ}$  und  $+160^{\circ}$  sein muß, digerirt; man reibt es, bis es kalt wird, damit es gehörig gemischt werde. Geht die Hitze bei der Digestion bis zu  $200^{\circ}$ , so bildet sich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd; wird diese Hitze noch mehr erhöht, so geschieht eine völlige Reduction. Auf jede Unze dieser Masse sollen sich 21 Gran, vom Fett chemisch aufgelösten Oxyduls befinden, das übrige ist nur mechanisch eingemischt. — Die Oxydsalze haben dieselben Wirkungen, wie die Oxydulsalze, aber sie äußern diese Wirkungen



schneller und öfters mit einer solchen Gewalt, daß sie gefährliche Gifte sind, die, mit Vorsicht angewandt, unentbehrliche Arzneimitteln sind. Vergolder und Spiegelmacher verfallen, wenn sie sich den Dämpfen des metallischen Quecksilbers lange ausgesetzt haben, bisweilen, nach mehrjähriger Arbeit, in eine eigene, plagende Schwachheit im Muskelsystem, die von einem beständigen Zittern in jedem dem Willen unterworfenen Muskel begleitet wird, welchem selten geholfen werden kann. Es ist also von der äußersten Wichtigkeit, daß diese Personen sich so viel möglich hüten, das Metall mit bloßen Händen zu berühren, und daß die Dämpfe desselben aus dem Zimmer gehörig abgeleitet werden, wozu d'Arcet einen eigenen Ofen erfunden hat, welcher die Dämpfe vollkommen ableitet, und dabei das abgerauchte Quecksilber wieder condensirt, so daß es mit wenig Verlust wieder erhalten werden kann.

#### 7. Kupfer. (*Cuprum.*)

Das Kupfer gehört zu den allgemeinsten Metallen. Man trifft es theils in gediegenem Zustande, und dann zuweilen in cubischen, oder in regelmäßig octaëdrischen, meistens aber in dendritischen Krystallen angeschossen an, theils mit Schwefel verbunden, theils oxydirt und theils als schwefelsaures, arseniksaures, kohlen-saures, phosphorsaures und kieselsaures Kupferoxyd. Dieß Metall wird gewöhnlich aus seiner Verbindung mit dem Schwefel gewonnen. In den reichen Kupfergruben Nordamerika's und Sibiriens kommt das Kupfer oft in großer Menge gediegen vor. Die vornehmste schwedische Kupfergrube liegt bei Fahlun in der Provinz Dalarna.

Das Kupfer ist seit undenklichen Zeiten bekannt gewesen, weit früher als man das Eisen kannte, und es machte das Hauptmaterial in den Waffen und schneidenden Werkzeugen der ältesten Völker aus, welche gewöhnlich aus Kupfer, mit Zinn versetzt, bestanden. Die Griechen und die Römer erhielten die größte Menge ihres

Kupfers von der Insel Cypem, woher es den Name *prium* bekam, welches nachher in *Cuprum* umgewandelt wurde.

Die gewöhnlich vorkommenden Kupfererze sind reine Schwefelkupfer, von den Bergleuten Kupferglanz (grau Kupfererz) genannt, die Kupferlazur, welche die kupferreichsten sind, aber nur selten in großer Menge gefunden werden, und der Kupferkies, welcher eine chemische Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelkupfer ist, und worin das relative Verhältniß der beiden Schwefelmetalle sehr oft verschieden ist. Dieses Erz wird mit noch mehr Schwefeleisen gemischt, wenn es nicht mit von der Natur hinreichend gemengt ist, so daß die Gemenge höchstens 8 Procent Kupfer enthält, woraus die Masse in eigenen Oefen oder sogenannten Röstgruben geröstet wird. Hierbei verbrennt der größte Theil des Schwefels, und die Metalle werden in basische schwefelhaltige Salze verwandelt, die mit der Bergart und den noch gerösteten Theilen des Erzes gemischt sind. Diese stete Mischung wird mit Zusatz von quarzhaltigen Mineralien niedergeschmolzen, wenn das Erz nicht eine reichende Menge davon enthielt, in eignen Oefen, sogenannten Schmelzöfen genannt, wobei die Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff und das Kupferoxyd zu Kupfer reducirt werden. Es wird hier wieder Schwefelkupfer gebildet, während der größte Theil des Eisens mit der Kieselerde zu einer leichteren Schlacke sich verbindet; diese besteht aus einem sauren Eisenoxydul, worin der Sauerstoff des Eisenoxyduls dem der Kieselsäure an Menge gleich ist. Das Schwefelkupfer, welches am schwersten ist, sammelt sich in der Grube am Boden des Ofens, und die leichtere Schlacke welche obenauf schwimmt, wird abgenommen. Man hält hierbei die Schlacke so leichtflüssig wie möglich zu erhalten, welches von richtigen Proportionen zwischen Kieselsäure und dem Eisenoxydul abhängt: weil, die Schlacke schwerflüssig ist, kleine Theile des Schwefelkupfers, die nicht schwer genug sind, um darin zu versinken, davon zurückgehalten werden und mi-

Schlacke verloren gehen. Man nennt jetzt das geschmolzene Schwefelkupfer Kupferstein. Es enthält noch viel Schwefeleisen.

Diese Masse wird jetzt zerschlagen und in eigenen, mit Dächern versehenen Oefen geröstet. Diese Operation dauert mehrere Wochen und fordert Uebung und Geschicklichkeit der Arbeiter. Es verwandelt sich bei dieser Gelegenheit das Kupfer in Oxyd. Man reducirt dieses Oxyd mit Kohle unter Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, deren Kieselsäure das Eisenoxydul wegnimmt, womit die Kieselsäure zur Schlacke schmilzt, und das reducirte Kupfer, welches noch Eisen, Schwefel, Silber und nicht selten Kobalt und Nickel enthält, bekommt den Namen Schwarzkupfer oder Rohkupfer. Das erhaltene Schwarzkupfer wird durch Umschmelzung in einem eigenen Ofen gereinigt, in dem man ein sehr starkes Gebläse auf die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers spielen läßt, wobei Schwefel, Eisen und überhaupt die darin enthaltenen verbrennlicheren Stoffe oxydirt und verschlackt werden. In diesem Reinigungsprozeß nimmt man gewöhnlich zu einem Male eine Kupfermasse, die 3 Fuß im Durchmesser hat und 2 Fuß tief ist. Nachdem man sie hinreichend gereinigt hat, rührt man sie mit einem hölzernen Stock um, und wirft dann Wasser auf die Oberfläche des gereinigten Metalls; es bildet sich dadurch ein erstarrter Kuchen, welcher abgezogen wird, und dieses wird wiederholt, bis die ganze Kupfermasse auf diese Art erstarrt und ausgezogen ist. Dieser Prozeß wird das Gaarmachen genannt, und man nennt das gereinigte Kupfer Gaarkupfer (Rosette-Kupfer). Es stellt sich bei dieser Gelegenheit eine eigene Erscheinung ein, die noch nicht recht erklärt worden ist. Nachdem das Kupfer eine Zeit lang in Fluß gewesen ist und entblößt gestanden, wobei es von den Arbeitern fleißig abgeschäumt wird, entsteht oft eine Art von Kochen, es zerplatzen eine Menge Blasen auf der Oberfläche des Metalls und verursachen ein Spritzen von metallischem Kupfer, welches, wenn man über die Oberfläche des Metalls mit einer Eisenschaufel

fährt, als das feinste Mehl auf die Schafel herunter fällt. Man nennt dieses Kupferpulver, welches aus lauter sphärischen Körnern besteht, Spritzkupfer \*).

Das reine Kupfer hat eine rothe Farbe, und ertheilt, mit schwitzigen Händen angefaßt, denselben einen eigenen, höchst unangenehmen Geruch. Es ist eines der geschmeidigsten Metalle. Es kann zum dünnsten Blatte ausgehämmeret und zum feinsten Drath ausgezogen werden. Dabei hat es doch einen sehr starken Zusammenhang, so daß ein Kupferdrath von  $\frac{7}{1000}$  Zoll im Durchmesser, nach von Sickingen, ein Gewicht von 302 Pfund tragen kann, ohne zu zerreißen. Das Kupfer schmilzt bei 27 Pyrometergraden, oder gegen  $+788^\circ$  des Thermometers, und krystallisirt beim langsamen Erkalten. Nach Seebecks Angabe gehören die Krystalle, welche sich beim Erkalten in schmelzendem Kupfer bilden, nicht zu dem regulären Systeme, sondern zu dem rhomboëdrischen, während dagegen die im Mineralreiche vorkommenden und die durch Fällung mit Eisen auf nassem Wege gebildeten (Cämentkupfer) dem regulären Systeme angehören. Nach dieser ungleichen Form nehmen die Krystalle auch ungleiche Stellen in der thermoelektrischen Reihe ein. Bei der Rothglühhitze ist es wenig geschmeidig. Das Kupfer ist einer der besten Leiter der Wärme, und dieß ist vermuthlich die Ursache, weshalb Formen, worin Ku-

\*) Lucas, welcher fand, daß das Silber im Schmelzen Sauerstoff aufnimmt, den es im Augenblick des Erstarrens wieder abgiebt, hat wahrscheinlich zu machen gesucht, daß dieses auch mit dem Kupfer der Fall sei, woraus denn folgen würde, daß die Entwicklung von Sauerstoffgas diese Erscheinung verursache; derselbe hat die Entwicklung des Sauerstoffgases dadurch zu beweisen gesucht, daß Kupfer, in Wasser gegossen, das Wasser mit Heftigkeit umherschleudert, welches von einer schnellen Gasentwicklung herrühren würde. Aber Chaudet hat gezeigt, daß oxydationsfähigere Metalle als Kupfer, z. B. Zink, Wismuth, Antimon, dieselben Explosionen machen, wenn sie in glühendem Zustande in's Wasser gegossen werden, und daß ein geringer Gehalt, z. B. von 2 Procent Kupfer im Silber, letzteres hindert, Sauerstoffgas aufzunehmen und zu spritzen. Man glaubt, daß durch das Umrühren des geschmolzenen Kupfers mit dem hölzernen Stock, wegen der daraus entwickelten brennbaren Gase, der Sauerstoff weggenommen werde.

pfer gegossen werden soll, völlig trocken sein müssen; denn die geringste Feuchtigkeit verursacht eine starke Explosion, welche die glühende Masse umherschleudert. Das eigenthümliche Gewicht des Kupfers im geschmolzenen Zustande fällt oft verschieden aus, weil es nicht selten kleine Höhlungen hat; daher kommt es auch, daß man es so verschieden angegeben hat. Das richtigste scheint 8,667 für geschmolzenes und 8,723 für geschmiedetes oder gewalztes Kupfer zu sein. Brisson giebt letzteres zu 8,878 an, und Hatchett fand das eigenthümliche Gewicht des reinsten Fahluner Kupfers 8,895.

Das Kupfer hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Kupferoxyd wird von Sauerstoffgas bei einer Temperatur reducirt, welche bei weitem noch nicht zum Glühen reicht. Erhitzt man Kupferoxyd auf einem kleinen eisernen, an einen Kork befestigten Löffel und taucht ihn schnell in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche, welche dabei durch den Kork verschlossen wird, so wird das Oxyd augenblicklich glühend, scheint zu brennen und die inneren Wände der Flasche beschlagen sich mit Wasser. Nach dem Erkalten findet man das Kupfer reducirt. Leitet man Wasserstoffgas langsam durch eine mit Kupferoxyd gefüllte Glaskugel, und erhitzt sie sehr gelinde, so wird die Masse reducirt, ohne daß das Kupfer glühend wird. (Kommt zu viel Wasserstoffgas auf einmal, so erhitzt sich die Masse leicht bis zum Glühen.) Das bei einer niedrigeren Temperatur als Glühhitze reducirte Kupfer hat die Eigenschaft, sich innerhalb einiger Tage auf Kosten der Luft in Oxyd zu verwandeln. Das bei der Reduction bis zum Glühen erhitzte Kupfer erhält sich metallisch. Diese Erscheinung, deren Ursache zuerst von Magnus ausgemittelt wurde (siehe die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas), rührt davon her, daß in ersterem Falle die kleinsten Theilchen des Kupfers äußerst fein zertheilt sind, in welchem Zustande ihre Verwandtschaft auch bei niedrigeren Temperaturen wirksam sind, und daß sie in dem letzteren Falle durch die Hitze wieder mehr zusammenhängend geworden sind, wo dann die

Cohäsionskraft den Verwandtschaften entgegen. Kupfer zersetzt das Wasser nicht, welche Temperatur auch dazu anwenden mag, und wenn es mit  $\text{CO}_2$  oder Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, giebt es keine Spur von entwickeltem Wasserstoffgas. In der Salpetersäure löst es sich mit Entbindung von schwefeligen Gas, und in der Salpetersäure mit Entbindung von Kupferstoffsäureoxyd auf. Seine Auflösungen sind blau oder grün. In der Luft wird es nicht oxydirt, wenn es nicht mit Wasser in Berührung kommt; ist die Luft jedoch feucht, so bildet es da, wo die Luft berührt, kohlenhaltiges Kupferoxyd. Bei einer etwas erhöhten Temperatur oxydirt es zwar, aber es entzündet sich nicht; daher ist es, daß das Kupfer, auch zur Härte des Stahls gebräunt, nicht mit dem Feuerstein Funken giebt, denn die riebenden Spähne verbrennen nicht. Aus dieser Ursache bedient man sich in den Pulverfabriken des Kupfers des Eisens zu den meisten Instrumenten. Bei einer hohen Temperatur verbrennt das Kupfer mit grüner Feuer, und in einem brennenden Strome von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas soll es, nach Thomson, mit einer blendenden Glanze brennen. Wenn Kupfer, oder das Kupferoxyd, in ein Flammenfeuer geworfen wird, so erleuchtet die Flamme eine grüne Farbe, die bei solchen Flammen, welche nicht stark leuchten, besonders schön ist. Bei gelinderem Glühen überkleidet es sich mit einer Rinde von Kupferoxyd, deren Farbe, nach der ungleichen Menge von Sauerstoff, verschieden ausfällt und entweder roth oder schwarz wird. Im ersten Fall war der Zutritt der Luft gering und die Oberfläche des Kupfers ist zu Kupferoxydul verwandelt. Man pflegt oft polirte kupferne Gefäße künstlich zu oxyduliren, wodurch sie der Luft und dem Wasser besser widerstehen; und dieses geschieht, wenn sie mit einem Gemenge von rothem Eisenoxyd und Wasser übermalt, und darauf zu einem gewissen Grade erhitzt werden, worauf das Eisenoxyd abgewischt wird \*). —

Ku.

\*) Das Kupfer kann auch auf nassem Wege oxydulirt werden und dieses mit weit geringerer Mühe, als wenn es mit Eisenoxyd

gegenw. Kupferoxyde.

Man kennt vom Kupfer drei Oxydationsstufen: das Kupferoxydul, das Oxyd und das Superoxyd. a) Das Kupferoxydul wird dargestellt, wenn 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. Spritzenwasser feinen Kupferfeilspänen gemischt und in einem Tiegel geglüht werden, oder noch besser, wenn Kupferbleche schichtweise mit feingeriebenem Kupferoxydul in dünne Lagen gelegt und in einem bedeckten Tiegel geglüht werden. Das Oxyd verwandelt sich in Kupferoxydul, und das überschüssige Kupfer mischt sich damit, sondern kann leicht weggenommen werden. Die Farbe wird eine kupferrothe, die sich durch die Luft verändert. Es kommt, unter dem Namen Rothkupfererz, in der Natur vor, und nicht selten in octaedrischen, rothen, durchsichtigen Krystallen. Dieses Oxydul hat, so wie die Oxydule des Goldes, des Platins und des Rhodiums, gemischte Eigenschaften von Suboxyd und

Es wird behandelt. Zwei Theile Grünsapn und ein Theil Salmiak werden in Essig aufgelöst. Die Auflösung wird gekocht, abgeseiht, geschäumt und mit Wasser verdünnt, bis das sie bloß einen schwachen Geschmack von Kupfer hat, und bei weiterer Verdünnung auch keinen weißen Niederschlag mehr absetzt. Die klare Flüssigkeit wird abgossen, und das Kochgefäß wird von dem sich während der Verdünnung gebildeten pulverförmigen Niederschlag rein gemacht. Die Flüssigkeit wird wiederum, aber sehr schnell gekocht, damit sie sich nicht concentrirt; denn das weisse Pulver würde dann wieder sich zu bilden anfangen. Sobald sie in vollem Kochen ist, wird sie über das zum Bronziren bestimmte Stück, welches vorher fein polirt ist, gegossen. Dieses hat man in ein anderes Kochgefäß gestellt, welches sogleich auf's Feuer gesetzt wird, damit die heisse Flüssigkeit augenblicklich zu sieden anfängt. Will man Medaillen bronziren, so werden diese gegen einen Rost von Kupfer oder Holz, welcher am Boden des Gefäßes mit eingesetzt worden, auf die Kante gestellt. Die Medaillen dürfen einander nicht berühren, denn die Bronzierung wird dann leicht uneben. Es versteht sich von selbst, daß sie von der Flüssigkeit ganz bedeckt werden müssen. Die Operation darf höchstens 5 Minuten fortfahren, wonach die Stücke nachgesehen werden müssen. Anfangs läuft das Kupfer mit schwarzer oder mit einer sehr dunkelblauen Farbe an, die nachher in's Braunrothe, und endlich in's Dunkelrothe übergeht; aber in diesem Fall ist das Oxydhäutchen gewöhnlich dick und besteht aus kleinen Schuppen, wodurch die bronzirte Oberfläche ihren Glanz verliert und

Oxydul. Mit verdünnten Säuren übergossen, wird es in Oxyd und in metallisches Kupfer zersetzt; und Salpetersäure löst es mit Entwicklung von Stickstoffoxydgas auf, wobei es in Oxyd verwandelt wird. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es unverändert, mit brauner Farbe, zur undurchsichtigen Flüssigkeit auf. Aus dieser Auflösung wird es durch die kaustischen Alkalien mit hochgelber Farbe niedergeschlagen, und in diesem Zustande ist es ein Oxydulhydrat, welches an der Luft sich bald zu Oxyd verändert, und welches nicht ohne besondere Sorgfalt völlig ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne oxydirt zu werden. Es wird auch zum Theil gebildet, wenn kaustisches Ammoniak mit metallischem Kupfer digerirt wird. Diese Auflösung erhält sich in verschlossenen Gefäßen ungefärbt, aber an der Luft wird sie oxydirt und nimmt eine blaue Farbe an. Dieses geschieht mit einer solchen Geschwindigkeit, daß, wenn man in einem etwas feinen Strahl die Flüssigkeit, ein Paar Fuß

---

uneben wird. Sobald sie die rechte braune Farbe erhalten hat, wird das Gefäß vom Feuer genommen und die Auflösung abgossen, wonach das bronzirte Stück mehrere Male nach einander mit viel Wasser abgespült und auf's sorgfältigste abgetrocknet wird; denn wenn die geringste Spur der Kupferauflösung zurückbleibt, so bildet sich Kupfergrün, wenn man die Oberfläche mit der Luft in Berührung kommen läßt. Wenn man eine große Menge Medaillen hat, die eine gleiche Farbe erhalten sollen, müssen auch diese auf einmal aus der Auflösung herausgenommen werden, denn sonst werden die am längsten zurückgebliebenen dunkler. Da man nicht alle geschwind genug abtrocknen kann, wird die ganze Menge gegen die Einwirkung der Luft unter Wasser aufbewahrt, und man nimmt eine nach der anderen heraus. Ueberhaupt kann man beinahe niemals die Kupferauflösung zu schwach machen, man hat davon keinen Nachtheil. Das Bronziren geht nur etwas langsamer, aber um so viel sicherer. Ist im Gegentheil die Auflösung zu stark, so überkleidet sich das polirte Kupfer mit einer dicken Lage des weißen Niederschlages, welcher in der Luft eine grüne Farbe annimmt, und nun muß das zum Bronziren bestimmte Stück umpolirt werden, denn man kann die grüne Lage nur durch Scheuern wegschaffen. Sobald die Bronze beim Abwischen mit einem Stück Leinwand fleckweise fortgeht, ist die Auflösung zu stark gewesen. Eine durch Einkochen concentrirte Auflösung kann wieder verdünnt werden. Hierbei wird gewöhnlich ein wenig Essig zugesetzt.



hoch, in ein offenes Gefäß hineingießt, die ausgegossene Flüssigkeit blau wird, ehe sie in das Gefäß herunterkommt. Legt man in die blau gewordene Flüssigkeit ein Kupferblech hinein und verstopft das Gefäß, so verliert die Flüssigkeit nach einiger Zeit ihre Farbe wieder dadurch, daß das Oxyd des Kupfers zum Oxydul wieder hergestellt wird; und dieses kann wechselseitig wiederholt werden, so lange das Ammoniak nicht gesättigt ist. Das Kupferoxydul kann mit Glasflüssen zu rubinrothem Glase zusammengeschmolzen werden, wobei es jedoch schwer ist, seine Oxydation zu verhindern, welche dem Glase eine grüne Farbe giebt. In Glasflüssen erkennt man vor dem Löthrohr die Gegenwart des Kupfers, wenn dessen Farbe auch gar nicht erkennbar ist, dadurch, daß man auf den vor dem Löthrohr geschmolzenen Fluß ein wenig Zinn legt, welches in einem Augenblicke das Kupferoxyd zum Oxydul reducirt, wovon die Perle beim Erkalten roth wird. War der Kupfergehalt gering, so wird sie durchsichtig; aber von einem größeren Gehalte wird sie undurchsichtig. Die Einmischung fremder Metalle macht die Farbe öfters dunkel, beinahe schwarz. Das Oxydul besteht aus 88,78 Th. Kupfer und 11,22 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Kupfer nehmen 12,636 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Oxyd erhält man, sowohl wenn Kupfer, beim freien Zutritt von Sauerstoff verbrannt, als wenn salpetersaures oder kohlenaures Kupferoxyd durch Glühen zersetzt wird. Im ersten Fall ist es bedeutend dichter und schwerer, als im letzteren, und hat 6,4 eigenth. Gewicht. Es ist kohlschwarz und behält seine Schwärze im feinsten Pulver. Bei einer sehr hohen Temperatur schmilzt es und wird im Bruch krystallinisch. Bei der Weißglühhitze erweicht es und sintert zusammen. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es leicht im Oxydationsfeuer, aber es wird in der Reductionsflamme mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt ein Kupferkorn. Es bildet die Basis der gewöhnlichen Kupfersalze. Wird eine Auflösung von Kupfer durch Eintröpfeln in

eine kalte Lauge von kaustischem Kali gefällt, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, welcher das Hydrat des Oxyds ist, und welcher sich zwar in der Luft erhält, aber bei der Wärme des kochenden Wassers zersetzt wird, auch wenn er sich im Wasser befindet, und schwarzes Oxyd giebt. Man bedient sich des Kupferhydrats, wegen seiner schönen blauen Farbe, als Malerfarbe; aber da es im Trocknen leicht schwarz wird, so ist es schwer zu bereiten. Palmstedt hat gefunden, daß die Bereitung dieses Hydrats am besten gelingt, wenn kohlen-saures Kupferoxyd, welches vorher mit kochend-hei-ßem Wasser behandelt worden ist, mit kaustischem Kali übergossen wird. Man bekommt es dann körnig-schwer und leicht auszuwaschen. Ein Zusatz von Leim oder Eiweiß macht, daß es sich im Trocknen sicherer erhält. Die alkalische Flüssigkeit löst dann eine Portion mit Leim verbundenes Kupferoxyd auf, und die Auflösung erhält eine schöne violette Farbe. Das Kupferoxyd wird leicht und mit Wärmeentwicklung von den Säuren aufgelöst, aber kaustisches Kali oder Natron lösen es nicht auf dem nassen Wege auf; werden dagegen sowohl diese Alkalien, als die alkalischen Erden, damit bis zum Glühen erbitzt, so verbinden sie sich damit und die Verbindung ist grün oder blau. Das Kupferoxyd treibt auf diese Weise die Kohlensäure in der Glühhitze aus. Diese Verbindungen werden vom Wasser zersetzt, welches das Alkali ohne allen Kupfergehalt auszieht und das Kupferoxyd zurück-läßt. Kaustisches Ammoniak löst die Salze des Kupferoxyds mit einer schönen dunkelblauen Farbe auf. Wenn man in einem Gefäße, welches sogleich verschlossen wird, reines Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak übergießt, so wird wenig oder nichts vom Oxyd aufgelöst und das Alkali wird kaum gefärbt; aber setzt man nur einen einzigen Tropfen eines Ammoniaksalzes, z. B. von kohlen-saurem Ammoniak, zu und schüttelt das Gemenge, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine tiefe blaue Farbe an, die bis zur Undurchsichtigkeit übergeht. Dieses scheint zu beweisen, daß das, was man gemeinlich als eine

Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak angesehen hat, hauptsächlich Auflösungen von basischen Doppelsalzen in Ammoniak gewesen sind. Wenn man einer solchen Auflösung kaustisches Kali in ziemlicher Menge zusetzt, so schlägt sich Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe und körnig daraus nieder, und die Flüssigkeit wird farblos, wenn das Kali in hinreichender Menge zugegen war. Der Niederschlag erfolgt nicht immer sogleich, sondern erst nach einer Weile. Die rückständige klare Flüssigkeit enthält so wenig Kupfer, daß es von Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen wird, aber sie nimmt einen Stich in's Gelbbraune davon an. Diese Wirkung von kaustischem Kali scheint zum Theil davon herzurühren, daß sich das Kali mit der in der ammoniakalischen Auflösung befindlichen Säure verbindet, wodurch das Ammoniak sein Vermögen, das Oxyd aufgelöst zu halten, verliert. Es hängt jedoch nicht nur davon ab, weil dann eine geringe Quantität Kali hinreichend wäre, den Niederschlag zu bewirken, wogegen jetzt um so mehr Kali nöthig ist, als Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten ist. Das Kupferoxyd wird im Schmelzen von Glasflüssen aufgelöst und giebt ein grünes Glas, welches unter gewissen Umständen blau erhalten wird. Die blaue Farbe, welche man auf Gemälden aus den Zeiten der Römer gefunden hat, ist ein blaues Glas in grobem Pulver gewesen, dessen Farbestoff Kupferoxyd ist. Kupferoxyd wird von den Oelen mit grüner Farbe zu dem Grade aufgelöst, daß Oel, in kupfernen Gefäßen aufbewahrt, sich davon grün färbt. Dieses Oxyd besteht aus 79,825 Th. Metall und 20,175 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Kupfer nehmen 25,272 Th. Sauerstoff auf, welches doppelt so viel als im Oxydul ist.

c) Das Superoxyd ist von Thénard entdeckt worden. Man erhält es, wenn gelatinöses und nicht körniges Kupferoxydhydrat, welches nicht angefangen hat schwarz zu werden, bei 0° Temperatur mit einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, welches nicht mehr als höchstens 8 Mal das Volum der Flüssigkeit Sauerstoffgas enthalten darf, aber wohl mehr verdünnt

sein kann, übergossen wird. Man mischt es so, wobei die Farbe des Hydrats erst eine grünliche unlich, wenn das Superoxyd fertig ist, eine dunkelbraune Farbe annimmt. Man muß überschüssiges Sauerstoffsuperoxyd anwenden; wenn aber das Kupferoxyd fertig ist, fängt Sauerstoffgas an sich zu entwickeln, welches durch Verdünnung mit Wasser sogleich gehemmt werden muß, weil sonst auch das Kupferoxyd am Einsatz wird. Dieses wird mit Wasser abgespült, zwischen Papier gepreßt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Im nassen Zustande wird es, mit Entwicklung von Sauerstoffgas, bald von selbst zersetzt, dieses geht noch geschwinder durch Zusatz von salzsaurem Alkali vor sich. Man kann es in trockener Luft verwahren, aber es wird doch bei einer Temperatur, die den Siedpunkt des Wassers nicht erreicht, durch glühende Kohlen geworfen, verpufft es und das Kupferoxyd wird reducirt. Im Wasser ist es ganz unauflöslich, verändert nicht die Farbe des Lackmus. Durch Salzsäure wird es zersetzt und es bilden sich dabei Kupferoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Es scheint hieraus zu folgen, daß dieses Superoxyd chemisch gebundenes Wasser enthält, wenigstens vor dem Trocknen. Thénard hat gefunden, daß das Kupfer darin doppelt so viel Sauerstoffoxyd enthält; die Quantitäten des Sauerstoffs in den bekannten Oxydationsstufen des Kupfers verhalten sich also, wie 1, 2 und 4. 100 Th. Kupfer nehmen in letzteren 50,544 Th. Sauerstoff auf.

#### Schwefelkupfer.

Mit Schwefel verbindet sich Kupfer in mehreren Verhältnissen. Im Minimum von Schwefel wird es zersetzt, wenn Schwefel und Kupfer zusammengeschmolzen werden. Das Schwefelkupfer bildet eine schwarzlich, etwas metallische Masse, die leichtflüssiger als Kupfer ist. Es wird auch gebildet, wenn man Schwefel und Kupferoxyd zusammenschmilzt. Es besteht aus 79,73 Th. Kupfer und 20,27 Th. Schwefel, oder 100 Th. Kupfer 1

25,43 Th. Schwefel auf. Ich habe schon angeführt, daß diese Verbindung theils rein, als sogenanntes Kupferglas-erz, und theils in Verbindung mit Schwefeleisen in der Natur vorkommt. Man nennt letztere Verbindung Kupferkies, und sie enthält beide Schwefelmetalle in mehreren bestimmten Verhältnissen. Die dunkelgelben (bunt Kupfer-erz) enthalten das meiste Kupfer. Schwefelkupfer kommt auch, mit Schwefelantimon, Schwefelsilber und Schwefelwismuth chemisch verbunden, in der Natur vor, wobei der Schwefel mehrentheils zwischen dem Kupfer und dem anderen Metall gleich vertheilt ist.

Eine mit dem Kupferoxyd proportionale Verbindung von Schwefel mit Kupfer erhält man, wenn Kupferoxydsalze mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. Der Niederschlag sieht zuerst bräunlich aus, wird aber nachher schwarz. Nach dem Trocknen bekommt er ein grünliches Ansehn und röthet ein befeuchtetes Lackmuspapier, worauf er gelegt wird; er hat jedoch keinen sauren Geschmack. Diese Eigenschaft, beim Trocknen sauer zu werden, ist also hier nicht so ausgezeichnet wie beim Schwefelplatin. Erhitzt giebt er ein wenig Feuchtigkeit, schweflichte Säure, Schwefel und Schwefelkupfer im Minimum. Von kaustischem Alkali wird es nicht aufgelöst, auch nicht von Schwefelkalium auf dem nassen Wege, selbst nicht vom wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium. Das Kupfer nimmt darin doppelt so viel Schwefel als im vorhergehenden auf.

Wenn das 2te bis 7te Schwefelkalium (Hepar) mit einem Kupfersalze gemischt wird, so entsteht ein leberbrauner Niederschlag, welcher mit kochendheißem Wasser gewaschen werden kann, ohne verändert zu werden, und welcher im Trocknen schwarz wird. In noch nassem Zustande ist diese Verbindung mit einer gelbbraunen Farbe in kohlensauern Alkalien auflöslich. Die Zusammensetzung hängt vom Schwefelgehalt im angewandten Schwefelkalium ab, und das Kupfer kann darin mit 4 bis 10 Mal so viel Schwefel als im Schwefelkupfer im Minimum verbunden sein, ohne daß dieses auf die

äußeren Eigenschaften der Verbindung einen merkbaren Einfluß hat.

#### Phosphorkupfer.

Mit Phosphor verbindet sich das Kupfer leicht. Die Verbindung ist hellgrau, metallglänzend, hart, spröde und leichtflüssiger als Kupfer. Durch Röstung wird es leicht zersetzt. Streut man Phosphor auf glühende Kupferspähne, so schmilzt das Gemenge bald zur spröden, hellgrauen Masse, die ein Fünftel ihres Gewichts Phosphor enthält, und wenn diese Masse nachher unter einer Decke von geschmolzenem Glase einer fortwährenden Hitze ausgesetzt wird, so entweichen fünf Sechstel des aufgenommenen Phosphors und man erhält eine Verbindung, die nicht mehr von der Hitze allein zerstört wird. Sie enthält 7,7 Procent Phosphor. Die erstere dieser Verbindungen entspricht in der Zusammensetzung dem phosphorsauren Kupferoxydul, oder dem basisch phosphorsauren Kupferoxyd. In der letzteren ist der Phosphor mit 6 Mal so viel Kupfer als in der vorigen verbunden. Man erhält auch ein Phosphorkupfer, wenn Kupfersalze mit Phosphorwasserstoffgas niedergeschlagen werden, aber seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt. Durch einen geringen Zusatz von Phosphor wird das Kupfer so hart, daß es zu schneidenden Instrumenten geschliffen werden kann und behält dabei seine ursprüngliche Farbe. Ich habe ein von Phosphorkupfer verfertigtes Federmesser gesehen, welches die Hrn. v. Helwig und Hjelm hatten machen lassen.

Auch Kohlenstoff verbindet sich mit Kupfer. Ein geringer Kohlengehalt macht es spröde und theilt ihm Eigenschaften mit, wodurch es zur Verarbeitung unbrauchbar wird; doch wird er durch Umschmelzen leicht weggebrannt. Man kennt keine Verbindung des Kupfers mit dem Wasserstoff. Das Kupfer verbindet sich auch mit dem Kiesel, wenn sie zusammen reducirt werden.

## Kupferlegirungen.

Verschiedene Legirungen des Kupfers mit anderen Metallen sind in der Oekonomie und den Künsten von der äußersten Wichtigkeit. Seine Verbindungen mit den Radikalen der Erden und der Alkalien sind noch unbekannt.

Kupfer und Selen verbinden sich mit derselben Feuererscheinung, die bei der Verbindung des Kupfers mit dem Schwefel statt findet. Die Verbindung ist schon lange vor dem Glühen flüssig. Sie ist dunkel-stahlgrau von Farbe, hat einen dichten Bruch und gleicht, dem Ansehen nach, dem Schwefelkupfer. Geröstet wird es schwer zersetzt, giebt anfangs viel Selen, aber wird darauf langsam verändert, und giebt noch nach einem langwierigen Feuer eine ungeschmeidige, im Bruch dunkelgraue Metallmasse. Das Selenkupfer kommt in der Natur vor, und ist bei der Kupfergrube zu Skrickerum in Småland und auf dem Harz gefunden worden. Wenn ein Kupferoxydsalz mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so erhält man eine Verbindung, die doppelt so viel Selen als die vorhergehende enthält. Sie ist schwarz, wird im Trocknen grau und hat einen grauen, metallglänzenden Strich. Destillirt giebt sie die Hälfte ihres Selens ab, und es bleibt die erstgenannte Verbindung zurück. Das Kupfer verbindet sich mit dem Arsenik, aber es behält diesen nicht, sondern der größere Theil des Arsens verdampft wieder. Man erhält diese Verbindung, wenn metallisches Arsenik auf glühendes Kupfer geworfen wird, oder wenn ein Gemenge von arsenichter Säure, Kohlenpulver und Kupferspäne, unter einem Fluß von Glas, erhitzt werden. Die Verbindung ist weiß, spröde und läuft in der Luft an. Durch langes Brennen in offenem Feuer, entweicht das Meiste vom Arsenik, das Kupfer wird geschmeidiger, doch hat der letzte Rückstand noch einen Stich in's Gelbe. Gleiche Theile Kupfer und Silber geben eine gelbe, messingähnliche Metallmischung, die von 2 Procent Arsenik eine silberweiße Farbe erhält,

ohne ihre Geschmeidigkeit zu verlieren. Von 5 Proc. Arsenik wird sie spröde. Mit Molybdän giebt das Kupfer eine blaßrothe, etwas dehnbare Legirung, wenn nicht das Molybdän vorschlägt. Mit Wolfram verbindet sich das Kupfer zur dunkelbraunen, porösen Masse, die etwas geschmeidig ist. Mit Titan hat man keine Verbindung hervorbringen können. Mit Tellur und Antimon schmilzt es leicht zusammen und giebt eine blaßrothe Verbindung, wenn die Quantität des letzteren geringe war. Gleiche Theile Antimon und Kupfer geben eine spröde Metallmasse von einer violetten Farbe. Der Verbindungen des Goldes, des Platins und des Silbers mit dem Kupfer, habe ich schon bei diesen Metallen erwähnt. Mit dem Quecksilber verbindet sich das Kupfer sehr schwer. Um ein Kupferamalgam zu erhalten, schlägt man Kupfer aus seiner Auflösung durch Zink nieder, und wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, oder man reducirt Kupferoxyd mit Wasserstoffgas und übergießt das Kupfer mit einigen Tropfen salpetersauren Quecksilberoxydul, wovon das Kupfer amalgamirt wird; man reibt es darauf mit 3 Mal seines Gewichts Quecksilber, und erhitzt endlich das Gemenge in einem Tiegel. Das Amalgam ist hellroth von Farbe. Von den Verbindungen des Kupfers mit Zink und Zinn zu Messing und Bronze werde ich bei diesen Metallen sprechen. Ich will jedoch hier über den Ueberzug von Zinn (Verzinnung), den man den kupfernen Gefäßen giebt, einige Worte sagen. Die inwendige Seite des Kupfers wird ganz gereinigt und mit feinem Sande geschouert, so daß die Oberfläche völlig metallisch wird. Darauf wird die Oberfläche entweder mit einer concentrirten Auflösung von Salmiak bestrichen, oder sie wird mit Harz überpudert, oder man macht beides, wonach das kupferne Gefäß über dem Feuer erhitzt wird, so daß es auf allen Punkten die Hitze von schmelzendem Zinn, oder etwas darüber, annimmt. Der Salmiak dient zur Auflösung des Kupferoxyduls, welches sich dabei bildet, und das Harz wird zugesetzt, um es zu reduciren. Nun gießt man geschmolzenes Zinn ein, welches mit einem



groben Wischlappen auf der Oberfläche des Kupfers umhergerieben wird, bis daß sich diese mit einem Häutchen von Zinn überall bedeckt hat, wonach das überflüssige Zinn abgestrichen und ausgegossen wird. Diese Operation ist so einfach, und es ist von so großer Wichtigkeit, daß sie von Zeit zu Zeit auf Kochgefäßen von Kupfer gemacht werden kann, daß man in letzteren Zeiten angefangen hat, sie von Dienstboten verrichten zu lassen.

Die Anwendbarkeit des Kupfers in der Oekonomie und den Künsten zu beinahe unzähligen Bedürfnissen ist allgemein bekannt. Man bedient sich seiner farbigen Oxyde und Salze zu Malerfarben und in der Pharmacie und Medicin. Sie sind stark zusammenziehend und stärkend, erregen in größeren Dosen Erbrechen und in einer noch größeren Menge eingenommen, äußern sie giftige Wirkungen, Kolikschmerzen, Erbrechen, Diarrhoe u. s. w. Das beste Mittel, diese Folgen zu heben, ist eine starke Auflösung von Zucker in Wasser, die in Menge eingenommen wird. Die Wirkung des Zuckers ist hiebei so kräftig, daß, nach Orfila's Versuchen, eine Dose Grünspahn, die innerhalb 2 Stunden einen Hund würde getödtet haben, ihm keine Art von Unannehmlichkeit verursacht, wenn er mit viel Zucker gemischt ist. Duval injicirte in den Magen eines Hundes 4 Loth Grünspahn in Essig aufgelöst, und nach einigen Minuten injicirte er 8 Loth Zuckersyrup, welches mit einem Zwischenraum von einer halben Stunde noch 2 Mal wiederholt ward, wodurch also 24 Loth Syrup eingegeben wurden. Die Symptome von Vergiftung, welche sich anfangs einstellten, hörten auf und der Hund blieb gesund. Außerlich wirken seine Präparate, in geringer Quantität, zusammenziehend, und in größerer reizend oder selbst als Aetzmittel. In den Officinen benutzt man von den Salzen des Kupfers das schwefelsaure, essigsäure und basisch essigsäure Kupferoxyd, und das basische Doppelsalz aus Ammoniak, Kupferoxyd und Schwefelsäure.

8. Uran. (*Uranium.*)

Dieses Metall wurde von Klaproth im Jahr 1789 in einem Mineral von Johann-Georgenstadt entdeckt, welches Pechblende genannt wird, und größtentheils aus dem Oxydul dieses Metalls besteht. Nachher hat man auch das Oxyd an demselben Orte gefunden. Phosphorsaures Uranoxyd kommt unter dem Namen Uranit ebenfalls in der Natur vor, und auch im Ytrotantal hat man das Uranoxyd gefunden. Dieses Metall gehört im Allgemeinen zu den seltener vorkommenden.

Das Uran ist eins der am leichtesten reducirbaren Metalle; da es aber äußerst strengflüssig zu sein scheint, so glaubte man, es wäre auch eben so schwer darzustellen. Klaproth erhielt, durch Reduction im Kohlentiegel bei sehr strenger Hitze, eine graue, fest zusammenhängende, harte und poröse Masse, die durch die Feile Metallglanz und eine stahlgraue Farbe zeigte, und in der Löthrohrflamme nur wenig verändert wurde. Richter wandte zur Reduction des Urans 300 Gran Oxyd, 150 Gran Kohlenpulver, 360 Gran Kali und 240 Gran Kieselsäure an, welche er der Hitze einer gewöhnlichen Eisenprobe aussetzte, und wodurch er einen wohlgeflossenen Regulus erhielt, der 80 Gran wog. Dieser hatte eine glatte Oberfläche, stahlgraue Farbe und zeigte Spuren einer netzförmigen Krystallisation. Er war sehr spröde und von einem feinkörnigen Bruch. Es läßt sich vermuthen, daß Klaproths Regulus Kohlenuran war, und daß der von Richter zugleich Kiesel und vielleicht Kalium enthielt. Bucholz, der gefunden hatte, daß das Uranoxyd nur sehr wenig Sauerstoff enthält, mischte 100 Gran des Oxyds mit 5 Gran Kohlenpulver und bedeckte die Masse in einem Tiegel mit einer Schicht von gepulverter Kohle. Der Tiegel wurde nachher während 3 Stunden der strengsten Hitze, die er hervorzubringen vermochte, ausgesetzt. Das Oxyd hatte eine nicht geflossene, aber zusammengesinterte Masse von kleinen, leicht trennbaren, schwach metallischglänzenden Krystallen geliefert. Diese Krystalle waren an der Luft

unveränderlich, sehr spröde, entzündeten sich beim Erhitzen und verglimmten zu grünem Oxyd. Ihr eigentümliches Gewicht war = 9,00. Arfvedson hat gefunden, daß das Uranoxyd in einer gläsernen Röhre sehr leicht reducirt wird, wenn man einen Strom von Wasserstoffgas darüber leitet, während das Oxyd über der Flamme einer Weingeistlampe gelinde glüht. Es reducirt sich dabei leichter als Bleioxyd. Im reducirten Zustande stellt es ein zimmtbraunes, gar nicht metallisches Pulver dar. Nimmt man aber statt des Oxyds das Doppelsalz von Uranchlorid und Chlorkalium, und glühet es in einem Strom von Wasserstoffgas, so schmilzt das Salz, und das Uran wird aus dem geschmolzenen Salze reducirt, indem sich chlorwasserstoffsaures Gas entbindet. Das reducirte Uran setzt sich dann in kleinen, regelmäßigen octaëdrischen Krystallen ab, welche man durch Auflösung des Chlorkaliums in Wasser rein ausscheiden kann. Diese Krystalle haben sehr starken Metallglanz und eine dunkelgraue oder beinahe schwarze Farbe. Betrachtet man sie im Sonnenlichte durch ein Vergrößerungsglas, so findet man sie durchsichtig und dunkelbraun. Durch Pulvern verlieren sie ganz das metallische Ansehen und geben ein nicht metallisches, dunkelrothes Pulver, dessen dunklere Farbe Arfvedson davon herleitet, daß es sich in einem Zustande größerer Dichtigkeit befinde, als das aus dem reinen Oxyd reducirte. — Das metallische Uran hat daher die Eigenschaft mit dem Selen, dem Tantal, dem Titan und vielleicht mit einigen anderen Metallen gemein, nur im krystallinischen Zustande metallisch zu erscheinen. Die Eigenschaft, durchscheinend zu sein, hat es mit dem Selen gemein. — In Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist es unauflöslich, auch wenn die Säuren concentrirt sind. Von der Salpetersäure aber wird es leicht und mit Entbindung von Stickstoffoxydgas aufgelöst. Es wird aus seinen Auflösungen weder von anderen Metallen, noch, so viel man weiß, durch die Einwirkung der elektrischen Säule reducirt.

kannt. Versucht man ein Uranoxydsalz durch irgend eine andere Basis zu fällen, so verbindet sich das Oxyd mit dem Fällungsmittel, und was man für ein Uranoxydhydrat hält, ist in der That eine salzartige Verbindung, worin das Oxyd die Rolle einer Säure spielt. Das Hydrat rein zu bekommen, gelingt nur dann, wenn man das Hydrat des Oxyduls in einem sauerstoffleeren Raume wäscht und dann in der Luft sich oxydiren läßt. Nach Chevreuls Versuchen reagirt das Uranoxyd auf Lackmus wie eine Säure, färbt aber die Hématine (den Farbestoff des Campechenholzes) blau, wie es die Alkalien thun. Das Hydrat zerlegt sich in der Hitze, es wird Wasser und Sauerstoffgas entbunden, und es bleibt Oxydul zurück. Schlägt man das Uranoxyd durch kaustisches Ammoniak nieder, so ist der Niederschlag uransaures Ammoniak und giebt, wenn es erhitzt wird, ammoniakhaltiges Wasser und Sauerstoffgas. — Wird das Uranoxyd mit einem feuerfesten Alkali niedergeschlagen, oder enthält die Auflösung zugleich eine Erde oder ein Metalloxyd, so schlagen sich diese, auch wenn sie sonst nicht dadurch fällbar sind, mit dem Uranoxyd zugleich nieder. Die Verbindungen des Uranoxyds mit Kali, Natron, den alkalischen Erden, mit Blei-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd bleiben in der Glühhitze unverändert. Die uransaure Talkerde läßt sich rothglühen, ohne zersetzt zu werden. Bei dem Weißglühen giebt das Uranoxyd aber seinen Sauerstoff ab und wird in Oxydul verwandelt, welches auch mit den meisten uransauren Metalloxyden der Fall ist. Arfvedson hat gezeigt, daß wenn die Verbindungen des Uranoxyds mit Baryterde, Eisenoxyd, Bleioxyd oder Kupferoxyd, in einem Strom von Wasserstoffgas geglühet werden, sich Wasser bildet, und daß die in dem Wasserstoffgas abgekühlte Masse die Eigenschaft hat, in Berührung mit der Luft sogleich Feuer zu fangen und einen lebhaften Pyrophor darzustellen. Nach Arfvedsons Analyse des so behandelten uransauren Bleies, scheint dieses in Uranblei verwandelt zu werden, was auch gewiß mit den leichter reducirbaren uransauren

Me-

Metalloxyden der Fall sein muß. Bei einer Reduction der uransaurer Baryterde, die ich vornahm, erhielt ich nicht so viel Wasser, als von dem Sauerstoff des Uranoxyds und der Erde entstehen sollte, und als ich die reducirte Masse gleich in Wasser hineinbrachte, so veränderte sie sich nicht, und Chlorwasserstoffsäure zog Baryterde mit Hinterlassung von Uranmetall aus. Ein anderer Theil der nämlichen Masse erhitze sich in der Luft bis zum Glühen. Ich werde die Erklärung dieser Erscheinung bei dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen anführen. Die Menge einer Basis, die man mit dem Uranoxyd verbunden findet, ist zuweilen sehr veränderlich, welches daher kömmt, daß, wenn man die Verbindung mittelst Ammoniak niederschlägt, auch uransaures Ammoniak gebildet wird, dessen Ammoniak in der Hitze verfliegt. Nach einigen Versuchen, die ich mit uransaurer Baryterde und uransaurem Kali angestellt habe, beträgt in den mit der Basis völlig gesättigten Verbindungen der Sauerstoff der Basis die Hälfte von dem des Uranoxyds, in den neutralen aber  $\frac{1}{2}$  von dem des Oxyds, und es scheint, daß stärkere Basen, wie z. B. Baryterde und Bleioxyd, im Glühen eine Menge Uranoxyd unzersetzt behalten können, welche 6 Mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält. Die geglüheten uransaurer Alkalien und Erden haben eine sehr schöne und tiefe Orangefarbe, die in den mit Basis völlig gesättigten am tiefsten ist. — Das Uranoxydhydrat löst sich in kohlen-sauren Alkalien, besonders in Bicarbonaten, auf, und wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, setzt sich ein kohlen-saures Doppelsalz nach einer Weile in citronengelben Krystallen daraus ab. Die Auflösung in kohlen-saurem Ammoniak muß verdünnt sein, wenn sich diese Krystalle nicht bilden sollen, und sind sie einmal entstanden, so ist eine große Menge des Auflösungsmittels nöthig, um sie wiederum aufzulösen. Wird diese Auflösung gekocht, so verfliegt das Ammoniak und das Uranoxyd schlägt sich als ein hellgelbes, körniges Pulver zu Boden. Es enthält nun sowohl Ammoniak als Kohlen-säure, welche durch's Waschen nicht ausgezogen

werden können. Setzt man das Waschen lange fort, so geht das Uranoxyd nach und nach durch's Filtrum und bildet eine gelbliche Milch. Bei Analysen ist es daher nöthig, das Uranoxyd mit einer Salmiakauflösung zu waschen, und doch erhält man in der durchgeseihten Flüssigkeit immer Spuren von Uranoxyd, so daß es einigermaßen schwer hält, dieses Oxyd bei analytischen Versuchen ohne Verlust auszuschcheiden. Wenn man die Krystalle, die sich aus einer Auflösung des Uranoxyds in Kalibicarbonat absetzen, glühet, so entweicht Kohlensäure, die Masse wird ziegelroth, das Wasser zieht nun daraus eine große Menge von kohlensaurem Kali und hinterläßt uransaures Kali. Wird dieses in Wasserstoffgas geglüht, so bekommt man Uranoxydul mit Kalihydrat verbunden, welches sich an der Luft nicht erhitzt. Wasser zieht nur wenig Kali daraus; Säuren lösen es aber auf und hinterlassen ein Uranoxydul, welches so fein vertheilt ist, daß es durch das Papier läuft. Mit Säuren verbindet sich das Uranoxyd und giebt citrongelbe Salze, die aber schwer neutral zu erhalten sind. Wie alle Oxyde, welche sowohl die Rolle von Säuren als von Basen spielen können, giebt das Uranoxyd besonders schöne Doppelsalze. Die einfachen Salze lassen die Säure im Feuer fahren, die Doppelsalze aber behalten sie weit fester. — Bei der Untersuchung der Zusammensetzung des Uranoxyds fand Arfvedson in einigen Versuchen das Verhältniß des Sauerstoffs des Oxyds zu dem des Oxyduls wie 2:3, in anderen wie 3:5; er zieht aber das erstere Resultat dem letzteren als wahrscheinlicher vor. Die Resultate einiger Versuche, die ich zur Ausmittlung dieses Punktes angestellt habe, näherten sich bald dem einen und bald dem anderen; die meisten trafen aber mit dem Verhältniß 2:3 ein, womit auch die Sättigungscapacität des Uranoxyds als Säure übereinstimmt. Diesem zufolge ist das Uranoxyd aus 94,733 Th. Uran und 5,267 Th. Sauerstoff zusammengesetzt, und 100 Th. Uran nehmen 5,559 Th. Sauerstoff, d. h.  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel wie im Oxydul, auf.

## Schwefeluran.

Zum Schwefel hat das Uran eine sehr schwache Verwandtschaft. — Klaproth und Bucholz versuchten Schwefeluran durch Glühen des Oxyds mit Schwefel zu erhalten. Es entbindet sich dabei schweflichtsaures Gas, der Rückstand ist aber nur Uranoxydul. Arfvedson leitete Schwefelwasserstoffgas über Uranoxydul in einer gläsernen Röhre, die er bis zum Glühen erhitzt hatte. Es würde Wasser und schweflichte Säure entbunden, und das Uran im metallischen Zustande dargestellt. Die Ursache des Nichtgelingens scheint die zu sein, daß sowohl Schwefel als Wasserstoff dazu beitragen, das Uranoxydul zu reduciren, und später hat das hergestellte Uran nicht das Vermögen, den Schwefelwasserstoff zu zerlegen. H. Rose leitete über Uranoxydul, welches er in einer porzellanenen Röhre sehr heftig glühte, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, und hierdurch erhielt er Schwefeluran. Das so gewonnene Schwefeluran ist dunkelbleigrau, beinahe schwarz von Farbe und giebt beim Reiben einen grauen, metallischen Strich. Im Feuer verbrennt es zu Oxydul. Chlorwasserstoffsäure greift es nur wenig an, Salpetersäure löst es aber auch in der Kälte und mit Hinterlassung von Schwefel auf. Man hat angegeben, daß das auf dem nassen Wege gebildete Schwefeluran eine chokoladebraune Farbe habe. Dieses ist aber unrichtig und, wie ich oben gezeigt habe, nur dann der Fall, wenn die Auflösung Arsenik und Kupfer, oder Blei enthält. Ist sie davon befreit, so schlagen die wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalze das Schwefeluran mit schwarzer Farbe nieder, und wenn das Fällungsmittel in Ueberschuß angewandt wird, löst es etwas vom Niederschlag wieder auf, indem die Flüssigkeit dunkelbraun und zuletzt undurchsichtig wird. Nimmt man den Niederschlag auf ein Filtrum, so löst das Waschwasser etwas davon auf und geht mit dunkelbrauner Farbe durch. Läßt man ihn, ehe er völlig ausgewaschen ist, lange im feuchten Zustande und so, daß er nicht austrocknet, der Luft ausgesetzt, so wird

er nach und nach gelb, und endlich nach ein Paar Wochen orange. Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn man ein alkalihaltiges Uranoxydhydrat mit Wasser anrührt, Schwefelwasserstoff unter stetem Umrühren langsam durchstreichen läßt, und, wenn die Farbe die gehörige Tiefe erhalten hat, die Operation unterbricht. Wird sie zu lange fortgesetzt, so geht das Oxyd ganz in Schwefeluran über und wird schwarz. Diese Verbindung scheint ein Oxysulphuretum zu sein, d. h. eine Verbindung von Schwefeluran mit Uranoxyd. In der Hitze giebt sie schwefelichte Säure, Wasser und Uranoxydul. Chlorwasserstoffsäure löst sie auf, hinterläßt Schwefel und entbindet Schwefelwasserstoffgas. Wird das auf nassem Wege gebildete Schwefeluran wohl ausgewaschen und getrocknet, so bekommt man eine harte, zusammengebackene, schwarze Masse, die aber kein Schwefelmetall enthält, sondern nur ein inniges Gemenge von Uranoxydul und Schwefel ist. Digerirt man es mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Oxydul nach und nach ohne Gasentbindung zu einer grünen Flüssigkeit auf, und der Schwefel bleibt in losen Flocken zurück.

Mit dem Phosphor kennt man noch keine Verbindung des Urans. Mit Kohle, Bor und Wasserstoff scheint es sich nicht zu verbinden.

Kalium reducirt das Uranoxydul und giebt eine Legirung, die sich in der Luft von selbst entzündet. Ich habe schon erwähnt, wie dergleichen Verbindungen des Urans mit anderen Metallen, durch Reduction von uransauren Metallsalzen, mittelst Wasserstoffgas erhalten werden. Sie sind, so viele bis jetzt untersucht sind, sämmtlich pyrophorisch.

### 9. Wismuth. (*Bismuthum.*)

Wismuth ist ein, schon in der Vorzeit, bekanntes Metall, welches jedoch die Alten öfters mit Zinn und Blei verwechselten. Stahl und Dufay zeigten zuerst, daß es ein eigenes, von anderen bestimmt verschiedenes Me-



tall sei. Es kommt meistens gediegen vor. Man findet es bisweilen mit Schwefel verbunden und sehr selten oxydirt. Man erhält das Wismuth meistens aus dem gediegenen Wismuth, welches in Sachsen, Böhmen und Siebenbürgen vorkömmt, und zwar auf die Art, daß man das Erz zwischen Kohlen oder Holz erhitzt, wobei das Metall ausfließt und in einer Grube unter dem Ofen gesammelt wird. Im Jahre 1770, als man bei Gregersklack am Bispberge in Dalarna nach Metallen suchte, und dabei durch Anwendung eines gegen den Felsen gestellten Holzfeuers sprengte, floß eine bedeutende Menge geschmolzenes Wismuth heraus. Man hat dieses Metall nachher an demselben Orte gesucht, aber nur einige Stufen für Sammlungen davon gefunden. Das auf diese Weise aus der Gangart ausgeschmolzene Metall kommt im Handel vor und ist nicht theuer, wenn man die Seltenheit seines Vorkommens berücksichtigt. Es ist jedoch so nicht rein, sondern es enthält Arsenik, Eisen und vielleicht auch andere Metalle. Es wird davon gereinigt, wenn man das Metall in Salpetersäure auflöst, die klare Auflösung mit Wasser mischt, welches das Wismuth abscheidet und die andern Metalle zurückbehält, worauf man den Niederschlag trocknet, mit etwas schwarzem Fluß mischt und bei gelindem Feuer in einem Tiegel reducirt, wobei sich das Metall in einem Klumpen am Boden sammelt. Chaudet giebt folgende Methode an: Wismuth, so wie man es im Handel erhält, wird auf einem Test oder einer solchen Kapelle, die gewöhnlich zum Abtreiben von Silberproben angewandt werden, geschmolzen, wobei das Metall oxydirt wird und sich in die Kapelle einsaugt. Man mischt darauf diese Kapellmasse mit 2 Th. schwarzem Fluß und erhitzt sie, wobei das Wismuth reducirt wird. Wenn man diese Operation noch einmal wiederholt, so erhält man ein ziemlich reines Metall.

Wismuth ist weiß von Farbe, hat beinahe das Ansehen von Antimon, hat aber einen Stich in's Rothe und ist mehr bestimmt krystallinisch. Es hat vielen Glanz, ist spröde und kann leicht gepulvert werden. Das reine

Wismuth soll jedoch, nach Chaudets Angabe, etwas biegsam sein. Ein gegossener Stab von Wismuth,  $\frac{1}{8}$  Zoll im Durchmesser, trägt, nach Muschenbrock, ein Gewicht von ungefähr 48 Pfund. Dieses Metall hat eine große Neigung zur Krystallisation, und man erhält es mit der größten Leichtigkeit krystallisirt, wenn z. B. 2 Pfund Wismuth in einem Tiegel von Thon, welcher in einen größeren, mit Sand umgeben, gestellt ist, und darauf der Abkühlung überlassen wird, was durch die dicke Umgebung sehr langsam statt findet. Sobald das Metall an dem Rande und an der Oberfläche erstarrt ist, macht man ein Loch in die erstarrte Oberfläche und gießt das noch Flüssige aus. Nachdem der Tiegel kalt geworden ist, klopft man das Metall heraus und theilt den Klumpen in zwei Theile; man findet dann auf der inneren Seite treppenförmige, pyramidalische Krystallisationen, die den Krystallen des Kochsalzes ganz ähnlich sind. Die Grundfigur des Wismuths ist, so wie diejenige der meisten Metalle, ein regelmässiges Octaëder. Sein eigenthümliches Gewicht ist 9,83, aber durch vorsichtiges Hämmern kann es so zusammengepresst werden, daß es 9,8827 wird. Es leichtflüssiger als Blei und fließt, nach Creightons Versuchen, bei  $+246^{\circ}$ . Hat man es geschmolzen, so kühlt es sich zu  $+242\frac{1}{4}^{\circ}$  ab, ehe es zu erstarren anfängt. In einer hohen Temperatur ist es flüchtig und läßt sich in verschlossenen Gefäßen überdestilliren, wobei es sich in Blättchen sublimirt.

#### Wismuthoxyde.

Wismuth verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff.

a) In der Luft läuft es an der Oberfläche an und verwandelt sich in ein rothbraunes Suboxyd. Man erhält dieses ebenfalls, wenn das Metall bei gelinder Hitze in offener Luft geschmolzen wird. Es ist wenig untersucht. Wenn Wismuth mit saurem phosphorsauren Natron vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen und darauf in der Reductionsflamme erhitzt wird, so erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten eine schwarze Farbe annimmt.

Dieses Verhalten, welches auſser der Farbe dem des Kupferoxyduls ähnlich ist, scheint zu zeigen, daß das Suboxyd des Wismuths Salze bildet, wenigstens auf dem trockenen Wege.

b) Das Oxyd wird auf dem trockenen Wege gebildet, wenn das Wismuth bis zur Weißglühhitze erhitzt wird, wobei es sich entzündet und mit einer kleinen blauen Flamme brennt, die doch kaum merkbar ist. Es sublimirt sich dabei das Oxyd als ein gelbes Pulver. Wird das Wismuth in Wasserdämpfen erhitzt, so oxydirt es sich bei keiner Temperatur. Die beste Art, das Oxyd des Wismuths zu erhalten, ist, Wismuthmetall in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit Wasser niederschlagen und den Niederschlag zu glühen. Man erhält ein strohgelbes Oxyd, welches in stärkerer Hitze zum dunkelbraunen oder schwarzen, undurchsichtigen Glase schmilzt, das während des Erkaltes wieder heller wird, eine gelbe Farbe annimmt und im Schmelzen Erden und Metalloxyde leicht auflöst. Das eigenth. Gewicht des geschmolzenen Oxydes ist 8,211. Das Wismuthoxyd wird von kaustischem Kali und Natron, und zum Theil auch von kaustischem Ammoniak aufgelöst. Nach Lagerhjelm's Versuchen nehmen 100 Th. Wismuth 11,275 Th. Sauerstoff auf, und 100 Th. Oxyd bestehen aus 89,27 Th. Metall und 10,13 Th. Sauerstoff.

#### Schwefelwismuth.

Mit Schwefel verbindet sich das Wismuth leicht. Die Verbindung hat Metallglanz, krystallinische Textur, und ist strengflüssig. Ihr eigenth. Gewicht ist 7,501. Sie kommt unter andern bei Riddarhyttan, in Westmanland, krystallisirt vor. 100 Th. Wismuth nehmen, nach Lagerhjelm, 22,52 Th. Schwefel auf. 100 Th. Schwefelwismuth enthalten also 18,49 Th. Schwefel. Lagerhjelm fand, daß sich Schwefelwismuth mit reinem Wismuth in allen Verhältnissen zusammenschmelzen läßt.

Wismuth hat zum Phosphor eine sehr schwache Verwandtschaft. Schmilzt man das Metall in einem glä-

sernen Kolben und läßt Phosphor darauf fallen, so sublimirt sich der Phosphor, ohne sich damit zu verbinden und das Metall enthält nur eine Spur von Phosphor. Wenn im Gegenteil in eine Auflösung von salpetersaurem Wismuth Phosphorwasserstoffgas geleitet wird, so schlägt sich schwarzes Phosphorwismuth nieder. Es giebt in der Destillation seinen ganzen Phosphorgehalt ab und es bleibt Wismuth zurück. Man kennt noch keine Verbindung dieses Metalls mit dem Kohlenstoff.

Mit Wasserstoff soll Wismuth, nach Rublands Angabe, verbunden werden können, wenn man, bei Zersetzung des Wassers mittelst der elektrischen Säule, Wismuth als negativen Leiter anwendet. Die Oberfläche des Metalls schwärzt sich, und es bildet sich das Wasserstoffwismuth in schwarzen Dendriten. Die Eigenschaften dieses Körpers sind übrigens nicht untersucht.

#### Wismuthlegirungen.

Mit den Metallen verbindet sich Wismuth leicht und trägt öfters dazu bei, die Verbindung leichtflüssig zu machen. Mit den Radikalen der Alkalien verbindet sich Wismuth im Zusammenschmelzen leicht. Wasser zieht das alkalische Metall unter Entwicklung von Wasserstoffgas aus, und das Wismuth bleibt pulverförmig zurück. Vauquelin hat gefunden, daß, wenn Wismuth mit saurem weinsteinsauren Kali geglüht wird, so wie ich es beim Antimon angeführt habe, man eine Legirung von Wismuth und Kalium erhält. Serrullas hat nachher diese Versuche wiederholt und auch für das Natronsalz bestätigt. Mit Selen verbindet sich Wismuth leicht und mit einer schwachen Feuererscheinung. Die Verbindung fließt im Glühen mit einer spiegelnden Oberfläche. Abgekühlt giebt sie eine silberweiße, glänzende, im Bruche stark krystallinische Masse. Zum Arsenik hat das Wismuth eine eben so schwache Verwandtschaft, wie zum Phosphor, so daß es von der Hitze ausgetrieben wird, und, nach Bergmans Versuchen, enthält das rückständige geschmolzene Metall nur  $\frac{1}{17}$  Arsenik. Man erhält

Es auf dem nassen Wege, wenn ein Wismuthsalz von Arsenikwasserstoffgas zersetzt wird; aber diese Verbindung wird durch Destillation zerlegt. Mit Wolfram giebt es eine spröde, halbmetallische, poröse Masse von bräunlicher Farbe. Mit Antimon und Tellur löst es sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Eine Verbindung von Tellur und Wismuth, die auch ein wenig Selen enthält, kommt im Mineralreich als eine große Seltenheit vor. Man hat sie in Ungarn und in Norwegen gefunden. Das Wismuth verbindet sich mit Gold, Platin, Palladium und Rhodium. Die Verbindungen sind spröde. Ich habe sie bei diesen Metallen schon angeführt. Mit Silber giebt das Wismuth eine spröde Legirung, die man zur Reinigung des Silbers auf der Kapelle, statt des Blei's, vorgeschlagen hat. Chaudet hat gefunden, daß das Wismuth diesen Zweck besser als das Blei erfüllt, weil es in geringerer Menge angewandt werden kann, und sein geschmolzenes Oxyd leichtflüssiger ist und leichter in die Kapelle eindringt, und weil die Operation geschwinder geht. Die Quantität des zum Abtreiben nöthigen Wismuths verhält sich zu der von Blei umgekehrt wie ihre beiden Sättigungscapacitäten, d. i. wie 7,7 : 11,2. Wenn also die Menge des Blei's bekannt ist, so kann diejenige des Wismuths daraus berechnet werden; aber das Wismuth hat, außer dem höheren Preis, das Unvortheilhafte, bei dem Treiben in starker Hitze in's Kochen zu gerathen und zu spritzen. Die Probe treibt öfters nicht mit kuglicher Oberfläche und klebt nicht selten an die Kapelle, deren Farbe jetzt weit dunkler ausfällt. Beim Ausscheiden des Silbers aus dem in der Kupfergrube zu Fahlun vorkommenden Bleiglanze geschah es zuweilen, daß das Silber gegen das Ende der Operation erstarrte und in eine unebene, halb blumenkohlähnliche Masse auswuchs, die mit einer neuen Quantität Blei abgetrieben werden mußte, und wobei sich fand, daß auch Silber mit in die Kapelle einging. Ich erhielt eine Probe des so erstarrten Silbers und fand, daß es Wismuthsilber war. Mit Quecksilber giebt das Wismuth ein

sehr flüssiges Amalgam. Gleiche Theile von beiden zusammengeschmolzen und langsam erkaltet, geben Krystalle, deren Form ein Octaëder ist. Es ist nicht untersucht, ob diese Krystalle Wismuth allein, oder Wismuth mit Quecksilber verbunden, sind. Mit Kupfer giebt Wismuth eine blaßrothe und spröde Verbindung.

Man bedient sich in den Künsten des Wismuths zu verschiedenen leichtflüssigen Mischungen für Löthungen und Abdrücke, und in der Medicin wendet man das basische salpetersaure und das kohlen saure Wismuthoxyd als kräftige, wurmvertreibende und krampfstillende Mittel an.

#### 10. Zinn. (*Stannum.*)

Das Zinn ist eins der ältesten Metalle. Es ist schon in den Büchern Mosis erwähnt. Man erhält es in Europa in England, Deutschland, Böhmen und Ungarn, und außer Europa auf der Insel Banca, auf der Halbinsel Malacca, in Chili und in Mexico. Malacca liefert das reinste, und Cornwall in England das meiste Zinn. Das Zinn kommt selten in Verbindung mit Schwefel vor, meistens in Form eines mehr oder weniger reinen Oxyds. Auch in Schweden hat man Zinnoxyd gefunden, z. B. bei Finbo in der Nachbarschaft von Fablun und in der Eisengrube auf Utö, aber in so kleinen Mengen, daß es nur Stufen für Mineraliensammlungen geliefert hat.

Das Zinnoxyd ist das gewöhnlichste Erz des Zinns; es kommt nur im Urgebirge vor und wird von Arsenik, Wolfram, Antimon, Kupfer und Zink begleitet, welche, wenn sie während der Prozesse zum Ausziehen des Zinns reducirt werden und sich mit dem Zinn mischen, ein weniger reines Zinn geben. In Cornwall kommt Zinn auf zweierlei Weise vor, theils in Gängen im Urgebirge, theils in eigenen Lagern im aufgeschwemmten Lande. Man findet da das Zinnoxyd in abgerundeten, größeren und kleineren Körnern in eitem Lager zusammengehäuft, welches von Thon und gerollten Steinen bedeckt wird. Dieses Zinnoxyd, welches offenbar aus seiner ursprünglichen Lage

vom Wasser weggespült und durch die Bewegung an den Kanten abgerundet wurde, ist auch dadurch von den weichern metallischen Stoffen geschieden worden, die, leichter zu Staub zerrieben, mit dem Wasser weggeführt worden sind. Es ist also davon vollkommen frei und giebt das reinste Zinn durch bloße Reduction mit Holzkohlen in eigenen Oefen, welche den in Schweden, beim Kupferprozeß gebräuchlichen, ähnlich sind. Dieses Erz nennt man in England *Streamtin*, und giebt 65 bis 75 Procent Zinn. — Das aus den Gruben erhaltene Zinnerz muß durch Pochen und Waschen von der anhängenden Bergart befreit, und darauf geröstet werden, um Schwefel, Arsenik und einen Theil Antimon zu entfernen, worauf es in eigenen Oefen mit Steinkohlen reducirt wird. Das Zinn, welches man bei der ersten Schmelzung erhält, wird auf's Neue in einem Reverberirofen bei gelinder Hitze der sogenannten Saigerung ausgesetzt. Es schmilzt dabei zuerst das reine Zinn und fließt von einer schwerflüssigen Verbindung von Zinn mit Kupfer, Arsenik, Eisen und Antimon ab. Dieses Ausfließende wird in England *common grain-tin* genannt. Das Rückständige wird darauf niedergeschmolzen und bildet das Blockzinn (*ordinary-tin*). Das sogenannte *grain-tin* wird meistens in England selbst verbraucht, und die unreinen Arten sind die im Handel gewöhnlichsten. Malacca-Zinn wird für eben so gut wie englisches *grain-tin* gehalten, aber das von Deutschland kommende Zinn ist immer von demselben Gehalt wie das *ordinary-tin* der Engländer \*).

\*) Da das im Handel vorkommende Zinn theils in Folge der Gewinnung, theils durch Verfälschung oft mit einer solchen Menge fremder Metalle verunreinigt ist, daß es dadurch für verschiedene Zwecke weniger anwendbar wird, so ist es manchmal nützlich, das reine vom unreinen unterscheiden zu können, um so mehr, da die Stempel oft falsch sind. Vauquelin giebt folgende Merkmale an: Reines Zinn ist silberweiß; zieht es in's Blaue oder Graue, so enthält es Kupfer, Blei, Eisen oder Antimon. Ein Gehalt von Arsenik macht es weißer, aber zugleich härter. Bei der Biegung des reinen Zinns entsteht ein starker, einzelner Laut, da hingegen bei dem unreinen Zinn der Laut schwach ist und sich schnell wiederholt, woran Einnischungen

Das reine Zinn hat eine silberweiße Farbe, ist sehr weich und geschmeidig, so daß es zu dünnen Blättern, von  $\frac{1}{1000}$  Zoll Dicke und darunter, ausgeschlagen werden kann, welche unter dem Namen Zinnfolie oder Stanniol zum Belegen der Spiegel angewandt werden. Es giebt beim Biegen einen eigenen Laut, welcher von einem Zerreißen des Zusammenhangs zwischen seinen Theilen herrührt; und dieser Umstand macht, daß das Zinn, zum Drath gezogen, sehr spröde ist, und daß ein Drath von  $\frac{1}{11}$  Zoll Durchmesser nicht mehr als 31 Pfund tragen kann. Wird das Zinn gebogen oder gerieben, so giebt es einen eigenen Geruch, welcher oft lange an den Fingern festsetzt. Sein specifisches Gewicht ist 7,285, nach dem Auswalzen 7,293, und es ist im Allgemeinen um so leichter, je reiner es ist. Das im Handel vorkommende Zinn hat zwischen 7,56 und 7,6 spec. Gewicht. Es hat außerdem die Eigenschaft, daß es, mit einigen anderen schwereren Metallen zusammengeschmolzen, Gemische von größerem eigenthümlichen Gewicht bildet, als das des schwereren Metalls beträgt. Das Zinn schmilzt, nach Creightons Versuchen, bei  $+228^{\circ}$ , aber einmal ge-

---

von Blei und Kupfer besonders erkannt werden. Schneidet man ein Stück Zinn zur Hälfte ab und zerbricht es darauf, indem es hin und her gebogen wird, so verlängert sich das reine Zinn im Bruch, die Bruchflächen endigen sich in einer Spitze, haben eine matte, weiße Farbe und ein weiches, mufartiges Ansehen. Blei, Kupfer und Eisen machen das Zinn leichter zerbrechlich und geben ihm einen grauen, körnigen Bruch. Eine der leichteren und sicherern Methoden, ein reines Zinn zu erkennen, ist, es zu schmelzen und zu einer platten Scheibe in eine Form von Stein oder Metall auszugießen. Ist das Zinn rein, so ist seine Oberfläche polirt und gleichsam amalgamirt; enthielt es aber Kupfer, Blei oder Eisen, so hat die Oberfläche eine matte, weiße Farbe mit noch matteren Flecken, die eine anfangende Krystallisation anzeigen. Um zu erkennen, welche fremde Metalle das Zinn enthält, löst man es in Chlorwasserstoffsäure auf. Setzt es braune Flocken ab, so enthält es Arsenik. Wenn die Auflösung des Zinns in Königswasser mit Blutlaugensalz einen weißen Niederschlag giebt, so ist das Zinn rein. Ein blauer Niederschlag zeigt Eisen an, ein purpurfarbener Kupfer, und ein veilchenblauer sowohl Eisen als Kupfer. Ein Niederschlag mit schwefelsaurem Natron zeigt Blei an.



schmolzen, läßt es sich zu  $225\frac{1}{2}^{\circ}$  abkühlen, ehe es zu erstarren anfängt, in welchem Fall es auf einmal auf  $228^{\circ}$  steigt und unter langsamer Abkühlung unregelmäßig anschießt. In einer sehr starken Hitze wird es langsam verflüchtigt.

## Zinnoxyde.

Das Zinn verbindet sich leicht mit Sauerstoff. Es wird in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure mit Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst, obgleich die Auflösung nur langsam geschieht und eine gewisse Concentration der Säuren erfordert. Es wird auch wegen der Verwandtschaft seiner Oxyde zu den Alkalien aufgelöst, wenn man es mit einer Auflösung von kaustischem Alkali digerirt. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft hält es sich lange unverändert, aber es bekommt mit der Zeit eine mattere Farbe und einen Stich in's Gelbe, welches ein anfangendes Anlaufen mit Regenbogenfarben zu sein scheint. Wird das Zinn zum Schmelzen erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, so überzieht es sich mit einem aschgrauen Häutchen, welches nach der Abkühlung mit Regenbogenfarben spielt, und welches, wenn man sich zu dem Versuch der Zinnfolie bedient hat, größtentheils aus metallischem Zinn, mit einem äußerst dünnen Häutchen von Zinnoxidul überzogen, besteht. Wenn man Zinn bei unvollkommenem Zutritt der Luft schmilzt, nehmen oft große Stücke seiner Oberfläche eine goldgelbe Farbe an, als wären sie vergoldet, welches vermuthlich dasselbe oxydulirte Häutchen in seinem äußersten Grade von Dünne ist. Bei einer noch höheren Temperatur wird das graue Zinnoxid weiß gebrannt und giebt ein weißgraues Pulver, welches man Zinnasche nennt. In einer sehr hohen Temperatur entzündet sich das Zinn und brennt wie Antimon, wobei ein weißes Zinnoxid sublimirt wird. Erhitzt man ein wenig Zinn in der Reductionsflamme vor dem Löthrohr auf Kohle, bis es zum Weißglühen kommt, und läßt dann die brennende Kugel schnell auf den Boden oder auf einen Bogen Papier fallen, dessen Kanten aufwärts gebogen sind, so zertheilt es sich in viele kleinere Ku-

geln, die mit einem sehr weissen Lichte brennen, und mit einer hüpfenden Bewegung einige Augenblicke herumlaufen. Dieses kleine Feuerwerk ist sehr schön. Das Zinn zersetzt Wasser bei starker Glühbitze, entwickelt Wasserstoffgas, und wird in Zinnoxidul verwandelt.

Wir kennen zwei Oxydationsstufen vom Zinn: Oxydul und Oxyd. a) Das Zinnoxidul bildet sich theils bei der Oxydation des Zinns bei niedrigeren Graden von Hitze, theils wenn es zu seiner Auflösung in Schwefelsäure auf Kosten des Wassers oxydirt wird. Um ein reines Zinnoxidul zu erhalten, löst man Zinn in concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur vollen Sättigung auf, und schlägt die Auflösung mit kohlensaurem Kali nieder. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum genommen, und mit lauwarmen Wasser wohl gewaschen, die Flüssigkeit ausgepresst und der Rückstand bei einer Wärme getrocknet, die  $+80^{\circ}$  nicht übersteigen darf. Man erhält ein weisses Pulver, welches das Hydrat des Zinnoxiduls ist, und welches nicht die geringste Spur von Kohlensäure zurückhält. Das Pulver wird in eine kleine gläserne Retorte gelegt, die bis zum Halse davon gefüllt sein muß, in welche man, zur Austreibung des Sauerstoffs, Wasserstoffgas oder kohlen-saures Gas leitet, und die man an eine mit demselben Gase gefüllte kleine Vorlage paßt. Man erhitzt das Oxydulhydrat in der Retorte zum Glühen, wobei Wasser in die Vorlage überdestillirt, und ein schwarzes Pulver in der Retorte zurückbleibt, welches Zinnoxidul ist. Wird dieses Pulver herausgenommen und fein gerieben, so erhält es eine hellere Farbe, aus Grau, Grün und Braun zusammengesetzt. Sein spec. Gewicht ist 6,666. In trockener Luft wird es nicht verändert, aber wenn es in offener Luft von einem glühenden Körper getroffen wird, z. B. dem Funken eines Feuerstahls, so entzündet es sich, brennt mit sehr grosser Intensität und stößt eine kleine Menge eines weissen Rauches aus, wobei es sich in weisses Oxyd verwandelt. Selbst das Hydrat des Oxyduls kann in der Flamme des Lichts entzündet werden und fährt darauf fort, wie brennender

Feuerschwamm, zu verglimmen, aber mit weniger lebhafter Feuererscheinung, als das wasserfreie Oxydul. Das Zinnoxydul wird ohne Aufbrausen in den Säuren aufgelöst. Das Hydrat löst sich leichter als das geglühte Oxydul auf. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt und in schwarzes Oxydulpulver verwandelt, welches, in der Flüssigkeit gelassen, sich sehr langsam oxydirt und heller wird. Das Zinnoxydul wird von kaustischem Kali und Natron aufgelöst, aber die Auflösung wird mit der Zeit zerlegt, setzt Zinn ab und enthält Zinnoxyd in Verbindung mit dem Alkali. Das Zinnoxydul besteht aus 88,03 Th. Zinn und 11,97 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Zinn nehmen 13,6 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Zinnoxyd kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden, und ist, nach den verschiedenen Methoden seiner Darstellung, nicht allein im äußeren Ansehen, sondern auch in seinen chemischen Eigenschaften, verschieden, wodurch ich veranlaßt wurde, einige Zeit lang diese Modificationen des Zinnoxyds für zwei verschiedene Oxydationsstufen zu halten. Es kömmt in der Natur ziemlich rein und beinahe immer krystallisirt vor, ist entweder gelbbraun oder dunkelbraun und beinahe schwarz von Farbe, und enthält ein wenig Eisenoxydul und Manganoxydul. Es ist in Säuren unauflöslich, wenn es nicht vorher mit Alkali geglüht wird.

Künstlich wird das Zinnoxyd auf folgende Art erhalten:

a) Man digerirt reines metallisches Zinn mit Salpetersäure, wovon das Zinn in ein weißes Oxyd verwandelt wird, welches nicht im geringsten in der Säure auflöslich ist, und welches so lange gewaschen wird, als noch das durchgehende Wasser etwas freie Säure enthält. Dieses Oxyd bildet nach dem Trocknen ein weißes Pulver von 4,933 spec. Gewicht, welches ein angefeuchtetes Lackmuspapier, worauf es gelegt wird, röthet und, wenn es destillirt wird, 11 Procent reines Wasser giebt. Es bleibt hierbei ein dunkles Oxyd zurück, welches nach dem Abkühlen hellgelblich wird, und, nach dem Glühen, auf

dem nassen Wege eben so unauflöslich ist, als das in der Natur vorkommende. Sein spec. Gew. ist 6,64, das des natürlichen krystallisirten Zinnoxys ist 6,92 bis 6,96.

b) Wenn Zinnfeilspähne oder ein feingeriebenes Zinnamalgam mit 3 bis 4 Mal ihres Gewichts rothem Quecksilberoxyd gemischt und in einer Retorte destillirt werden, so erhält man Quecksilber in metallischer Form, und es bleibt Zinnoxid von weißer Farbe in der Retorte zurück, das aber übrigens an Zusammensetzung und Eigenschaften dem vorhergehenden ganz gleich ist. Man erhält es auch, wenn das Gold aus geglühetem Goldpurpur mit Königswasser ausgezogen wird.

c) Wenn rauchendes Zinnchlorid (*Spiritus Libavii*), dessen Bereitung ich unter den Salzen anführen werde, in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Alkali gefällt wird, so erhält man eine gelatinöse Masse, die nach dem Trocknen weiß bleibt, wie kleine Stücke Glas aussieht, befeuchtetes Lackmuspapier röthet, und durch Glühen gelb und unauflöslich wird. Sie ist dunkel, so lange sie heiß ist, wird aber während des Abdampfens braun, roth und endlich gelb. Im geglüheten Zustande ist sie auf dem nassen Wege unauflöslich.

Das mit Salpetersäure bereitete Oxyd hat Eigenschaften, die man bei dem mit einem Alkali, z. B. Ammoniak, aus *Spiritus Libavii* erhaltenen, nicht findet, welches mich veranlaßte, eine Zeit lang das letztere als eine niedrigere Oxydationsstufe anzusehen. Da ähnliche abweichende chemische Eigenschaften bei Körpern, die aus denselben Bestandtheilen in derselben Proportion bestehen, alle Aufmerksamkeit verdienen, so werde ich ihre wesentlichsten Verschiedenheiten hier darlegen.

Das Oxyd durch Salpetersäure.

Wird nicht in Salpetersäure aufgelöst, nicht einmal, nachdem das Oxyd vorher mit Ammoniak behandelt worden ist.

Das Oxyd von *Spiritus Libavii*.

Wird in noch feuchtem Zustande bis zu dem Grade in Salpetersäure aufgelöst, daß die Flüssigkeit einen zusammenziehenden Geschmack

er-

von *Spiritus Libarii*.

Die Auflösung setzt sich nach Zinnoxyd in diesen Klumpen ab und löst sich, wenn sie zu erwärmt wird. Setzt salpetersaures Ammonium, so bleibt die Flüssigkeit klar in dem gewöhnlichen Wärmegrade der Luft. Setzt man das durch Kochen niedergeschlagene Oxid zuerst mit Ammoniak, dann mit Salpetersäure, so löst es wieder aufgelöst. Setzt man sich in Schwefelsäure auf, auch wenn sie kalt ist. Die Auflösung durch Kochen nicht niedergeschlagen.

Das Oxid wird in Chlorwasser-  
 salpetersäure leicht aufgelöst  
 und schlägt sich von einem  
 Ueberschuß an Säure nicht  
 nieder. Die Auflösung bleibt  
 beim Kochen klar. Eben so  
 verhält es sich, wenn das  
 Oxid erst in Salpetersäure  
 aufgelöst, und dann durch  
 Wärme niedergeschlagen  
 wird, und in Chlorwasser-  
 stoff aufgelöst ist. *Spi-*  
 ritus Libarii löst sich in al-  
 len Säuren mit Chlor-  
 salpetersäure mischen, ohne

Das Oxyd durch Salpetersäure. Das Oxyd von *Spiritus Libavii* löst sich wieder in Wasser auf, wenn die freie Säure abgegossen wird. Erhitzt man die Auflösung in Wasser zum Kochen, so schlägt sich das Oxyd nieder, und wenn die Auflösung concentrirt war, so geseht sie wie Eiweifs.

Das Zinnoxid in diesen verschiedenen Zuständen läßt sich sowohl von kohlensauren, als von kaustischen Alkalien auflösen, und wenn es von Säuren wieder niedergeschlagen wird, so behält es dieselben Eigenschaften wie vor der Auflösung in Alkali; es kann also auf diese Art von der Verbindung mit Säuren zu der mit Alkali gebracht und wieder zurückgebracht werden, ohne die anfangs von der Bereitungsart erhaltenen Eigenschaften zu verändern. Man würde wohl dadurch zu der Vermuthung geleitet werden können, daß diese beiden Modificationen eine verschiedene Zusammensetzung hätten, weil sie zwei verschiedene Salzbasen auszumachen scheinen; aber außerdem, daß eine genaue Analyse des *Spiritus Libavii* gezeigt hat, daß das daraus gefällte Oxyd dieselbe Quantität Sauerstoff enthält, wie das durch Salpetersäure bereitete, so kann man letzteres in ersteres verwandeln, wenn es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gemischt und destillirt wird. Es geht zuerst ein saures Wasser über und dann kommt wasserhaltiger *Spiritus Libavii*, und es bleibt ein Theil des Oxyds, mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, in der Retorte zurück, welches jedoch seine vorige Modification behält. Auch durch Glühen mit kaustischem Alkali wird das Zinnoxid zu derselben Modification zurückgeführt, die das aus dem *Spiritus Libavii* hat. Dagegen können dem Oxyd aus *Spiritus Libavii* dieselben Eigenschaften gegeben werden, wie das mit Salpetersäure bereitete, wenn *Spiritus Libavii*, mit ein wenig Wasser versetzt, mit Salpetersäure gemischt und digerirt

wird. Es schlägt sich dabei, je nachdem die Säure concentrirt wird, ein Zinnchlorid mit veränderten Eigenschaften nieder. Dasselbe geschieht auch, wenn Zinn in Königswasser, welches großen Ueberschuß von Salpetersäure hat, aufgelöst wird.

Das Zinnoxyd verhält sich zu den Salzbasen wie eine sehr schwache Säure, und obgleich ich in diesen Verbindungen keinen Unterschied, nach den zwei erwähnten verschiedenen Zuständen des Oxyds, kenne, kann jedoch die Modification, worin das Oxyd in diesen Salzen sich befindet, leicht durch Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure entdeckt werden, die im ersten Fall sowohl die Basis als das Zinnoxyd auflöst, aber im zweiten die Basis auflöst und das Zinnoxyd hinterläßt. Wenn das mit Salpetersäure behandelte Zinnoxyd, nach völligem Auswaschen, mit einer Lauge von kaustischem Kali übergossen und eine Weile digerirt wird, so löst sich viel Zinnoxyd auf, und wenn die Auflösung zur Syrupsconsistenz abgedampft wird, setzt sie kleine, körnige, weiße Krystalle ab, deren quantitative Zusammensetzung noch nicht bestimmt ist. In der Auflösung von Zinnoxyd in kaustischem Kali, bewirkt Alkohol einen weißen Niederschlag, dieser ist saures zinnsaures Kali.

Wird Kali mit viel Wasser verdünnt und mit dem Hydrat des Oxyds, so lange als sich noch etwas auflöst, gekocht, so erhält man eine Flüssigkeit, die, wenn sie sich geklärt hat, im Durchsehen dunkelgelb und durch Reflection bläulichweiß und opalisirend ist. 1 Th. Kali kann darin 16 Th. Zinnoxyd aufnehmen. Dampft man diese Auflösung ab, so bildet sie eine Gallerte, die zu einer dunkelgelben, in Wasser wieder auflöselichen Masse langsam eintrocknet. Wird diese Masse bis zum Glühen erhitzt, so scheidet sich das Zinnoxyd größtentheils vom Kali ab, wird gelb, unauflöslich, und Wasser zieht Kali mit einer geringen Quantität Oxyd aus. Man muß das Oxyd jetzt mit einer größeren Menge Kali glühen, um es auf dem nassen Wege wieder auflöslich zu machen. Kohlensaures Kali löst das Hydrat des Zinnoxyds auf

aber so, daß wenn das Hydrat damit übergossen wird, sich das Oxyd mit Kali verbindet, ohne daß die Verbindung von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen wird. Gießt man diese ab, wäscht das Oxyd mit ein wenig reinem Wasser und übergießt es darauf mit einer größeren Menge reinem Wasser, so wird es zur emulsionsähnlichen Flüssigkeit aufgelöst, welche durch Zusatz von kohlensaurem Kali wieder niedergeschlagen wird. Dieser Umstand macht, daß Zinnoxid, welches mit kohlensaurem Alkali aus seinen Verbindungen niedergeschlagen ist, gewöhnlich während des Waschens, wenn reines Wasser zukommt, milchicht durch's Filtrum geht, so wie wir gesehen haben, daß es mit der Titansäure der Fall ist. Bei analytischen Untersuchungen macht dieses viele Schwierigkeit. Ich habe dann das Zinnoxid mit basischem bernsteinsäuren Ammoniak niedergeschlagen, wobei es völlig unauflöslich wird. Diese Wirkung der kohlensauren Alkalien beruht darauf, daß das Zinnoxid eine geringe Menge der ersteren in Bicarbonate verwandelt, und eine in der Form von Emulsion im Wasser auflösbare Verbindung bildet. — Das Zinnoxid verhält sich gegen Natron auf dieselbe Weise, wie es sich gegen Kali verhält. Sein Verhalten zum Ammoniak ist beinahe dasselbe. Wenn eine Auflösung von zinnsaurem Kali mit Salmiak gemischt wird, so entsteht ein in reinem Wasser auflöslicher Niederschlag, der zinnsaures Ammoniak ist. Diese Auflösung wird von zugegebenem kaustischen Ammoniak wieder niedergeschlagen. Wird eine Auflösung von zinnsaurem Ammoniak in offener Luft sich selbst überlassen, so wird es nach einigen Tagen schwerflüssig wie Gummiwasser, bleibt aber klar. Im Allgemeinen werden alle gesättigten Auflösungen von Zinnoxid in Alkali, nachdem sie eine Zeit lang aufbewahrt worden sind, gallertartig und halbsteif. Versucht man dann sie zu filtriren, so geht das Zinnoxid wie eine Emulsion durch's Filtrum, und die Flüssigkeit fängt nach einigen Tagen wieder an zu gelatiniren.

Aus einer Auflösung von zinnsaurem Kali schlägt Baryt-, Strontian- und Kalkwasser weiße Verbindungen



dungen von zinnsauren Erdarten nieder, die von Säuren ohne Aufbrausen aufgelöst, oder zerlegt werden. Zinn-saures Alkali, mit Auflösungen von Erden und Metalloxyden gemischt, schlägt zinnsaure unauflösliche Salze, in demselben Sättigungszustande wie derjenige des alkali-schen Salzes, nieder, welche bisher wenig untersucht worden sind, aber die oft bei der Analyse zinnhaltiger Stoffe gebildet werden und die Untersuchung erschweren. Die zinn-sauren Salze zeichnen sich alle dadurch aus, daß sie beim Glühen so zersetzt werden, daß der größere Theil des Zinnoxids in eine Art von chemischer Indifferenz übergeht und die Base verläßt, die nur eine geringe Menge Zinnoxid behält. Hat die Base Gelegenheit, Kohlensäure aufzunehmen, so verläßt sie das Zinnoxid gänzlich. Das Zinnoxid besteht aus 78,67 Th. Zinn und 21,33 Th. Sauerstoff, oder aus 100 Th. Metall und 27,2 Th. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität als Säure hat noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. In dem Niederschlage, welcher von Barytwasser aus zinn-saurem Kali erhalten wird, enthält das Zinnoxid 8 Mal so viel Sauerstoff als die Baryterde, wonach sie also  $\frac{2}{3666}$  sein würde. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß es in mehr gesättigten Verbindungen doppelt so groß ist oder  $\frac{5}{333}$ .

Das Zinnoxid wird in technischer Hinsicht angewandt, theils zum weißen Glase, welches den Namen Email, Schmelz, hat, theils als Polirpulver für Sachen, die aus harten Stoffen gearbeitet sind, wozu es auf die Art bereitet wird, daß man das Zinn in offener Luft schmilzt, das dadurch gewonnene Oxyd in einer Muffel mehrere Stunden lang glüht, bis es beinahe weiß geworden ist, und es darauf pulvert und schlämmt.

#### Schwefelzinn.

Das Zinn verbindet sich mit Schwefel in drei bekannten Verhältnissen. Die Verbindung im Minimum geschieht leicht, obgleich dazu eine Temperatur erfordert wird, die den größten Theil des Schwefels verjagt, weshalb eine völlig gesättigte Verbindung nicht ohne Um-

wege gewonnen werden kann. Im Augenblick der Verbindung kommt die Masse zum Glühen. Das Schwefelzinn wird in reinem Zinn aufgelöst, und, wie es scheint, in allen Verhältnissen. Um eine neutrale Verbindung zu gewinnen, muß man das nach der ersten Zusammenschmelzung erhaltene Schwefelzinn pulverisiren, auf's Neue mit einem gleichen Gewicht Schwefel mischen, und in einem Destillationsapparate zu glühendem Fluß erhitzen. Man erhält dann eine geflossene, metallische, blaugraue und strahlig krystallisirte Masse, die Schwefelzinn im Minimum ist. Es wird ohne Rückstand in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und das sich dabei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird von kaustischem Kali vollkommen absorbirt. Auf dem nassen Wege erhält man diese Verbindung, wenn Zinnoxidulsalze mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Das Schwefelzinn besteht aus 20,99 Th. Schwefel und 79,01 Th. Zinn.

Die zweite Schwefelungsstufe des Zinns wird erhalten, wenn die vorhergehende, zu feinem Pulver gerieben, mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts gepulvertem Schwefel gemischt und destillirt wird, bis daß bei dunkeler Rothglühhitze kein Schwefel mehr überdestillirt. Es bleibt eine dunkelgraugelbe, metallisch-glänzende Masse in der Retorte zurück, die, mit einem harten Körper gerieben, einen glänzenden Strich giebt. Es kann durch erneuerte Umschmelzung mit mehr Schwefel nicht auf eine höhere Schwefelungsstufe gebracht werden. Das Schwefelzinn im Minimum gewinnt bei dieser Operation  $10\frac{1}{2}$  Procent an Gewicht; das Metall nimmt also darin noch  $\frac{1}{4}$  Mal so viel Schwefel auf, und dieses Schwefelzinn besteht aus 70,9 Th. Zinn und 29,1 Th. Schwefel. Bei Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure giebt es Schwefelwasserstoff und erhält eine höhere gelbe Farbe, wobei  $\frac{1}{4}$  des Zinns aufgelöst wird, und die übrigen  $\frac{3}{4}$  im Maximum geschwefelt zurückbleiben. In strengem Feuer wird es zum Schwefelmetall im Minimum reducirt und giebt  $\frac{1}{4}$  seines Schwefels ab.

Schwefelzinn im Maximum erhält man theils

auf dem nassen, theils auf dem trocknen Wege. Auf dem nassen Wege wird es erhalten, sowohl wenn die intermediäre Schwefelungsstufe, wie so eben erwähnt ist, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, oder wenn Zinnoxidhydrat in wasserstoffgeschwefeltem Schwefelkalium oder Schwefelammonium aufgelöst und daraus mit Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, oder wenn Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Der Niederschlag ist schmutziggelb, voluminös, und, wenn die Flüssigkeit nicht viel freie Säure enthält, schwer auszuwaschen. Nach dem Trocknen bildet es harte, dunkelgelbe, im Bruch glasige Stücke, die viel Wasser zurückhalten. Bei der Destillation decrepitiren sie, und geben auf einmal ihren Ueberschuß von Schwefel und ihr Wasser ab, und verwandeln sich, wenn die Hitze nicht bis zu starkem Glühen geht, zur intermediären Schwefelungsstufe. —

Wenn Schwefelzinn im Maximum auf dem trocknen Wege bereitet wird, erhält es den Namen Musiv-Gold, *Aurum Musivum* oder *Mosaicum*. Das Musivgold ist ein Gegenstand der Aufmerksamkeit der Alchemisten gewesen, man hat also viel damit gearbeitet. Die gewöhnliche Vorschrift zu seiner Bereitung ist folgende: 12 Th. reines Zinn werden mit 6 Th. Quecksilber amalgamirt, und in einem gläsernen Mörser mit 7 Th. Schwefelblumen und 6 Th. Salmiak zusammen gerieben, worauf die Masse in einen gläsernen Kolben gelegt wird, welcher im Sandbade langsam erhitzt wird, bis keine weiße, nach Schwefelwasserstoffgas riechende Dämpfe sich mehr zeigen. Darauf wird die Hitze bis zum dunklen Rothglühen verstärkt, wobei Zinnober und Zinnchlorür sich sublimiren. Das Musivgold bleibt am Boden, in Form einer goldglänzenden, schuppigen Masse zurück. Das Quecksilber dient bei dieser Operation dazu, das Zinn leichtflüssiger zu machen und seine Verbindung mit dem Schwefel zu befördern; und die Anwesenheit des Salmiaks hindert die hohe Temperatur, welche durch die Schwefelung entsteht, und die das Zinn sogleich zum Minimum des Schwefelgehalts reduciren würde, welches jetzt durch

Anwesenheit dieses flüchtigen Stoffes zwischen den kleinsten Theilen des Metalls und des Schwefels verhindert wird. Der Salmiak scheint dadurch zu dieser Präparation ganz unentbehrlich zu sein. Daher erhält man auch Musivgold aus im Minimum geschwefeltem Zinn, welches mit Schwefel und Salmiak gemischt und erhitzt wird. Man erhält es ebenfalls aus Zinnoxid, welches man mit Schwefel und Salmiak erhitzt, wobei schweflichtsaures Gas sich entwickelt. Ohne Salmiak erhält man nur die mittlere Schwefelungsstufe. Das Musivgold ist, wenn seine Darstellung völlig gelungen, goldgelb und bildet halbdurchsichtige, glänzende Schuppen, die im Anföhlen weich sind und sich mit Leichtigkeit über die Haut ausstreichen lassen. Von anderen Säuren als Königswasser wird es nicht aufgelöst; aber es löst sich im Kochen mit kaustischem Kali auf, welches mit Schwefelzinn im Minimum nicht geschieht. Während der Auflösung oxydirt sich ein Theil des Zinnes auf Kosten des Kali's und sein Schwefel verbindet sich mit dem Kalium, so daß die Auflösung aus zinnsaurem Kali, Schwefelkalium und Schwefelzinn, d. h. aus zinngeschwefeltem Schwefelkalium, besteht,  $\frac{1}{3}$  vom Kali verbindet sich mit dem Zinnoxid und  $\frac{2}{3}$  davon werden vom Zinn reducirt und geschwefelt, und lösen eine Quantität Musivgold auf, die doppelt so viel Schwefel als das neugebildete Schwefelkalium enthält. Die Auflösung ist gelb, aber weniger gefärbt als das im Maximum geschwefelte Kalium. Es ist in Alkohol schwerauflöslich und wird daher davon gefällt in der Form eines dicken, gelben Syrups. Durch doppelte Zersetzung bekommt man mit den neutralen Erd- und Metallsalzen analoge Verbindungen des Musivgoldes mit den dabei gebildeten elektropositiveren Schwefelmetallen. Die mit den Radikalen der Erden sind in Wasser schwer auflöslich. Wenn Musivgold, besonders das auf dem nassen Wege bereite, mit einem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalze digerirt wird, so wird die Schwefelwasserstoffsäure ausgejagt, und es entsteht die eben erwähnte Verbindung. Wird diese mit einem Ueberschuss von feinge-

riehenem, auf dem nassen Wege bereitetem, und im Maximum geschwefeltem Zinn digerirt, so nimmt  $\text{K}_2\text{S}$  Schwefel davon auf und es scheidet sich Zinn aus, wodurch die intermediäre Schwefelungsstufe entsteht, und die Farbe in die lederbraune übergeht. Wird diese Verbindung darauf mit kaustischem Kali übergossen, so wird sie schwarz, es löst sich Musivgold auf, und es bleibt Schwefelzinn im Minimum zurück. Musivgold kann die Rothglühhitze nicht vertragen, ohne zersetzt zu werden. Setzt man es einer sehr langsam erhöhten Temperatur aus und bricht die Operation ab, ehe alles zersetzt ist, so erhält man am Boden Schwefelzinn im Minimum, in der Form einer dunkeln, bleigrauen, blasigen Masse. Ueber dieser liegt eine  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Linie dicke Lage der intermediären Schwefelungsstufe, und die oberste Schicht wird von unzersetztem Musivgolde gebildet. Der geringe Durchmesser der mittelsten Lage zeigt an, daß diese eine unbedeutend höhere Temperatur als das Musivgold ertragen kann. Es sublimirt sich Schwefel, und wenn das Musivgold, wie es bisweilen geschieht, nicht recht rein gewesen ist, erhält man zugleich ein Wenig Zinnober. Das Zinn nimmt im Musivgolde doppelt so viel Schwefel auf, als im Schwefelzinn im Minimum; es besteht aus 64,63 Th. Zinn und 35,37 Th. Schwefel. Man bedient sich des Musivgoldes theils zum Bronziren und zur Goldfarbe auf Holz, theils als eine Belegung der Kissen auf Elektrisirmaschinen, um die Elektrizität zu vermehren.

Mit Phosphor kann das Zinn leicht auf die, bei andern Metallen angeführte Weise verbunden werden. Phosphorzinn ist silberweiß, weich, läßt sich hämmern und mit dem Messer schneiden, krystallisirt während der Abkühlung, und hat eine blättrige Textur. Wirft man Feilspähne davon auf glühende Kohlen, so entzünden sie sich und der Phosphor verbrennt mit Flamme. Es enthält, nach Pelletier, 15 Procent Phosphor.

Ob Zinn mit Kohlenstoff oder mit Wasserstoff verbunden werden kann, ist noch unbekannt. Der Metallgehalt, der in dem Wasserstoffgas gefunden ist, das aus

einer Auflösung von Zinn in Chlorwasserstoffsäure entbunden wird, ist immer Arsenik gewesen.

#### Zinnlegirungen.

Die meisten geschmeidigen Metalle werden durch Zusatz von Zinn spröde und weniger geschmeidig; man nannte deswegen vormals das Zinn *Diabolus metallorum*. Zinn verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die erhaltenen Verbindungen sind weniger leichtflüssig als Zinn, und die Kaliumverbindung entzündet sich leicht in der Luft, wenn sie mehr als  $\frac{1}{2}$  Kalium enthält. Durch Glühen von granulirtem Zinn mit saurem weinsauren Kali oder Natron nimmt das Zinn eine kleine Menge dieser Metalle auf. Selen und Zinn schmelzen mit Feuererscheinung leicht zusammen. Das Zinn bildet dann eine angeschwollene Masse von grauer Farbe mit starkem, metallischem Glanz, besonders an den Stellen, die an dem Glasgefäße gelegen hatten, oder wenn sie mit dem Polirstabl gerieben werden. Beim Rösten wird es leicht zersetzt; es verdampft Selen, und Zinnoxid bleibt zurück. Man erhält Selenzinn im Maximum, wenn Zinnchlorid mit Selenwasserstoff gefällt wird. Arsenik und Zinn geben eine Metallmasse, die weißer, härter und klingender als reines Zinn ist. Ein Gemische von 15 Th. Zinn und 1 Th. Arsenik krystallisirt in breiten Blättern wie Wismuth. Es ist schwerflüssiger als Zinn, und wird durch Schmelzen in offener Luft zersetzt, wobei Arsenik verflüchtigt wird. Die Verbindung wird mit Entwicklung von Arsenikwasserstoffgas in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Verbindung des Zinns mit Molybdän ist ein unschmelzbares Pulver. Mit Wolfram giebt es eine hellbraune, poröse und etwas streckbare Mischung. Zinn mit Antimon giebt ein weißes, hartes und klingendes Gemische. Man soll es zu den Platten, worauf Noten gravirt werden, gebrauchen. Das Pewter der Engländer (das Zinn, welches zu Trinkgefäßen verarbeitet wird) enthält  $\frac{1}{12}$  seines Gewichts Antimon. Das schönste Pewter soll bestehen aus: 100 Th. Zinn, 8 Th. Antimon, 1 Th. Wis-

muth und 4 Th. Kupfer. Ist es frei von Blei, so behält es sehr gut seinen Glanz. Das Blei vermindert bedeutend die Geschmeidigkeit des Pewters. 1 Th. Antimon mit 3 Th. Zinn kann geschmiedet werden, bekommt aber Risse an den Kanten. Wenn dem Zinn Antimon beigemischt ist, das bei der Auflösung in Salpetersäure mit dem Zinn unaufgelöst zurückbleibt, so kann man die Anwesenheit und Quantität desselben nach der Methode von Chaudet sehr gut bestimmen, indem man das Zinn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt; da aber 1 Th. Antimon 3 Th. Zinn gegen die Einwirkung der Säure schützt, so muß die Legirung höchstens  $\frac{1}{5}$  Antimon halten; sie wird also zuerst mit so viel reinem Zinn zusammengeschmolzen, daß sie nur diese Proportion oder weniger enthält. Das Zinn wird dann in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und läßt Antimon, in Form eines schwarzen, metallischen Pulvers, zurück. — Mit Tellur schmilzt das Zinn leicht zusammen. Die Verbindung ist nicht untersucht. Die Verbindungen des Zinns mit den edlen Metallen sind schon beschrieben worden. Mit Quecksilber giebt Zinn ein Amalgam. 3 Th. Quecksilber und 1 Th. Zinn geben cubische Krystalle. Man bedient sich des Zinnamalgams zur Belegung von Spiegeln. Dieses geschieht folgendermaßen: Man reinigt die Oberfläche des Glases auf's genaueste, und reibt sie mit ein wenig Zinnamalgam und einem ledernen Lappen, um allen Staub fortzunehmen. Zinnfolium oder Stanniol wird dann auf einer ebenen steinernen Scheibe ausgebreitet und mit Quecksilber amalgamirt, worauf das Glas leicht darüber geschoben wird, um die angelaufene Oberfläche des Zinnamalgams wegzuschieben, und man verhütet dabei auf's sorgfältigste, daß keine Blasen entstehen. Das Glas wird alsdann mit Gewichten beschwert, und nachdem das meiste vom Quecksilber ausgepreßt ist, in schiefer Richtung gestellt, um das überschüssige Quecksilber abfließen zu lassen. Es vergehen mehrere Wochen, ehe das Amalgam vollkommen hart wird. — Gläserne Kugeln werden inwendig mit einem mehr zusammengesetzten Amalgam be-

legt, welches aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth mit 10 Th. Quecksilber bereitet wird. Dieses hat die Eigenschaft, wenn man es in einem gläsernen Gefäße umherlaufen läßt, einen Schwanz zu bilden, welcher sich am Glase festmacht und es gleichsam versilbert. Wird es eingegossen und auf allen Theilen des gereinigten, trocknen Glases umhergeführt, so bleibt es fest sitzen und macht die gläserne Kugel spiegelnd. Nach einiger Zeit wird die Lelegung hart. Zinn und Wismuth schmelzen leichter als ein jedes der Metalle allein. Ein Gemische von gleichen Theilen Zinn und Wismuth schmilzt beim Siedpunkt des Wassers. Die Verbindung ist hart und spröde. Chlorwasserstoffsäure löst daraus das Zinn auf und läßt das Wismuth in Form eines weißen Pulvers zurück; aber es löst sich, nach Chaudet, etwas Wismuth zugleich in der Säure auf, wenn die Quantität des sich dabei befindlichen Wismuths  $\frac{1}{6}$  des Gewichts der Metallmischung übersteigt. Ein geringer Gehalt von Wismuth vermehrt den Glanz, die Härte und den Klang des Zinns.

Kupfer und Zinn bilden die Metalllegirungen, welche wir Bronze und Glockenmetall nennen. Ein kleiner Zusatz von Zinn zum Kupfer giebt der Mischung eine gelbliche Farbe und mehr Härte, wobei das Kupfer seinen festen Zusammenhang behält. Es wurde von den Alten zu Schwertern und Waffen benutzt, ehe der Stahl bekannt war. Jetzt bedient man sich einer solchen Mischung von 10 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn zu Metallkanonen. Wird diese Metallmischung einem langsamen Erkalten überlassen, so scheidet sich das Zinn vom Kupfer ab. Wenn man daher den verlornen Kopf nach dem Gießen der Kanonen abbricht, so zeigt die Bruchfläche ein mechanisches Gemenge von Zinn mit Kupfer, und wenn die Masse zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt wird, so fließt das Zinn aus und läßt eine poröse Masse von weniger zinnhaltigem Kupfer zurück. Im gewöhnlichen Leben nennt man dieses Metallgemenge: Metall. Mit mehr Zinn wie 20 bis 25 Procent wird die Masse elastisch, klingend und spröde, und wird zu Glocken ange-



wandt. Langsam erkaltet wird sie hart. Glühend in Wasser gelöscht, wird sie weich und kann gedreht und in einer dem Glühen nahe kommenden Hitze geschmiedet werden. Ein noch größerer Zusatz von Zinn giebt eine weißse, silberähnliche Metallmischung, welche Politur annimmt und zu Metallspiegeln gebraucht wird. Ein kleiner Zusatz von Arsenik verbessert das Spiegelmetall, welches gewöhnlich aus 3 Th. Kupfer mit 1 Th. Zinn und etwas Arsenik, oder aus 2 Th. Kupfer, 1 Th. Zinn und  $\frac{1}{8}$  Arsenik besteht. Little schreibt 32 Th. Kupfer, 4 Th. Messing (Stecknadeldrath),  $16\frac{1}{4}$  Th. Zinn und  $1\frac{1}{4}$  Arsenik vor. Die zusammengeschmolzene Mischung wird granulirt, und dann noch einmal umgeschmolzen. Obgleich Zinn das Kupfer aus seinen Auflösungen in Säuren niederschlägt, so kann das Zinn doch auf Kupfer gefällt, und das Kupfer mit Zinn überzogen werden, wovon das Verzinnen der Stecknadeln ein Beweis ist. Man löst Zinn in einer Mischung von 1 Th. saurem weinsteinsauren Kali, 2 Th. Alaun und 2 Th. Kochsalz mit einer gewissen Menge Wasser auf, und legt die Stecknadeln darin. Man mag nun die Nadeln noch so lange da liegen lassen, so werden sie nicht verzinnet, aber wirft man ein kleines Stück Zinn hinein, so vollendet sich diese Operation mit allen Nadeln, die mit einander in Berührung liegen. Wird keine Nadel vom Zinn berührt, so entsteht keine Verzinnung. Man sieht leicht ein, daß dieses eine elektrochemische Erscheinung ist, welche von der Berührung des Zinns mit dem Kupfer entsteht. Mit Alaun ohne Weinstein gelingt auch die Verzinnung, aber sie wird matt wie weißgekochtes Silber. Man kann folgenderweise auf nassem Wege kleine Gegenstände von Kupfer oder Messing verzinnen: Man vermischt Alaun, Weinstein und Kochsalz in dem eben angeführten Verhältnisse und setzt dann etwas schwefelsaures Zinnoxidul oder etwas Zinnchlorür zu. Dann bringt man einen Streifen Zink in Berührung mit dem zu verzinnenden Gegenstande und legt beide in die Flüssigkeit. Nach einigen Augenblicken ist er verzinnt, vorzüglich, wenn die Flüssigkeit erwärmt war.

Ist die Oberfläche matt, so erhält sie Glanz, wenn nach Abspülung mit Wasser, mit Leinen gerieben. Dieser Ueberzug schützt vor dem oxydirenden Einfluß der Luft.

Der Nutzen des Zinns in metallischer Form zu reren Hausgeräthen ist allgemein bekannt. (Siehe bei die Legirungen des Bleies mit Zinn.) Seine geringe Löslichkeit in schwachen Säuren macht es zu Schaale Tellern anwendbar, und man bedient sich dieses Blei in den Apotheken zu Kochgefäßen. In metallischer Form zum Pulver reducirt, bedient man sich desselben in der Arzneikunde als eines Mittels gegen Würmer, und Verbindungen mit Chlor sind in der Färberei sehr wichtig.

#### 11. Blei. (*Plumbum.*)

Das Blei ist, eben so wie Zinn und Kupfer, ein längst bekanntes Metall; es wird schon in den Büchern Moses erwähnt. In der Natur kommt es gewöhnlich mit Schwefel verbunden vor, als Bleiglanz, bisweilen als Bleioxyd, und nicht selten mit Säuren zu Salzen verbunden.

Das Blei wird im Großen meistens bei der Aufbereitung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz erhalten. An einigen Stellen in England wird Blei aus silberhaltigem Bleiglanz geschmolzen, und dieses Blei ist gewöhnlich das reinste. Die Operation hierzu ist ganz einfach. In einen Reverberierofen mit niedrigem Gewölbe bringt man den durch Waschen gereinigten Bleiglanz und verbrennt ihn bis zum Glühen. Es verbrennt dabei der Schwefel und ein Theil des Bleies, während der Sauerstoff hinreicht, einen andern Theil Blei zu oxydiren, welcher in der halbgeschmolzenen Masse untersinkt. Man erhöht die Hitze, bis der größte Theil des Schwefels verbrannt ist, worauf man die Hitze wieder vermindert, damit die Masse schmelzen und das reducirte Blei aufsteigen kann. Nun wirft man einige Schaufeln kohligen Kalk auf die Oberfläche der geschmolzenen Silbermasse, wovon sie gesteht und weggeschafft wird.

man, worauf das entblößte Blei abgelassen wird. Die Schlacke, welche sehr viel schwefelsaures Blei enthält, wird wieder in den Ofen ausgebreitet und noch einmal geschmolzen, wobei der Kalk sich mit der Schwefelre verbindet, und das Bleioxyd von noch in der Schlacke zurückgebliebenen Schwefelmetallen reducirt wird, so, daß man noch eine Quantität Blei erhalten kann; aber dieses ist weniger rein, enthält Eisen und ist härter. — Das Blei, welches im Handel vorkommt, ist gewöhnlich von Kupfer und Eisen verunreinigt, und enthält bisweilen eine Spur von Silber. Um es zu chemischem Gebrauch zu reinigen, löst man es in Salpetersäure auf, dampft das Salz zur Krystallisation ab, und durch wiederholte Krystallisation von den fremden Metallen befreien. Das salpeterre Salz wird gepulvert, in einem Tiegel zur Verjagung der Salpetersäure erhitzt, und dann mit ein wenig schwarzem Fluß niedergeschmolzen, wodurch das Blei sich reiner wird.

Das reine Blei hat eine grauliche Farbe, vielen Glanz, und wenn es nicht zu schnell abgekühlt worden, ist es sehr weich, daß es sich, auch in dicken Scheiben, beinahe wie nasses Leder, mit Leichtigkeit biegen läßt. Es ist sehr abfärbend, und giebt auf Papier und Leinen einen bleibenden Strich. Sein spec. Gewicht ist 11,445. Das des unreinen Blei's dagegen ist nur 11,352. Es wird durch Hämmern nicht vermehrt. Das Blei läßt sich zu dünnen Blättern strecken, hat aber wenig Zähigkeit. Ein Bleiblat von  $\frac{1}{8}$  Zoll Dicke zerreißt schon, wenn man ein Gewicht von  $29\frac{1}{2}$  Pfund daran hängt. Das geschmolzene Blei erstarrt, nach Creightons Versuchen, bei  $+322\frac{1}{4}^{\circ}$ , und seine Temperatur steigt nicht im geringsten im Augenblick des Erstarrens, so wie es mit Zink und Wismuth geschieht. Beim Weißglühen geräth es in Kochen und fängt an sich zu verflüchtigen; und wenn es langsam abgekühlt wird, krystallisirt es in 4seitigen Pyramiden oder Octaedern.

## Bleioxyde.

Das Blei hat vier Oxydationsstufen; ein Suboxyd, ein Oxyd und zwei Superoxyde. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist nicht so stark, daß es bei Auflösung in Säuren Wasser zersetzen kann.

a) Das Suboxyd wird gebildet, wenn metallisches Blei der Luft ausgesetzt wird. Der metallische Glanz des Bleis verschwindet nach und nach, und es überzieht sich mit einem graublauen Häutchen, welches immer dunkler wird. Hält man dabei das Blei in einer höheren Temperatur, die jedoch zum Schmelzen nicht hinreichend ist, so nimmt dieses Häutchen an Dicke zu und wird endlich schwarzgrau. Erhitzt man das Blei bis zum Schmelzen, so wird diese Haut in einem Augenblick oxydirt und nimmt eine gelbbraune Farbe an. In größerer Menge erhält man dieses Suboxyd, wenn oxalsaures Bleioxyd der trocknen Destillation ausgesetzt wird, wobei ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas sich entwickelt, und in der Retorte ein dunkelgraues Pulver zurückbleibt. Diese Bereitungsmethode ist von Dulong entdeckt. Die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Suboxyds, sind noch nicht näher entwickelt.

b) Das Oxyd erhält man, wenn geschmolzenes Blei in der Luft oxydirt, oder wenn Blei in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung zur Trockenheit abgedampft und im Platintiegel geglüht wird. Seine Farbe ist gelb, aber es hat einen rothgelben oder beinahe rothen Strich, wenn es geritzt wird, und giebt ein rothgelbes Pulver. Solche Bleisalze, die, ohne zu schmelzen, im Feuer zersetzt werden, z. B. basisches salpetersaures und oxalsaures Bleioxyd, liefern pulveriges Oxyd von einer höchst schönen, schwefelgelben Farbe; aber auch dieses wird beim Reiben roth. Man nannte es ehemals *Massicot*. Man kennt noch kein Hydrat des Bleioxyds. Houtoullabillardière fand, daß Bleioxyd, in kaustischem Natron aufgelöst und einige Monate dem Einfluß der Luft über-

überlassen, aus dieser Auflösung als weiße, halbdurchsichtige, regelmäßige Dodecaëder krystallisirte, die im Glühen nicht verändert wurden und also kein Wasser enthielten. Es fand sich bei der Prüfung, daß diese Krystalle reines Bleioxyd waren. Nach Guyton Morveau's Versuchen ist Bleioxyd in reinem Wasser auflöslich, aber in solchem Wasser unauflöslich, das auch nur eine geringe Spur von Salz enthält. Gießt man destillirtes Wasser in ein Gefäß von Blei und läßt es einige Zeit stehen, so wird das Blei angegriffen, und das Wasser reagirt schwach alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Mit Schwefelwasserstoffgas wird es braun, und es trübt sich von Schwefelsäure. Quellwasser hingegen, welches Salz enthält, löst kein Blei auf. Das Bleioxyd schmilzt bei starkem Glühen und giebt eine durchsichtige, dunkel-ferrothe, glasige Masse, die sich leicht in parallelen, etwas biegsamen Lamellen spaltet. Bei einer höheren Temperatur wird ein Theil des Oxyds reducirt und es sammelt sich am Boden metallisches Blei. Dieses geschieht besonders leicht, wenn das Oxyd bei einer höheren Temperatur in Tiegeln von Silber und Platin geschmolzen wird. Ein von Eisen, Kupfer, ein wenig Silber und Kieselsäure, verunreinigtes Bleioxyd, welches man bei dem Ausschmelzen des Silbers im Größen erhält, kommt unter dem Namen Glätte (*Lithargyrum*) im Handel vor. Es ist entweder gelb und zusammenhängend, gelbe Glätte, oder es hat eine braungelbe Farbe, und besteht aus einer Menge kleiner, halbdurchsichtiger Schuppen, rothe Glätte. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, und erhält davon, je älter es wird, desto mehr die Eigenschaft, unter Aufbrausen, von Säuren aufgelöst zu werden. — Das Bleioxyd verbindet sich mit Alkalien und Erden. Bleioxyd mit Kali und Natron krystallisirt nicht. 11 Th. Kali und 13 Th. Natron lösen 1 Th. Bleioxyd auf. Die Auflösung ist gelblich und giebt durch Abdampfung Krystallschuppen. Eine Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd ist farblos. Kalkmilch, mit Bleioxyd gekocht, löst eine kleine Menge des Oxyds auf. Man hat sich dieser Auflösung

bedient, um Haare zu schwärzen. Wird die Flüssigkeit in Destillationsgefäßen abgedampft, so schießt die Verbindung in kleinen Nadeln an, die  $\frac{1}{10}$  Bleioxyd enthalten. Baryterde mit Bleioxyd krystallisirt nicht. Das Bleioxyd schmilzt mit Erden und Metalloxyden zusammen und bildet Glas; diese Glasarten schmelzen bei einer weit niedrigeren Temperatur als gewöhnliches Krystallglas. Ich werde weiter unten beim kiesel-sauren Bleioxyd mehr darüber sagen. — Die Leichtigkeit, womit Bleioxyd schmilzt und die Erden auflöst, macht, daß es die Tiegel durchbohrt. Aeltere Chemiker arbeiteten viel, um eine Tiegelmasse ausfindig zu machen, die davon nicht angegriffen werden sollte. Das Resultat davon war, daß keine ihm völlig widersteht; aber daß Tiegel, die von eisenfreiem Thon, mit grobem Pulver des nämlichen wohl gebrannten und nachher zu gröblichem Pulver gestoßenen Thons gemacht und gut durchbrannt werden, seiner auflösenden Kraft am besten widerstehen. — Das Bleioxyd besteht aus 92,829 Th. Metall und 7,171 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 7,725 Th. Sauerstoff auf.

c) Roth's Superoxyd, gewöhnlich Mennige (*Minium*) genannt, wird erhalten, wenn feingeriebenes und geschlämmtes Bleioxyd zum völligen Rothglühen in eigenen Oefen erhitzt wird, worauf man die Züge zupft, das Brennmaterial herausnimmt und das Bleioxyd mit dem Ofen erkalten läßt. Je langsamer dieses geht, desto besser. Beim Abkühlen tritt dann eine Temperatur ein, wobei sich das Bleioxyd auf Kosten der Luft oxydirt; der Ofen muß jedoch dabei so langsam abgekühlt werden, daß diese Temperatur Zeit hat fortzufahren, bis die ganze Quantität von eingelegtem Bleioxyd in Mennige verwandelt ist. Sie hat eine schöne rothe, etwas in's Gelbe spielende Farbe. Bei der Glühhitze wird sie zersetzt, giebt Sauerstoffgas und läßt gelbes Oxyd zurück. Sie verbindet sich mit keinem anderen oxydirten Körper, ohne zugleich zu Oxyd reducirt zu werden. Die im Handel vorkommende Mennige ist aus Glätte bereitet und enthält also alle Beimengungen, die sich darin befinden,

und dabei ein nicht zu Mennige verwandeltes, gelbes Oxyd, welches durch kalte Digestion mit schwachem Essig ausgezogen werden kann. Die Mennige kommt bisweilen im Mineralreich vor, aber nur als eine große Seltenheit. Sie besteht aus 89,62 Th. Blei und 10,38 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Blei nehmen 11,59 Th. Sauerstoff auf, d. i.  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel wie im Oxyd.

d) Braunes Superoxyd erhält man, wenn Mennige in Chlorwasser gebracht wird, oder wenn man Mennige mit einer Säure, flüssige Chlörwasserstoffsäure ausgenommen, übergießt. Gewöhnlich bedient man sich hiezu der reinen, von Chlor freien Salpetersäure. Die Säure zerlegt die Mennige auf die Art, daß sie einen Theil davon zu Oxyd reducirt, während der Sauerstoff, welcher sich dabei abscheiden sollte, sich mit dem anderen Theil zu braunem Superoxyd verbindet. Hat man eine hinreichende Menge Säure genommen, so wird die Mennige auf diese Art gänzlich in Oxyd und braunes Superoxyd verwandelt. Man gießt das aufgelöste salpetersaure Bleioxyd ab, wäscht das unaufgelöste dunkelbraune Pulver mit kochendem Wasser aus und trocknet es. Dieses Superoxyd hat eine dunkle, beinahe schwarzbraune Farbe, die nach längerer Zeit heller wird. Durch Glühen wird es in gelbes Oxyd verwandelt und giebt Sauerstoffgas. Mit Ammoniak übergossen, wird es reducirt, und bildet Wasser und salpetersaures Bleioxyd. Mit  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{3}$  Schwefel gerieben, entzündet es sich. Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich damit in Chlorgas und in Chlorblei. Mit bloßen, zumal etwas feuchten Händen angefaßt, giebt es einen höchst unangenehmen Geruch von Chlor, oder von Wasserstoffsuperoxyd, welcher lange anhält, und daher entsteht, daß die freie Säure und das Kochsalz in der Ausdünstungsmaterie zusammen darauf wirken und es zersetzen. Chevreul fand, daß, wenn bleioxydhaltiges Glas mit Alkali in einem Platintiegel erhitzt wurde, sich das Bleioxyd in metallisches Blei zerlegte, welches sich mit dem Platin verband und in Bleisuperoxyd, welches krystallinische Körner bildete, als die Masse in Wasser aufgelöst wurde.

Das Bleisuperoxyd wird bei chemischen Untersuchungen gebraucht, um schweflichtsaures Gas von anderen Gasarten abzuscheiden. Es absorbiert dieses Gas mit großer Leichtigkeit und bildet schwefelsaures Bleioxyd. Bringt man es in reines schweflichtsaures Gas, so wird es, nach Vogels Versuchen, glühend. — Das braune Superoxyd besteht aus 86,62 Th. Blei, und 13,38 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Blei nehmen 15,45 Th. Sauerstoff auf, d. i. doppelt so viel wie im Oxyd.

#### Schwefelblei,

Blei verbindet sich leicht mit Schwefel. Diese Verbindung kommt, unter dem Namen Bleiglanz (*Galena*), ziemlich allgemein als ein in Würfeln krystallisirtes Fossil vor. Sein spec. Gewicht ist 7,585. Wenn Blei und Schwefel zusammengeschmolzen werden, so entsteht ein schwaches Glühen, und man bekommt eine graue, poröse Masse, die eine Spur von Wasserstoff enthält, und die beim Weißglühen, in verschlossenen Gefäßen, krystallinische Textur und einen schönen Metallglanz annimmt. Sie schmilzt erst bei einer sehr hohen Temperatur und fängt zugleich an sich zu sublimiren. Wird Bleioxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei. Auf dem nassem Wege erhält man Schwefelblei, wenn Schwefelwasserstoff mit irgend einem Bleisalze in Berührung kommt. Der erste verdünnte Niederschlag ist bräunlich, wird aber nachher völlig schwarz \*). Werden Mennige und braunes Bleisuperoxyd im feuchten Zustande der Einwirkung

---

\*) Da man sonst durch Zusatz von Blei saure Weine süß zu machen pflegte, so hatte man zur Entdeckung von jenem ein Reaktionsmittel, welches den Namen *Liquor probatorius* erhielt. Es war eine Auflösung von Schwefelcalcium, mit überschüssiger Säure niedergeschlagen, filtrirt und in einer gut zugepfropften Flasche eingeschlossen. Sie war jetzt zu betrachten als ein saures, mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängertes Wasser. Zum Wein gemischt, nahm dieser eine schwarze Farbe an, wenn er Blei enthielt, die Reaction auf Eisen aber wurde durch die freie Säure verhindert.



des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt, so entstehen Verbindungen von Blei mit mehr Schwefel, welche jedoch noch nicht näher untersucht worden sind. Wird ein Bleisalz mit einer Auflösung von Hepar gemischt, so entsteht im ersten Augenblick ein schön blutrother Niederschlag, welcher sich aber bald in der Flüssigkeit von selbst zersetzt und schwarz wird. Dieser rothe Niederschlag ist eine Verbindung von Blei mit mehr Schwefel, welcher Ueberschuß sich bald abscheidet, unter Bildung von Schwefelblei im Minimum, dessen Farbe dann vorherrschend wird. 100 Th. Blei nehmen im Minimum 15,53 Th. Schwefel auf, und das Schwefelblei besteht also aus Blei 86,55, und Schwefel 13,45.

Phosphor verbindet sich im Schmelzen nur langsam mit dem Blei, und wird bei der Glühhitze größtentheils verflüchtigt. Mischt man eine Auflösung von Phosphor in Alkohol oder Aether zu einer Bleiauflösung, so wird Phosphorblei niedergeschlagen. Dieses geschieht ebenfalls, wenn Phosphorwasserstoffgas in ein Bleisalz geleitet wird; aber die Verbindung ist so lose, daß der größte Theil des Phosphors abdestillirt, ehe die Masse schmilzt. Die geschmolzene Verbindung ist etwas weißer als Blei, kann mit dem Messer geschnitten werden, geht aber unter dem Hammer entzwei und behält sehr wenig Phosphor.

Mit Kohlenstoff verbindet sich Blei im Augenblick der Reduction sehr leicht. Mischt man feingeriebenes Bleioxyd mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, so erhält man ein schwarzes, umgeschmolzenes Pulver, welches Kohlenblei ist. Erhitzt man es in einem offenen Tiegel, so entzündet es sich und glimmt, wobei die Kohle verbrennt und das Blei in einer Menge kleiner Metallkugeln sich abscheidet. Wenn Cyanblei in verschlossenen Gefäßen erhitzt wird, so erhält man auch Kohlenblei, indem Stickstoffgas entbunden wird. Die Rückstände nach der trocknen Destillation von pflanzensauren Bleisalzen, sind auch Kohlenblei, welches zuweilen pyrophorisch ist. — Man kennt keine Verbindung von Blei mit Wasserstoff.

## Bleilegirungen.

Das Blei verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. Mit  $\frac{1}{4}$  seines Volums Kalium schmilzt es zu einer festen, spröden, im Bruche feinkörnigen Masse, die sowohl von Luft als von Wasser leicht zersetzt wird. Mit  $\frac{1}{4}$  seines Volums Natrium schmilzt es, unter Entwicklung von Licht, zur geschmeidigen, bläulichen Metallkugel, die in der Luft und in Wasser nur langsam zersetzt wird. Mit  $\frac{1}{4}$  Volum Natrium giebt es eine ungeschmeidige Masse, die sich leicht zersetzt. Diese Legirungen können auch durch Schmelzen des Bleies mit sauren weinsauren Alkalien hervorgebracht werden, obschon sie dann nur wenig Kalium enthalten. Blei und Selen verbinden sich unter Feuererscheinung, wobei das Blei zur hellgrauen, porösen Masse anschwillt, die nicht im Glühen schmilzt, weich ist, Politur annimmt, und dann eine silberweiße Farbe bekommt. In offenem Feuer dampft zuerst ein wenig Selen und dann, bei strengerem Feuer, Selenblei in Form eines dicken Rauchs ab, wobei das Rückständige sich in strenger Hitze schmelzen läßt. Wird Selenblei auf Kohle vor dem Löthrohr geröstet, so wird es allmählich in basisches selensaures Bleioxyd verwandelt, welches endlich auf einmal in die Kohle hineingezogen wird und einen silberglänzenden Ueberzug von wieder hergestelltem Selenblei zurück läßt. Reines Blei nimmt bei einer höheren Temperatur eine kleine Menge Selenblei auf, wird weißer und verliert an Leichtflüssigkeit und Geschmeidigkeit. Selenblei kommt auf dem Harz, und in geringer Menge in dem muschlichen, würflichen Bleiglanz in den Kupfergruben bei Ätwidaberg und Fahlun vor. Blei und Arsenik schmelzen zu einer spröden Metallmasse von blättrichem Gefüge zusammen, welche ungefähr  $\frac{1}{4}$  Arsenik enthält. Bei der Bereitung von Bleischrot setzt man ein Wenig Arsenik zu, wodurch das Blei eine vollkommnere Rundung erhält. In Southwark in England fing man zuerst an Schrot dadurch zu bereiten, daß man von der Höhe eines Thurms Blei in Tropfen

fallen ließ. Man goß sie vorher durch ein Sieb in Wasser. Das schönste und rundeste Schrot wird in einem Schacht in der Fahluner Grube gemacht, in welchem man das geschmolzene Metall herabfallen läßt. Um das hiezu nöthige Arsenikblei zu bereiten, braucht man nur das Blei mit arsenichter Säure zusammenzuschmelzen. Es entsteht arseniksaures Bleioxyd und Arsenikblei. Mit Wolfram läßt sich Blei verbinden. 4 Th. Blei und 1 Th. Wolfram nehmen eine schmutzig-dunkelbraune Farbe an und haben wenig Glanz. Die Verbindung ist porös und etwas geschmeidig, aber theilt sich bald in Schuppen. Mit sehr wenig Molybdän wird das Blei weißer; mit mehr, schwarz und spröde. Mit gleichen Theilen Antimon giebt das Blei eine poröse, spröde Masse; mit  $\frac{1}{4}$  Antimon giebt es eine geschmeidige, aber poröse, harte Verbindung; mit  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{8}$  Antimon giebt es die gewöhnliche Masse zum Schriftgießen. Man setzt bisweilen etwas Zink oder Wismuth zu. Blei schmilzt leicht mit Tellur zusammen. Diese Verbindung kommt in der Natur, aber als große Seltenheit, vor. Die Verbindungen des Blei's mit den edlen Metallen habe ich bei diesen erwähnt. Mit Quecksilber verbindet sich das Blei sehr leicht zu einem Amalgam. Aus gleichen Theilen der beiden Metalle erhält man ein Amalgam, woraus Krystalle anschleusen. Ein Amalgam von 3 Th. Quecksilber, 1 Th. Blei und 1 Th. Wismuth, ist so flüssig, daß es, wie reines Quecksilber, durch sämliches Leder gepreßt werden kann. Blei verbindet sich nur schwer mit Kupfer. Die Verbindung geschieht erst bei voller Weißglühhitze, und muß schnell ausgegossen und abgekühlt werden, um sich zu erhalten. Wird sie darauf zur Schmelzhitze des Blei's erhitzt, so fließt das Blei aus, und das Kupfer bleibt fast rein in einer porösen Masse zurück. Enthält das Gemenge Silber, so folgt dieses dem Blei. Eine geringe Quantität Blei im Kupfer, macht dieses zur Legirung des Goldes untauglich, weil es dadurch seine Geschmeidigkeit verliert. Das bei uns in Fahlun und Ätwidaberg verfertigte Kupfer enthält oft ein wenig Blei, welches aus Blei-

glanz, der im Kupfererz eingesprengt ist, herrührt. Blei und Wismuth geben ein dunkelgraues Metallkorn, welches geschmeidig ist, so lange die Menge des Wismuths nicht diejenige des Blei's übersteigt. Die Zähigkeit des Blei's wird vom Wismuth vermehrt, und Muschenbroek fand, daß ein Gemische von 3 Th. Blei mit 2 Th. Wismuth 10 Mal zäher als reines Blei sei. Blei und Zinn schmelzen in allen Verhältnissen zusammen. Sie geben das Metall zu Orgelpfeifen; auch ist alles von den Zinn- giesern verarbeitete Zinn mit etwas Blei versetzt. Das Zinn, welches zu Gefäßen verarbeitet wird, kann in Schweden von dreierlei Art sein: *a*) 4 gestempeltes, welches 3 Proc. Blei; *b*) 3 gestempeltes, welches 17 Proc., und *c*) 2 gestempeltes, welches die Hälfte Blei enthält, das man jedoch nur zu kleinen Arbeiten, wie zu Spielsachen und ähnlichen Dingen, gebrauchen darf. Man hat versucht, den Bleigehalt durch das specifische Gewicht auszumitteln, aber da das Gemenge im Zusammenschmelzen sich ausdehnt und ein geringeres specifisches Gewicht bekommt, als es nach der Berechnung erhalten sollte, so kann man sich nicht wohl dieses Mittels bedienen. Gleiche Theile Blei und Zinn geben das Schnellloth der Klempner. Diese Verbindung ist merkwürdig wegen der Leichtigkeit, womit sie sich bei der Glühhitze entzündet und ohne Mitwirkung äußerer Wärme zu brennen fortfährt, wobei das neugebildete Oxyd in blumenkohlähnlichen Verästelungen herauswächst. Bisweilen erhitzt es sich dabei so, daß ein großer Theil wegrauchet. Dieses gemengte Oxyd macht die Base des Emails und der Glasur auf unseren weißen Stubenöfen aus. 19 Th. Blei mit 29 Th. Zinn geben ein leichtflüssiges Gemische, wovon die sogenannten Fahluner Brillanten verfertigt werden. Man setzt einige gläserne Röhren zusammen, welche man, eine jede an dem einen Ende zusammengeschmolzen, in Form von Brillanten geschliffen und wohl polirt hat; und bildet aus diesen die Figur von den zusammengefügtten Brillanten, die man nachmachen will. Darauf wird das Gemische geschmolzen, und wenn es so abgekühlt ist, daß sich

etwas davon an einem eingetauchten Glase anhängt, so wird die Oberfläche mit einem Kartenblatt wohl abgeschäumt, und die geschliffenen Röhren in's klare Metall eingetaucht, wobei eine dünne Lage davon erstarrt. Sie fällt nach der Abkühlung leicht ab, und sieht dann aus wie eine Zusammenfassung von erhabenen, geschliffenen Steinen. Fälist man ein größeres Brennglas in eine Korkscheibe ein, und taucht es auf gleiche Art in's abgestrichene, blanke Metall ein, so erhält man einen Brennspiegel von halb so großer Focaldistanz, als diejenige des Brennglases. Ich habe oft durch Eintauchen größerer Retorten, wodurch ich ein Segment von 20° gewonnen habe, kleine sehr vortreffliche Brennspiegel erhalten. Sie müssen einige Mal eingetaucht werden, um die gehörige Dicke zu bekommen und auf der Hinterseite mit Gyps übergossen werden. Die polirte Seite hält sich gut in der Luft, wenn sie gegen Staub verwahrt wird, aber sie läßt sich nicht berühren und kann nicht gereinigt werden, ohne geritzt zu werden und ihre Politur zu verlieren. Ein Gemische von 1 Th. Blei, 1 Th. Zinn und 2 Th. Wismuth oder von 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, ist so leichtflüssig, daß es in kochendem Wasser schmilzt. Letztere dieser Mischungen wurde von Newton erfunden, woher das Gemenge Newtons leichtflüssiges Metall genannt worden ist. Kühlt man es schnell in kaltem Wasser ab, nimmt es sogleich heraus und legt es in die Hand, so wird es nach einigen Augenblicken wiederum so heiß, daß es brennt. Die Ursache davon ist das Erstarren und die Krystallisation der inneren Theile, wobei ihr gebundener Wärmestoff sich entbindet und sich der vorher erstarrten und abgekühlten Oberfläche mittheilt. Setzt man  $\frac{1}{2}$  des Gewichts der Masse Quecksilber zu, so wird sie noch leichtflüssiger. Man macht davon Theelöffel, die sich erweichen und schmelzen, wenn sie in recht warmes Theewasser eingetaucht werden. Man belegt gläserne Röhren inwendig mit diesem Gemische, wenn es geschmolzen in die Röhre hineingesogen, und sogleich wieder herausgelassen wird, wobei ein dünnes, spiegelglänzendes

Häutchen an der inwendigen Seite der Röhre sitzen bleibt. Ich habe schon beim Zinn erwähnt, wie man mit einer ähnlichen Mischung gläserne Kugeln belegt. Döbereiner giebt an, daß wenn 118 Th. geraspelttes Zinn, 201 Th. geraspelttes Blei, 284 Th. fein pulverisirtes Wismuth mit 1616 Th. Quecksilber von  $+18^{\circ}$  gemischt werden, sich die Temperatur durch die Auflösung der festen Metalle von  $+18^{\circ}$  bis zu  $-10^{\circ}$  erniedrigt.

Die Anwendung des Blei's in metallischer Form zum Dachdecken, zu Wasserbehältern, Wasserleitungen, Kochgefäßen u. s. w. ist allgemein bekannt. Essigsaurer Bleioxyd wird von den Färbern zur Bereitung von essigsaurer Thonerde und essigsaurem Eisenoxyd, welche allgemeine Beitzmittel ausmachen, angewandt. In der Arzneikunst werden die Salze des Blei's sowohl äußerlich als innerlich angewandt. Als inneres Arzneimittel eingenommen, wirken die Bleisalze als adstringirende Mittel. Man wendet gewöhnlich nur das essigsaurer Salz an, und giebt es bei Blutflüssen und bei hectischen Zufällen. Nach einem längeren Gebrauch bringt dasselbe im Körper einen scorbutischen Zustand hervor. In größerer Dosis eingenommen, verursachen die Bleipräparate eine Art von Verstopfung, von Lähmung in den Gedärmen und das entsetzlichste Reissen, welches unter dem Namen Bleikolik bekannt ist. Derselben Krankheit sind auch die Arbeiter in Bleiweißfabriken ausgesetzt, wenn sie mit bloßen Händen, ohne Handschuhe, arbeiten, und sie ist diesen um so gefährlicher, weil sie langsamer kommt, und deshalb größere Schmerzen verursacht, die den Hülfsmitteln der Arzneikunst hartnäckiger widerstehen. Oft werden dabei Arme und Beine lahm, und dem Unglücklichen kann nicht geholfen werden. Man rühmt gegen die Verstopfung Alaun, in so großer Dosis, daß er laxirend wirkt, und gegen die Hauptkrankheit den Gebrauch von Quecksilber, bis sich ein gelinder Speichelfluß einstellt. Aeußerlich werden Bleimittel als stärkend und adstringirend angewandt.

## 12. Cadmium.

Dieses Metall wurde im Anfange des Jahres 1818 entdeckt. Man hatte von der chemischen Fabrik zu Schönbeck im Jahr 1817 mehrere deutsche Officinen mit einem unreinen Zinkoxyd versehen, welches bei den Prozessen zur Reduction des Zinks in Schlesien gewonnen, und von mechanisch anhängenden Unreinigkeiten durch Schlämmen befreit war. Dieses Zinkoxyd wurde an mehreren Stellen von den Aerzten verworfen, und es fand sich, daß es, nach Auflösung in einer Säure, mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab, woraus man auf die Gegenwart von Arsenik schloß. Diese Beobachtungen wurden an mehreren Stellen gemacht, wodurch mehrere Personen an verschiedenen Orten zu derselben Zeit zur Untersuchung dieses Oxyds veranlaßt wurden und dieses Metall entdeckten. Die erste gedruckte Nachricht davon wurde, im Aprilheft 1818 von Hufelands Journal für Aerzte, von Roloff gegeben. Kurz darauf erklärte Hermann, Besitzer der Fabrik zu Schönebeck, daß er in diesem Zinkoxyd ein neues Metall gefunden habe, worauf Stromeyer, dem wir hauptsächlich das, was wir von diesem Metall wissen, zu danken haben, bemerkte, daß auch er, schon zu Ende des Jahres 1817, im unreinen Zinkoxyde und in mehreren Zinkerzen diesen metallischen Körper gefunden hatte, dem er den Namen Cadmium, von *Cadmia fossilis*, Galmey, dem gewöhnlichen Erz des Zinks, gegeben hatte.

Cadmium kommt in verschiedenen Zinkerzen, besonders in Schlesien, vor, von welchen es immer nur einen sehr geringen Bestandtheil ausmacht; aber seine Anwesenheit wird dadurch vor dem Löthrohr leicht entdeckt, daß die Mineralien, welche Cadmium enthalten, bei der ersten Einwirkung der Reductionsflamme die Kohle rund herum mit einem röthlichgelben Ring von Cadmiumoxyd beschlagen. Man hat sich bisher meistens des unreinen schlesischen Zinkoxyds zur Darstellung des Cadmiums bedient, dessen Gehalt, nach Hermanns Analyse, zwischen

$1\frac{1}{2}$  und 11 Procent beträgt. Um Cadmium zu erhalten, löst man den hiezu bestimmten Mineralstoff in Schwefelsäure auf, verdünnt die Auflösung, die einen Ueberschuß von Säure enthalten muß, und leitet dadurch Schwefelwasserstoffgas, so lange noch ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist Schwefelcadmium. Man löst dieses in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, dampft den Ueberschuß von Säure ab, wonach man das Salz in Wasser auflöst und mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt. Dieses muß in Ueberschuß zugesetzt werden, um das Kupfer oder Zink aufzulösen, die von Schwefelwasserstoffgas hätten gefällt werden können. Das erhaltene kohlen saure Cadmiumoxyd wird geglüht, mit geglühtem Kienrufs gemengt, und damit in einer Retorte von Glas oder Porzellan bei gelindem Rothglühen erhitzt, wobei das Oxyd reducirt wird und das Metall überdestillirt. Herapath hat gezeigt, daß, bei der Fabrication des Zinks, Cadmium durch eine besondere Veranstaltung ganz leicht erhalten werden könne. Wenn das Zink, nach der Reduction, *per descensum* destillirt wird, wie ich später anführen werde, so entzündet sich, wenn die Röhre offen ist, das zuerst auströmende, metallische Gas und brennt mit einer braunen Flamme. Die Arbeiter in England lassen es gewöhnlich so lange brennen, bis die Flamme weiß wird, wo sie dann an die Röhre eine Verlängerung ansetzen, wodurch die Zinkdämpfe in Wasser geleitet werden. Die braune Flamme rührt von Cadmium her, welches zuerst reducirt wird und sich verflüchtigt, und man kann entweder den durch die Verbrennung sich bildenden braunen Anflug von Oxyd aufsammeln, oder, was noch besser ist, den zuerst übergehenden Theil von Metall besonders condensiren, worauf man ihn in Schwefelsäure auflöst und auf die eben angeführte Art reinigt.

Cadmium hat die Farbe des Zinns, ist glänzend und nimmt eine schöne Politur an. Es hat einen faserigen Bruch, krystallisirt leicht in regelmässigen Octaëdern und nimmt an der erstarrten Oberfläche farnkrautähnliche Kry-  
'zeichnungen an. Es ist weich, läßt sich leicht biegen,



kann mit Leichtigkeit gefeilt und zerschnitten werden, und färbt wie Blei ab. Es ist härter als Zinn und hat mehr Zusammenhang, d. h. es trägt ein größeres Gewicht als dieses, ohne zu brechen. Beim Biegen giebt es einen Laut wie Zinn. Es ist sehr geschmeidig, kann zu Drath gezogen und mit Leichtigkeit zu den dünnsten Blättern ausgehämmt werden, ohne an den Kanten zu reißen, aber durch lange fortgesetztes Hämmern erhält es doch kleine Risse. Als ein Zeichen seiner Reinheit giebt Herapath an, daß es mit einer Schneidezange abgebissen werden kann, ohne daß der mittlere Theil abbricht, welches letztere einen Zinkgehalt anzeigt. Sein eigenth. Gewicht ist bei  $+16,5^{\circ}$ , 8,604 in geschmolzenem, und 8,6944 in gehämmertem Zustande.

Es ist sehr leichtflüssig und fließt viel früher als es glüht. Bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers wenig zu übersteigen scheint, geräth es in's Kochen und destillirt in Tropfen über. Die Dämpfe des Metalls haben keinen eigenthümlichen Geruch.

In der Luft bleibt es wie Zinn unverändert und erhält erst nach längerer Zeit einen graulichen, halb metallischen Ueberzug. Wird es in der freien Luft erhitzt, so entzündet es sich leicht und brennt mit einem braungelben Rauch, während es auf umliegende Körper einen gelben Beschlag absetzt. Dieser Rauch hat keinen eigenthümlichen Geruch.

Es gehört zu den Metallen, die mit Entwicklung von Wasserstoffgas in Säuren aufgelöst werden; jedoch nur von stärkeren Säuren und mit Beihülfe der Wärme. Von Salpetersäure wird es mit Leichtigkeit und ohne Zutritt von Wärme aufgelöst. Die Auflösungen sind farblos. Sie werden von chromsaurem Kali, nach Herapaths Angabe, nicht getrübt; und wenn sie dadurch gefällt werden, so zeigt es Gegenwart von Zink oder Blei an.

#### Cadmiumoxyd.

Man kennt vom Cadmium nicht mehr als ein Oxyd. Dieses wird durch Verbrennen von Cadmium und da-

durch erhalten, daß eine Auflösung davon mit einem kohlen-sauren Alkali niedergeschlagen, und der erhaltene Niederschlag gewaschen und geglüht wird. Das Oxyd hat eine dunkle, röthlichgelbe Farbe, aber man erhält es auch, nach den verschiedenen Aggregationszuständen, von einer hellbraunen, dunkelbraunen oder sogar schwarzen Farbe. Sein spec. Gewicht ist 8,183. Dasselbe schmilzt nicht und verflüchtigt sich selbst in sehr hoher Hitze nicht; aber wenn es mit Kohlenpulver gemengt wird, so scheint es auch von einer mäßigen Hitze verflüchtigt zu werden, weil es so leicht reducirt wird, und weil das flüchtige Metall sich entzündet und in offenem Feuer wieder Oxyd bildet. Herapath hat das Cadmiumoxyd in purpurfarbigen, undurchsichtigen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten, indem er Cadmium in einem langhalsigen Glaskolben einem fort-dauernden, gelinden Kochen aussetzte. Das Oxyd wird in Wasser nicht aufgelöst, aber es verbindet sich mit Wasser zum Hydrat, wenn seine Auflösung in einer Säure mit kaustischem Alkali behandelt wird. Das Hydrat ist weiß, verliert sein Wasser, wenn es erhitzt wird, und nimmt Kohlensäure auf, wenn man es in offenen Gefäßen verwahrt. Von feuerbeständigen kaustischen Alkalien wird es nicht aufgelöst, aber wohl vom kaustischen Ammoniak. Das wasserfreie Oxyd, mit kaustischem Ammoniak übergossen, färbt sich erst weiß und löst sich dann auf. Dampft man das Ammoniak ab, so setzt sich das Oxyd als ein schleimiges Hydrat ab. Von kohlen-saurem Ammoniak wird es nicht aufgelöst, wodurch es von anhängendem Zinkoxyd, welches sich darin auflöst, am leichtesten gereinigt wird. Das Cadmiumoxyd besteht aus 87,45 Th. Metall und 12,55 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Cadmium nehmen 14,352 Th. Sauerstoff auf.

#### Schwefelcadmium.

Mit Schwefel verbindet sich Cadmium sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege. Von Schwefelwasserstoffgas wird es mit einer schönen gelben oder

feuerrothen Farbe niedergeschlagen. Der Niederschlag gleicht etwas dem Auripigment, von welchem es sich jedoch dadurch, daß es sich nicht in Flocken sammelt, so wie durch die Leichtigkeit, womit er in der Flüssigkeit niedersinkt, unterscheidet. Auf dem trockenen Wege bekommt man diese Verbindung weniger leicht durch Zusammenschmelzen von metallischem Cadmium mit Schwefel, als wenn Cadmiumoxyd mit Schwefel gemengt und erhitzt wird. Schwefelcadmium ist feuerbeständig. Erst bei anfangendem Weißglühen fängt es an zu schmelzen, und krystallisirt während der Abkühlung in glimmerähnlichen, halbdurchsichtigen Blättern, von einer schönen citronengelben Farbe. So lange es noch heiß ist, hat es ein dunkel carmoisinrothes Ansehen, welches aber in der Abkühlung in's Gelbe übergeht. Es wird, auch in der Kälte, von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und entwickelt Schwefelwasserstoffgas, ohne daß sich Schwefel absetzt; aber von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es auch mit Hülfe der Wärme schwer aufgelöst. Zu feinem Pulver gerieben, giebt es eine ausgezeichnet schöne, feuerrothe Farbe, die als Malerfarbe, sowohl in Oel als in Wasser, von vielem Werthe werden kann. Mit blauen Farben giebt es recht schöne Nüancen von Grün. Schwefelcadmium besteht aus 78,02 Th. Metall und 21,98 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 28,172 Th. Schwefel auf. Es ist also mit dem Oxyd proportional.

Mit Phosphor verbindet sich Cadmium leicht. Phosphorcadmium ist grau, hat einen schwachen metallischen Glanz, ist spröde und sehr strengflüssig. In offenem Feuer erhitzt, brennt es mit lebhafter Phosphorflamme, und verwandelt sich in phosphorsaures Cadmiumoxyd. In Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas aufgelöst.

#### Cadmiumlegirungen:

Mit anderen Metallen verbindet sich Cadmium leicht und giebt spröde Legirungen, aus welchen Cadmium bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt wird. Wenige

von diesen sind untersucht worden. Cadmium giebt mit Platin eine schwerflüssige, silberweiße und spröde Verbindung. 100 Th. Platin behalten bei dem Glühen 117,3 Th. Cadmium; in dieser Verbindung nehmen also die beiden Metalle gleich viel Sauerstoff auf, um in Oxyde verwandelt zu werden. Mit Kupfer giebt Cadmium eine weiße, etwas in's gelbe fallende, sehr spröde Verbindung. Schon einige Procent Cadmium machen das Kupfer spröde. 100 Th. Kupfer behalten bei dem Glühen 82,2 Th. Cadmium. Dieses kommt dem Verhältniß nahe, daß die Metalle eine gleiche Menge Sauerstoff aufnehmen, wenn das Kupfer in Oxydul und das Cadmium in Oxyd verwandelt wird. Erhitzt man die Legirung bis zur Schmelzhitze des Kupfers, so destillirt das Cadmium gänzlich ab. Mit Quecksilber giebt es mit Leichtigkeit ein Amalgam von einer schönen, silberweißen Farbe, welches in Octaedern krystallirt. Die Krystalle sinken im Quecksilber unter und haben also ein größeres eigenth. Gewicht als dieses. Schon bei  $+75^{\circ}$  werden sie flüssig. Das mit Cadmium gesättigte Amalgam besteht aus 21,74 Th. Cadmium und 78,26 Th. Quecksilber; beide Metalle nehmen also darin gleiche Quantitäten Sauerstoff auf, wenn das Quecksilber in Oxydul, und das Cadmium in Oxyd verwandelt wird.

Da Cadmium erst vor kurzem entdeckt worden ist, so hat man davon noch keine bedeutende Anwendung machen können. Wenn es in einiger Menge erhalten wird, so kann es durch seine Geschmeidigkeit im gemeinen Leben brauchbar werden. Man vermuthet, daß Schwefelcadmium als Malerfarbe die erste technische Anwendung dieses Metalls sein wird. In der Arzneikunst hat man sich des schwefelsauren Cadmiumoxyds als Mittel gegen Augenkrankheiten zu bedienen angefangen, wo es jedoch noch nicht entschieden ist, ob es den Zinksalzen vorzuziehen sei, welche man auch wohl bisher oft, wenn Cadmiumauflösungen verschrieben wurden, in ihrer Stelle gegeben hat.

13. Zink. (*Zincum*.)

Zink ist schon in früherer Zeit bekannt gewesen, besonders sein Erz, der Galmey, aus welchem man seit geraumer Zeit mit Kupfer Messing bereitet hat. Die Griechen nannten dieses Erz *Cadmia*, zum Andenken des Cadmus, welcher ihnen den Gebrauch desselben zuerst lehrte. Der Name Zink wurde im Anfange des 16ten Jahrhunderts von Paracelsus eingeführt. Dasselbe scheint zuerst als ein eigenes Metall bekannt geworden zu sein, als es aus China hergeführt wurde, weil seine Darstellung aus europäischen Erzen erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts erfunden ward. Dieses Metall ist im Handel Spiauter genannt worden. Schon 1742 wurden in Schweden von v. Svab Versuche gemacht, aus gerösteter Blende durch Destillation mit Kohlenpulver Zink zu erhalten; aber die Ausbeute von metallischem Zink lohnte nicht die Kosten bei dieser Unternehmung. Das Zink ist noch nicht in gediegenem Zustande gefunden worden; es kommt theils mit Schwefel verbunden, unter dem Namen Blende, theils mit Kieselerde oder mit Kohlensäure, unter dem Namen Galmey, und theils als schwefelsaures Zinkoxyd vor.

Um das Zink in metallischer Form zu erhalten, muß man sich ganz anderer Reductionsapparate, als der bisher erwähnten, bedienen, weil es bei starker Glühhitze flüchtig ist. Man legt gerösteten Galmey, mit Kohlenpulver gemengt, in große conische Tiegel, die im Boden eine eiserne Röhre haben, welche durch eine im Roste des Ofens angebrachte Oeffnung geht, und sich über einen Recipienten öffnet, worin man Wasser gegossen hat. Die obere Oeffnung des Tiegels wird mit Thon verschlossen, und man giebt eine zur Reduction des Zinks hinreichende Hitze, wobei die Dämpfe dieses Metalls durch die Röhre heruntergetrieben, condensirt und abgekühlt werden. Man hütet sich, daß die Hitze nicht so stark wird, daß das Erz schmilzt, weil dann auch dieses durch die Röhre herunterfließen würde. Das Metall wird umgeschmolzen

und in Formen gegossen. Das auf diese Art gewonnene Zink ist jedoch nicht rein, es enthält öfters Eisen, Blei, Arsenik, Kupfer und Kohle, und muß, um davon befreit zu werden, noch einmal umdestillirt werden. Dieses geschieht in einem Tiegel, in dessen Boden man eine Röhre von Tiegelmasse feuerfest eingekittet hat, welche etwas über die halbe Höhe im Tiegel hinaufsteigt und die durch den Rost hinuntergeht, wo sie über einem mit Wasser gefüllten Gefäße offen steht. Das Zink wird in den Tiegel so eingelegt, daß es nach dem Schmelzen bis zur halben Röhre hinauf reicht, und der Tiegel wird oben luftdicht verkittet. Man erhitzt den Tiegel, bis er eine mäßige Rothglühhitze erlangt, wobei das Metall in's Kochen geräth, und die Dämpfe desselben, nach unten hin, durch die Röhre getrieben werden, die durch diese Anstalt immer so heiß erhalten wird, daß kein Zinkmetall darin erstarren und sie verstopfen kann, welches in einer, auf gewöhnliche Art geformten Retorte geschehen würde. Es geschieht bisweilen, daß man das Zink noch einmal umdestilliren muß, um es völlig rein zu erhalten. Wenn die Destillation in einer Retorte geschieht, muß man stets mit einem kleinen, gekrümmten Eisen das erstarrte Zink abkratzen, weil sonst der Hals leicht verstopft wird.

Das Zink hat eine glänzende weiße Farbe. Es schießt unter langsamer Abkühlung in Gruppen von 4seitigen oder flachen 6seitigen Prismen an. Es läßt sich kaum biegen, sondern zerspringt mit einem krystallinischen Bruche. Reines Zink läßt sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft zu dünnen Blechen ausschmieden, ohne in den Kanten zu bersten, wobei es bis  $\frac{1}{10}$  an Dichtigkeit zunimmt. Das im Handel gewöhnlich vorkommende Zink ist nicht so geschmeidig und bricht leicht bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft; aber bei der Hitze von kochendem Wasser, und einige Grade darüber bis zu  $+150^{\circ}$ , läßt es sich schmieden, zu dünnen Scheiben walzen, kann auch zu sehr feinem Drathe gezogen werden u. s. w., und man hat durch diese Dehnbarkeit in der erhöhten Temperatur das Zink zu recht wichtigen ökonomischen Bedürfnissen

anwenden können. Bei  $+205^{\circ}$  wird es wieder spröde, und es kann in einem bis zu diesem Grade erhitzten eisernen Mörser zu Pulver gestossen werden. Bei  $+360^{\circ}$  schmilzt es, und in der Weißglühhitze geräth es in's Kochen und destillirt in verschlossenen Gefäßen über, aber in der Luft entzündet es sich und brennt mit einer blendendweißen Flamme und einem dicken, weißen Rauch. Das eigenthümliche Gewicht des geschmolzenen Zinks ist 6,862, und das des geschmiedeten soll bis auf 7,215 steigen. Das Zink hat eine eigene Weichheit, indem es in den Feilen und an der Schneide der Meißel, womit es gearbeitet wird, sitzen bleibt, welches bei dem weit weicheren Blei nicht statt findet. Kupfer hat auch diese Eigenschaft, aber in weit geringerem Grade: und Messing, welches aus Zink und Kupfer besteht, hat sie nicht. Die Ursache der größeren Sprödigkeit des gewöhnlichen Zinks gegen das destillirte scheint darin zu liegen, daß sich die fremden Gemengtheile zwischen den Krystallen des reinen Zinks befinden und ihren Zusammenhang vermindern; denn wenn man z. B. Chlorsilber mit Zink und Wasser zerlegt, so wird nur das reine Zink aufgelöst, und in diesem Verhältniß fallen kleine schwarze Krystalle ab, die Legirungen von Zink mit fremden Metallen sind. Das Zink hat bei einer höheren Temperatur eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff, welche diejenigen der meisten andern Metalle, die auch durch dasselbe reducirt werden, überwiegt. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft zersetzt es nicht das Wasser, wenn die Luft ausgeschlossen ist; aber wenn Zinkfeilspähne mit Wasser durchfeuchtet und sich selbst überlassen werden, so nimmt die Masse nach einiger Zeit eine dunkle Farbe an, schwillt auf, entwickelt Wasserstoffgas mit sichtbarem Aufbrausen und wird endlich in ein hellgraues Oxyd verwandelt. Das Zink zersetzt in der Glühhitze Wasserdämpfe, wird mit Entwicklung von Wasserstoffgas fast in allen Säuren aufgelöst, und schlägt fast alle geschmeidigen Metalle, Eisen und Nickel ausgenommen, aus ihren Auflösungen metallisch nieder. Von den ungeschmeidi-

gen Metallen wird Antimon, Tellur, Arsenik und Wismuth durch Zink reducirt und niedergeschlagen. Mehrere von den Metallen, die vom Zink nicht reducirt werden, fällt es als Oxyde, während das Zink auf Kosten des Wassers und der Luft oxydirt wird, und das Zinkoxyd, als die stärkere Base, das vorher aufgelöste Oxyd niederschlägt.

#### Zinkoxyde.

Das Zink hat drei bekannte Oxydationsstufen. *a)* Das Suboxyd wird an der Oberfläche des metallischen Zinks gebildet, wenn es lange der Einwirkung der Luft ausgesetzt, oder wenn Zink lange in einer höheren Temperatur gehalten wird, die jedoch diejenige, wobei das Metall schmilzt, nicht übersteigen darf, oder auch wenn Zink von Wasser lange bedeckt liegt. Dasselbe ist schwarzgrau, so lange es naß ist, aber bei dem Trocknen wird es hellgrau. Es bildet gewöhnlich eine dünne Rinde, die nicht zunimmt, nicht weiter von der Luft verändert wird, hart ist und stärker, als das Metall selbst, sowohl der mechanischen als chemischen Einwirkung anderer Körper widersteht. Ein auf der Oberfläche hinreichend suboxydirtes Stück Zink löst sich äußerst langsam in Säuren und erst in der Siedhitze auf. Es ist dieses Zinksuboxyd dasselbe, welches bei dem Gebrauch der elektrischen Säule so viele Schwierigkeiten bei dem Scheuern der angewandten Platten verursacht. Man erhält es auch, nach Dulong, wenn oxalsaures Zinkoxyd in Destillationsgefäßen erhitzt wird, wobei sich ein Gemenge von kohlen-saurem Gas und Kohlenoxyd-gas entwickelt, und das Suboxyd in der Retorte zurückbleibt. Man hat behauptet, daß dieses Oxyd nicht existire, und dieses dadurch beweisen wollen, daß es in den meisten Fällen, bei der Einwirkung der Säuren, in Zinkoxyd, welches sich sogleich auflöst, und in metallisches Zink, welches mit Entwicklung von Wasserstoffgas aufgenommen wird, zerfällt. Aber dieses Verhalten, sich durch Einwirkung der Säuren in Oxyd



und Metall zu scheiden, ist eine Eigenthümlichkeit der Suboxyde.

b) Das Oxyd erhält man theils durch die Auflösung des Zinks in mit Wasser vermischten Säuren, wobei das Wasser zersetzt und Wasserstoffgas entwickelt wird, und worauf das Zinkoxyd mit Alkali gefällt werden kann, theils durch Verbrennen des Zinks in offenen Gefäßen. Diese letzte Operation wird am leichtesten auf die Art verrichtet, daß man einen größeren Tiegel etwas geneigt stellt, und ihn bis zum Weißglühen erhitzt; worauf man nach und nach kleinere Stücke Zink hineinwirft, die sich entzünden und zu Zinkoxyd verbrennen. Ein Theil des Zinkoxyds geht in Dampfgestalt fort, aber eine bedeutende Menge bleibt als eine weißgelbe Wolle zurück, die man von Zeit zu Zeit vom Metall absondert, um dem Sauerstoff freieren Zugang zu verschaffen. Wenn eine bestimmte Menge Oxyd sich gesammelt hat, wird es mit einer eisernen Kelle vom Metall abgenommen, bevor neues Zink eingelegt wird. Trägt man es sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine halbe Stunde lang, oder etwas länger, mit einem bläulichen Schein. Das erhaltene Zinkoxyd enthält bisweilen mehrere Theile des Metalls unverändert, von welchen es durch Schlämmen in Wasser befreit werden muß. Reines Zinkoxyd ist weiß und wird bei dem Erhitzen gelb, verliert aber während des Abkühlens diese Farbe wieder. Enthielt das Zink Eisen, so behält das Zinkoxyd seine gelbliche Farbe. Dieses Oxyd wurde, seines wolleähnlichen Ansehens wegen, früher *Lana philosophica* genannt; es erhielt auch den Namen *Nilulum album*. In den Officinen kommen noch andere, weniger reine Zinkoxyde vor, welche, durch die Verbrennung des Zinks, in den Messingfabriken gebildet werden, und die sich an den Seiten des Ofens setzen, wo sie zu harten Stücken zusammensintern. Die weißeren Stücke werden *Pompholix*, und die graueren *Tutia* genannt. Man kann das Zinkoxyd, durch Fälln mit Alkali, aus solchem schwefelsauren Zinkoxyd, welches im Handel vorkömmt, nicht bereiten; denn der erhaltene

Niederschlag ist ein kohlen-saures Salz, welches gewöhnlich so viel Eisen enthält, daß es eine dunkelgrüne Farbe annimmt, wenn es in verschlossenen Gefäßen geglüht wird. Das Zinkoxyd wird in kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine weiße, glänzende Salzmasse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; das Oxyd wird übrigens sowohl von kaustischem als von kohlen-saurem Ammoniak aufgelöst, und während des Abdampfens aus der letzteren Auflösung niedergeschlagen. Metallisches Zink wird nur langsam mit Gasentwicklung aufgelöst, wenn es mit kaustischen Alkalien, besonders mit kaustischem Ammoniak, digerirt wird. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem kaustischen Ammoniak wird durch Zusatz von Wasser zum Theil niedergeschlagen. Von den wässerigen Auflösungen der alkalischen Erden, welche das Zinkoxyd mit dem Ammoniak theilen, wird es ebenfalls gefällt. Zinkoxyd hat zur Thonerde eine große Verwandtschaft, so daß, wenn eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak und eine gesättigte Auflösung von Thonerde in kaustischem Kali gemischt werden, sich eine Verbindung der Erde mit dem Zinkoxyd niederschlägt, die aber durch einen Ueberschuß von einem oder dem anderen Alkali wieder aufgelöst wird. Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieser beiden Erden in regelmäßigen Octaëdern krystallisirt vor. Sie hat nach Gahn, der sie entdeckte, den Namen Gahnit erhalten. Von einer höheren Temperatur wird sie nicht verändert, und ist härter als der größere Theil anderer Mineralien. Die Thonerde enthält darin 6 Mal so viel Sauerstoff als das Zinkoxyd. Wird eine Auflösung von Chlorzink mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein weißes, voluminöses Präcipitat, welches Zinkoxydhydrat ist, und welches bei der Destillation sein Wasser abgiebt. 100 Th. Zink nehmen im Oxyd 24,4 Th. Sauerstoff auf, und dieses besteht also auf 100 Th. aus 19,87 Th. Sauerstoff und 80,13 Th. Metall.

c) Das Superoxyd wird, nach Thénard, der es

entdeckt hat, erhalten, wenn das Hydrat des Zinkoxyds, welches sich nothwendig in einem gelatinösen Zustande befinden muß, mit einer Auflösung von Wasserstoffsperoxyd in Wasser, die 7 bis 8 Mal ihres Volums Sauerstoff enthält, übergossen und umgeschüttelt wird. Die Auflösung muß im Ueberschusse zugesetzt sein. Uebrigens sind hier dieselben Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, welche ich beim Superoxyd des Kupfers angeführt habe. Das Zinksperoxyd ist weiß, aber neigt sich bei dem geringsten Eisengehalt in's Gelbe, ist in Wasser unauflöslich, ohne Geschmack oder Geruch, zersetzt sich von selbst, wenn es in nassem Zustande aufbewahrt, oder wenn es erwärmt wird. Die Säuren zersetzen es, lösen das Zinkoxyd auf und bilden wieder Wasserstoffsperoxyd. Seine quantitative Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt.

#### Schwefelzink.

Man hat lange darüber gestritten, ob Schwefelzink existire oder nicht, und mehrere Chemiker haben es gänzlich geläugnet. Die Ursache davon scheint theils darin zu liegen, daß die Verbindung auf dem trockenen Wege erst bei einer so hohen Temperatur geschieht, daß man den Schwefel vom Zink abdestilliren kann, ohne daß sie auf einander wirken, und theils darin, daß die gewöhnlichen Charaktere der Schwefelmetalle dem Schwefelzink gänzlich fehlen. Es hat sich jedoch bei späteren Versuchen gezeigt, daß sich beide Körper verbinden können, aber daß eine so heftige Entwicklung von Wärme dabei entsteht, daß die Masse explodirt. Ich habe ein Gemenge von Zinkspähnen und Zinnober, in einer gläsernen Retorte einer heftigen Hitze schnell ausgesetzt, wie einen brennbaren Körper mit Salpeter verpuffen sehen, wobei das Quecksilber wieder hergestellt wurde und überdestillirte. Bei einer niedrigeren Temperatur wird der größere Theil des Zinnobers unverändert sublimirt. Das Schwefelzink ist ein strohgelbes, leichtes, voluminöses Pulver, welches sich in concentrirter Chlorwasserstoff-

säure äußerst langsam auflöst und Schwefelwasserstoff dabei entwickelt. Diese Verbindung kommt auch, unter dem Namen Blende, als Mineral vor, und ist, neben den darin enthaltenen verschiedenen fremden Stoffen, schwefelgelb, braun oder schwarz. In verschlossenen Gefäßen schmilzt es bei einer sehr hohen Temperatur. Man findet die Blende gewöhnlich krystallisirt. Man erhält Schwefelzink auch durch Destillation von mit Schwefel gemengtem Zinkoxyd. Die Schwierigkeit, das Zink mit Schwefel zu verbinden, veranlaßte zu einer vormals angewandten und vielleicht nicht ganz unvortheilhaften Methode, Zink ohne Destillation im Großen zu reinigen. Dieses wurde so gemacht, daß man in einem Tiegel das Zink schmolz, und mit einem hölzernen Spaten ein Gemenge von Schwefel mit Fett darin einmengte, wodurch man Blei, Arsenik und Kupfer mit Schwefel verbinden wollte, ohne das Zink dabei anzugreifen. Auf dem nassem Wege erhält man Schwefelzink, wenn man durch eine gesättigte Auflösung von Zink in einer Säure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wobei sich ein Theil des Zinks niederschlägt, bis seine Auflösung in einem gewissen Grade sauer geworden ist. Der Zinkgehalt wird nur dann völlig niedergeschlagen, wenn die Auflösung mit einem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalze gemischt wird. Man bekommt einen weißen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuß des Fällungsmittels und in kautischem Kali unauflöslich ist, und welcher in concentrirter Chlorwasserstoffsäure mit Schwierigkeit aufgelöst wird. In luftfreien Gefäßen erhitzt, backt derselbe zusammen, giebt ein Wenig Wasser und wird blaßgelb. Schwefelzink besteht aus 66,72 Th. Zink und 33,28 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 49,9 Th. Schwefel auf.

Phosphorzink wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es gleicht dem Blei an Farbe und Glanz, ist etwas dehnbar und riecht nach Phosphor, wenn es gefeilt wird. Man hielt eine sublimirte, silberweiße, im Bruch glasige, metallisch-glänzende Masse für gephosphortes Zinkoxyd, die erhalten wird, wenn ein Gemenge von 6 Th. Zink-

6 Th. Phosphorsäure und 1 Th. Kohlenpulver in einer Retorte einer heftigen Hitze ausgesetzt wird. Da man es auch erhält, wenn 2 Th. Zink und 1 Th. Phosphor in einer beschlagenen gläsernen Retorte zusammen destillirt werden, so ist es wahrscheinlich, daß dieses Sublimat mit Phosphor völlig gesättigtes metallisches Zink ist. Bei dem zuletzt angeführten Verfahren erhält man zugleich ein rothes Sublimat, welches nicht näher untersucht worden ist.

Zu welchem Grade das Zink mit Kohle verbunden werden kann, ist unbekannt, aber das im Handel vorkommende Zink ist beinahe immer damit verunreinigt. Kohlenstoffzink mit mehr Kohle wird erhalten, wenn Cyanzink in Destillationsgefäßen erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches, auf glühende Kohlen geworfen, sich entzündet, mit Flamme brennt und Zinkoxyd zurückläßt. — Man behauptet, daß Zink in Wasserstoffgas aufgelöst werden könne; aber es ist wahrscheinlich, daß das, was man für Zink hielt, Arsenik gewesen ist, womit selbst das destillirte Zink verunreinigt sein kann.

#### Zinklegirungen.

Das Zink läßt sich mit Kalium und Natrium leicht zusammenschmelzen; die Verbindung gleicht, dem Ansehen und dem Verhalten nach, den Verbindungen dieser Metalle mit Antimon und mit Wismuth. Selen verbindet sich mit Zink eben so schwer wie Schwefel. Werden Selen und Zink in Destillationsgefäßen zusammen erhitzt, so breitet sich das Selen über die Oberfläche des Zinks aus, welches davon gleichsam amalgamirt wird; aber unter fortgesetzter Hitze destillirt das Selen ab, und läßt das Zink, mit einem citronengelben Ueberzuge bedeckt, zurück. Dieser Ueberzug ist Selenzink. Wird glühendes Zink von Selen in Dampfgestalt berührt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die inwendige Seite des Gefäßes überzieht sich mit einem citronengelben Pulver. Wird pulverförmiges Selenzink kalt mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das Zink auf, und das

Selen bleibt, in Form eines rothen Pulvers, zurück, welches von erwärmter Säure ebenfalls aufgelöst wird. Dieselben Umstände, welche der leichten Verbindung des Zinks mit Schwefel im Wege stehen, erschweren auch die Verbindung desselben mit Arsenik. Diese ist grau und spröde. Mit Antimon giebt es eine ähnliche Verbindung. Von den Verbindungen des Zinks mit den edlen Metallen habe ich bei diesen schon gesprochen. Mit Quecksilber verbindet es sich leicht zu einem Amalgam. 1 Th. Zink mit 2 Th. Quecksilber krystallisirt, wenn es langsam abgekühlt wird. Ein Amalgam von 1 Th. Zink, 1 Th. Zinn und 2 bis 3 Th. Quecksilber, wird zum Bestreichen des Reibezeugs an Elektrisirmaschinen angewandt. Kupfer und Zink geben das Messing. Man bereitet diese Metallmischung nicht immer durch unmittelbare Zusammenschmelzung beider Metalle, sondern gewöhnlich dadurch, daß Kupfer unter einem Gemenge von Kohle und Galmey erhitzt wird, wobei das Zink reducirt, in Gas verwandelt und von dem Kupfer absorbiert wird. Jetzt macht man indessen das meiste Messing auf die Art, daß Zink und Kupfer unmittelbar zusammenschmolzen werden, wobei jedoch mit Vorsicht verfahren werden muß, weil die Metalle sich im Augenblick ihrer Verbindung erhitzen, und mit einer Explosion umhergeschleudert werden, wenn beide Metalle die Schmelzhitze des Kupfers erreichen. Instrumentenmacher behaupten, daß das auf letztere Art bereitete Messing weniger dicht und für genauere Arbeit weniger passend sei. 2 bis 3 Th. Kupfer gegen 1 Th. Zink geben gewöhnliches Messing von einer hellgelben Farbe. In gewöhnlicher Temperatur kömmt es dem Kupfer an Geschmeidigkeit nahe; aber in der Glühhitze ist es spröde, und es schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur, als das Kupfer. Das eigenthümliche Gewicht der Metallmischung ist ungefähr  $\frac{1}{15}$  größer, als es nach der Berechnung ausfallen sollte. Wird die Oberfläche von Messing mit kaustischem Ammoniak gewaschen, so wird sie weiß, weil das Kupfer vom Alkali eher oxydirt und aufgelöst wird als das Zink, welches

zurückbleibt; und wäscht man sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so löst sich, umgekehrt, das Zink vor dem Kupfer auf und das Messing wird roth. Gleiche Theile Zink und Kupfer, oder 1 Th. des ersteren und 4 Th. des letzteren, geben eine tiefere gelbe Metallmischung, die dem Golde ähnlich ist, und deswegen Similor genannt wird. Dieselbe ist geschmeidig, selbst in der Glühhitze, und wird es noch mehr durch Zusatz von etwas Gufsstahl. Mehrere andere Mischungen von Zink und Kupfer kommen unter den Namen Tomback, Pinschbeck u. s. w. vor. Bei dieser Gelegenheit verdient eine in England gebräuchliche Methode, die Oberfläche des Kupfers in Messing zu verwandeln, und auf diese Weise eine Art von unächter Vergoldung hervorzubringen, bemerkt zu werden. Dieses geschieht auf die Art, daß 1 Th. Zink und 12 Th. Quecksilber mit Chlorwasserstoffsäure, rohem Weinstein und Wasser gekocht werden. In diese Flüssigkeit wird das Kupfer, dessen Oberfläche vorher mit Salpetersäure gereinigt worden ist, eingetaucht. Es läßt sich nicht so leicht erklären, durch welche Verwandtschaft das Kupfer hier in einer der gewöhnlichen entgegengesetzten Ordnung das Zink niederschlägt; dieselbe scheint jedoch die Folge eines elektrischen Processes zu sein, welcher durch die Anwesenheit des Quecksilbers in der Auflösung erregt wird. Eine Mischung von 16 Th. Kupfer, 1 Th. Zink und 7 Th. Platin, soll, nach Cooper, ein Messing geben, welches dem 16karätigen Gold so ähnlich ist, daß es mit Vortheil zu Verzierungen angewandt werden kann. Es ist sehr geschmeidig, kann zu feinen Blättern geschlagen und zu feinem Drahte gezogen werden, wenn es eisenfrei ist; aber  $\frac{1}{2000}$  Eisen benimmt demselben einen bedeutenden Theil seiner Geschmeidigkeit. In der Luft verändert es sich nicht und wird von gewöhnlichem Scheidewasser nicht angegriffen, wenn dieses nicht bis zum Kochen erhitzt wird. Bei seiner Bereitung wird zuerst Kupfer und Platin, unter einer Bedekung von Kohlenpulver und mit Borax als Flufs, zusammengeschmolzen. Hierauf werden sie aus dem Feuer ge-

nommen, und das Zink wird zugesetzt, wobei man die Masse umrührt. Zink vermehrt die Härte des Blei's und macht es geschickter, eine Politur anzunehmen. Sie können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, und ihre Geschmeidigkeit behalten, auch wenn die Menge des Zinks doppelt so groß als die des Blei's ist. Zink und Zinn geben eine weniger dehnbare, aber harte und klingende Metallmischung. Man sagt, daß das Zink in dem Pewter der Engländer enthalten sein soll. Zink und Wismoth hat man nicht zusammenschmelzen können.

Das Zink wird theils zur Bereitung von Messing, theils, in Form von gewalzten Blechen, zu demselben Zwecke wie Blei- oder Kupferbleche angewandt. Einige Versuche, die man in späteren Zeiten gemacht hat, es zu Kochgefäßen und anderen Küchengeräthen anzuwenden, sind nicht zum Vortheil des Zinks ausgefallen, weil das Metall von freier Säure sogleich angegriffen wird. Seine Anwendung bei wissenschaftlichen Untersuchungen, zum Hervorbringen elektrischer Erscheinungen, habe ich schon bei der Elektrizität erwähnt.

Als Heilmittel werden die Salze und das Oxyd des Zinks, sowohl äußerlich als innerlich, sehr häufig angewandt. Zinkpräparate sind, innerlich genommen, stärkende, zusammenziehende und antispasmodische Mittel von großer Wirksamkeit. Schwefelsaures Zinkoxyd ist bei Vergiftungen ein zuverlässiges und schnellwirkendes Brechmittel, und wird, nach Umständen, in Dosen von 15 bis 60 Gran gegeben. Äußerlich bedient man sich theils des Zinkoxyds, theils der Auflösungen von schwefelsaurem Zink, theils der Pflaster von Zinkoxyd mit Bleipflaster, als trocknender, stärkender und zusammenziehender Mittel.

#### 14. Nickel. (*Niccolum.*)

Dieses Metall kommt selten vor. Mit Arsenik verbunden und mit etwas Eisen, Kupfer und Kobalt gemengt, bildet es ein eigenes Fossil, das Kupfornickel. Man findet es auch zuweilen als Oxyd oder als arseniksaures



**Nickeloxyd.** In Schweden ist es bei Loos in Helsingland mit Schwefel und Arsenik verbunden, und bei der Kupfergrube Kuso, in der Nähe von Fahlun, vorgekommen, wo es, nach Gahn, den Bestandtheil eines dichten Schwefelkieses ausmachte. Außerdem findet sich das Nickel als ein höchst selten fehlender Bestandtheil im Meteoreisen.

Seine gewöhnlichste Verbindung mit dem Arsenik hat eine metallische Kupferfarbe, und da die deutschen Bergleute, die es zuerst fanden, daraus vergebens Kupfer darzustellen versuchten, so gaben sie demselben den Namen Kupfernichel. Der bekannte schwedische Mineraloge Cronstedt entdeckte im Jahre 1751, daß ein eigenes Metall darin enthalten sei, welches er Nickel nannte, und welche Entdeckung später durch Bergmans viele und sorgfältig ausgeführte Versuche bestätigt wurde.

Das Nickel wird nicht im Großen aus seinen Erzen ausgeschieden. Um es zu erhalten, muß man es daraus im Kleinen darstellen, und die darin enthaltenen fremden Metalle abscheiden, welches mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man hat hierzu eine Menge Vorschriften gegeben, von welchen der größere Theil sehr unvollkommene Resultate giebt. Die Reinigung des Nickels theilt sich in zwei Hauptabschnitte: *a*) in die Abscheidung des Arsens, und *b*) in die der basischen Metalle, unter denen sein beständiger Begleiter, das Kobalt, sehr hartnäckig mit demselben in Verbindung bleibt.

Man wählt zur Darstellung des Nickels entweder Kupfernichel, welcher besonders von Schneeberg in Sachsen erhalten wird, oder ein dort fallendes Hüttenproduct, welches Speiß genannt wird und im Handel vorkommt. Beide enthalten vorzüglich Arsenik und Nickel. Man reibt das Nickelerz zu Pulver, und röstet es erst allein und dann mit Kohlenpulver, bis, nach wiederholtem Herausnehmen und genauem Mengen mit Kohlenpulver, und nach erneuertem Rösten, keine Arsenikdämpfe aus der Masse mehr emporsteigen. Je vollständiger dieses geschieht, um so weniger Arsenik hat man nachher abzuscheiden. Dieses kann auf mehrererlei Art geschehen. Ich werde die

verschiedenen Methoden hier anführen, weil bei einer Gelegenheit die eine, und bei einer andern die andere besser paßt. *a)* Man löst das geröstete Gemenge in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und erhitzt die Masse beinahe bis zum Glühen. Das von dem gerösteten Erze zurückgehaltene Arsenik wird als Arseniksäure in der Auflösung zurückgehalten. Durch Verjagen der überschüssigen Säure werden die arseniksauren Metallsalze in Wasser unauflöslich, welches also arsenikfreies Chlornickel auflöst. Enthielt das Erz viel Eisen, so ist der unaufgelöste Theil arseniksaures Eisenoxyd, und der aufgelöste ist eisenhaltig. Enthielt es im Gegentheil wenig Eisen, so daß kein Eisen dem aufgelösten Salze folgt, so enthält das unaufgelöste auch Nickel, und davon um so mehr, je mehr Arsenik man bei dem Rösten zurückgelassen hat. *b)* Das geröstete Erz wird in einem Tiegel mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und bei einem gelinden Feuer erhitzt, welches nicht bis zum Glühen gehen darf, so daß der Ueberschuß der Schwefelsäure zum Abdampfen Gelegenheit findet. Das schwefelsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit schwefelsaurem Kali versetzt und zum Krystallisiren abgedampft. Das Salz, welches nach Prousts und Richters Versuchen keine Spuren von Arsenik enthält, ist ein Doppelsalz von Kali mit Nickeloxyd und Schwefelsäure. Thomson hat, um dem so langsamen Rösten zu entgehen, vorgeschlagen, das Nickelerz in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufzulösen, wobei ein Theil des Arsens, während der Abkühlung der Auflösung, in Form von arsenichter Säure anschießt. Man setzt schwefelsaures Kali zu und bringt das so eben erwähnte Doppelsalz hervor; aber man muß dieses Salz nicht als von den beigemischten, basischen Metalloxyden befreit ansehen, die mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze geben, welche an Form und Zusammensetzung von ganz gleicher Beschaffenheit mit dem Nickelsalze sind, von dessen Krystallen sie mechanisch eingemengte Theile ausmachen. *c)* Das geröstete Erz wird in Chlorwasserstoffsäure auf-

gelöst, worauf salpetersaures Eisenoxyd zugesetzt, und die Auflösung nachher mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt. Man erhält dabei erst einen weissen und dann einen rothbraunen Niederschlag. Das erste ist arseniksaures Eisenoxyd, und letzteres Eisenoxyd oder wenigstens basisches arseniksaures Eisenoxyd. Sollte, statt des rothen, ein grüner Niederschlag nach dem weissen erhalten werden, so schlägt sich arseniksaures Nickel nieder, und dann muß mehr von dem Eisensalze zugesetzt werden. Nachdem das meiste des Eisenoxys niedergeschlagen ist, wird die letzte Portion durch Kochen der Flüssigkeit als basisch salpetersaures Eisenoxyd abgeschieden. Diese Methode ist im Wesentlichen von Berthier vorgeschrieben. *d*) Das geröstete und stark durchglühete Erz wird in Salpetersäure aufgelöst, worauf die Auflösung mit Alkali neutralisirt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Es wird dann eine Auflösung von essigsauerm Bleioxyd, so lange sich etwas niederschlägt, zugetropft, wobei basisches arseniksaures Bleioxyd und arseniksaures Eisenoxyd zusammen gefällt werden, während das die Auflösung von freier Essigsäure, welche diese Salze nicht aufgelöst zu halten vermag, sauer wird. Aus der niedergeschlagenen Auflösung wird der Ueberschuß von Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden. Hierbei ist zu bemerken, daß das salpetersaure Bleioxyd statt des essigsauren nicht angewandt werden kann, weil der ganze Gehalt von Arseniksäure aus der durch freie Salpetersäure sauren Auflösung nicht niedergeschlagen wird. *e*) Man reibt das ungeröstete Erz zum groben Pulver, und legt es in einen kleinen Destillationsapparat, durch welchen ein Strom von Chlorgas langsam geleitet wird. Wenn das Pulver sehr gelinde erhitzt wird, so bilden sich Chlorarsenik und Chlorschwefel, wenn sich beide darin befanden. Diese destilliren über, während arsenikfreie Verbindungen von Chlor mit Nickel, Eisen, Kobalt u. a. in der Retorte zurückbleiben und in Wasser aufgelöst werden können. Diese letztere Methode ist bei den analyti-

schen Versuchen besonders zu wählen, wo viele Genauigkeit erfordert wird. *f*) Aber eine noch sicherere, weniger kostbare und leichter zu bewerkstelligende Methode hat Wöhler gefunden. Man vermischt das ungeröstete und fein gepulverte Erz mit 3 Mal so viel Pottasche und eben so viel Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel, anfangs nur gelinde, damit die Masse nicht übersteige, und zuletzt bis zum Rothglühen, so daß sie schmilzt. Die erkaltete Masse wird dann zerschlagen und in Wasser gebracht, welches die Hepar mit allem Arsenik auszieht und ein metallglänzendes, krystallinisches Pulver zurückläßt, welches vollkommen arsenikfreies Schwefelnickel ist. Nachdem die Flüssigkeit davon abgossen ist, wird es noch mehrere Male mit frischem, am besten mit heißem Wasser gewaschen, bis endlich das zuletzt abgossene Wasser nicht mehr hepatisch reagirt. Es ist dabei gar nicht nöthig, das Metallpulver auf ein Filtrum zu bringen, weil es sich wegen seiner Schwere sehr schnell absetzt und so in dem Gefäße selbst leicht ausgewaschen werden kann. Es ist zu bemerken, daß die Masse nicht zu stark erhitzt werden darf, weil sonst das Schwefelnickel zu blättrigen Klumpen zusammensintert, welche etwas von der arsenikhaltigen Hepar mechanisch eingeschlossen enthalten können, und dann schwieriger auszuwaschen sind. Das erhaltene Schwefelnickel löst man in Salpetersäure oder, was wohlfeiler ist, in Schwefelsäure auf, welcher man nach und nach kleine Portionen Scheidewasser zusetzt. — Diese Operation beruht auf Folgendem: Kalium, Nickel und Arsenik verwandeln sich in Schwefelmetalle; und die dabei entstehende Verbindung von Schwefel und Arsenik verhält sich zu den beiden anderen Schwefelmetallen wie eine Säure zu Basen, von welcher das Schwefelkalium, als die stärkste Base, alles Schwefelarsenik als ein in Wasser leicht auflösliches basisches Salz, arsenikgeschwefeltes Schwefelkalium, zurückbehält, und das Schwefelnickel, vollkommen aus der geschmolzenen Masse ausgefällt, zurückläßt.

Nach-

Nachdem man nun auf einem dieser Wege eine arsenikfreie Nickelauflösung erhalten hat, scheidet man daraus erst das Eisenoxyd durch Zusatz von reinem salpetersauren Kali und Kochen der Flüssigkeit ab. Ist viel Eisen da, so setzt man etwas kohlen-saures Kali zu der durch's Kochen sauer gewordenen Flüssigkeit und kocht sie noch einmal. Das basische salpetersaure Eisenoxyd wird abgeschieden und darauf das Kupfer durch einen durch die Flüssigkeit geleiteten Strom von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden. Es bleiben endlich nur Nickeloxyd und Kobaltoxyd zurück. Zur Abscheidung und Trennung dieser Oxyde hat man drei Methoden, die eine von Philips; die andere von Laugier, und die dritte von Berthier. *a*) Die erste von diesen, die besonders anwendbar ist, wenn man große Quantitäten Nickel von kleinen Quantitäten Kobalt scheiden soll, besteht darin, daß die Auflösung mit kaustischem Ammoniak gemischt wird, bis die anfangs niedergeschlagenen Metalloxyde sich wieder aufgelöst haben. Die blaue Auflösung wird mit Wasser verdünnt, welches lange genug gekocht hat, um von atmosphärischer Luft wohl befreit zu sein, und in ein Gefäß gegossen, welches zugepfropft werden kann, worauf kaustisches Kali zugesetzt wird, bis man eine bedeutende Quantität eines apfelgrünen Niederschlages erhalten und die Flüssigkeit ihre blaue Farbe verloren hat, wonach das Gefäß zugepfropft und die Flüssigkeit in Ruhe gelassen wird. Die klare Flüssigkeit ist jetzt, nach größerem oder geringerem Kobaltgehalt, heller oder dunkler roth. Das Klare wird abgegossen, die Masse auf's Filtrum genommen und mit kochendem Wasser gewaschen. Bei dieser Operation wird das Nickeloxyd aus seiner Auflösung in Ammoniak abgeschieden, aber das Kobaltoxyd bleibt zurück. Dieses hat jetzt eine große Neigung, in Superoxyd verwandelt zu werden, und schlägt sich dann als ein schwarzes Pulver nieder; deswegen muß man sich des luftfreien Wassers bedienen. Die Auflösung muß auch verdünnt werden, weil in diesem Zustande das Kobaltoxyd weniger leicht höher oxydirt wird. Zum Be-

weis, daß das niedergeschlagene Nickeloxyd kobaltfrei ist, dient, daß es, in verdünnte Säure gelegt, sich gänzlich auflöst, ohne ein dunkles Pulver zurückzulassen, welches dann Kobalt-superoxyd ist, von welchem die Auflösung in der Säure durch schnelles Filtriren befreit werden kann, wenn die Säure nicht gar zu sehr vorwaltet, in welchem Fall das Kobalt-superoxyd nach einer Weile verschwindet.

b) Langiers Methode, die am passendsten ist, wenn man viel Kobalt und nur wenig Nickel hat, werde ich beim Kobalt anführen. c) Berthiers Methode besteht darin, daß man Nickeloxyd und Kobaltoxyd zusammen mit kaustischem Kali fällt, dann auswäscht, und noch feucht mit Wasser anrührt, in welches man dann einen Strom Chlorgas leitet. Das Kobaltoxyd verwandelt sich in Superoxyd, es entsteht Chlornickel, welches sich auflöst, und zugleich chloresaurer Nickeloxyd, wenn die Menge des Kobaltoxyds unzureichend ist, allen Sauerstoff des Nickeloxyds aufzunehmen. War in dem Gemenge das Nickeloxyd vorherrschend, so ist das Kobalt-superoxyd frei von Nickel, war dagegen das Kobaltoxyd überwiegend, so enthält das Superoxyd nachher zugleich etwas Nickel-superoxyd. — Aus der Auflösung wird das kobaltfreie Nickeloxyd durch reines oder kohlen-saures Alkali gefällt. Will man es zur Darstellung von metallischem Nickel gebrauchen, so digerirt man es mit aufgelöster Oxalsäure, trocknet das erhaltene unauflösliche oxalsaurer Nickeloxyd, und glüht es in einem bedeckten Tiegel gelinde, wobei die Oxalsäure, unter Bildung von Kohlensäure, das Oxyd zu Metall reducirt, welches als eine schwammige Masse zurückbleibt. Um das Metall geschmolzen zu erhalten, wird es, mit metallfreiem Glaspulver bedeckt, in einem lutirten Tiegel vor dem Gebläse bei dem strengsten Feuer, das man hervorbringen kann, erhitzt, wobei das Glas zur Vereinigung des Metallpulvers als Fluß dient. Aber auch ohne daß ein brennbarer Körper zugegen ist, kann Nickel in einer höheren Temperatur reducirt werden. Richter entdeckte im Jahr 1804, daß es, so wie die edlen Metalle, seinen Sauerstoff bei einer

höheren Temperatur abgiebt und zum Metallkönig fließt. Dieses geschieht am besten, wenn das gereinigte Oxyd in einen bedeckten hessischen Tiegel gelegt und der stärksten Hitze des Porzellanofens ausgesetzt wird. Das erhaltene Metall ist jetzt rein, auch wenn das Oxyd eine Beimischung fremder Metalloxyde würde enthalten haben, die dann mit der Masse des Tiegels verschlackt werden, wenn es nicht zugleich Arsensäure enthielt, welche demselben einen Gehalt an Arsenik giebt.

Das Nickeloxyd kann durch Wasserstoffgas reducirt werden. Wenn diese Reduction bei einer Temperatur geschieht, die kaum zum anfangenden Glühen geht, so hat das reducirte Metall, nach dem Erkalten im Wasserstoffgase, die Eigenschaft, sich zu entzünden und zu Nickeloxyd zu verbrennen, so wie es in die Luft gebracht wird. Eine geringe Einmischung irgend einer, der eigentlichen Erden, die mit dem Nickeloxyd zugleich gefällt worden ist, bewirkt, daß auch das bei Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirte Nickel sich an der Luft entzündet. (Siehe unten die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas.)

Das geschmolzene Nickel hat, wenn es kobaltfrei ist, eine silberweiße Farbe, ist in der Luft unveränderlich und sowohl kalt als rothglühend vollkommen geschmeidig, so daß man es in dünne Bleche von  $\frac{1}{100}$  Zoll Dicke ausgewalzt und zu Drath von  $\frac{1}{10}$  Zoll an Durchmesser ausgezogen hat. Es ist beinahe so strengflüssig wie Mangan. Das eigenthümliche Gewicht des Metalls ist, nach Richter, 8,279, und das des ausgeschmiedeten 8,666. Tupputi fand das eigenthümliche Gewicht des mit Kohlenpulver reducirten Metalls = 8,38, und nach dem Ausschmieden = 8,82. Es ist magnetisch, beinahe so stark wie Eisen, und behält angenommenen Magnetismus, so daß es zu Compassen angewandt werden kann.

Bei einer sehr hohen Temperatur läßt sich das Nickel in Sauerstoffgas entzünden, z. B. wenn man es auf eine Kohle legt, diese anzündet und Sauerstoffgas darauf leitet. Ich habe auch gesehen, daß ein Nickeldrath, an dessen

Ende eine glühende Kohle befestigt war, sich in einem Strom von Sauerstoffgas entzündete und einige Augenblicke brannte. Er sprühte Funken wie Eisen, aber weit schwächer, und Gehlen hat Nickeldrath mit Eisendrath in Sauerstoffgas zusammen verbrannt. Das Nickel wird zwar in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure, mit Entwicklung von Wasserstoffgas, aufgelöst, aber diese Auflösung geschieht langsam. Salpetersäure löst es auf und versetzt es in den Zustand von Oxyd, und Königswasser bringt es nicht zu einer höheren Oxydationsstufe. Die Auflösungen des Nickels sind grün.

#### Nickeloxyde.

Es ist noch nicht bestimmt ausgemacht, wie viele Oxydationsstufen das Nickel hat. Man kennt mit Genauigkeit nur ein Oxyd und zwei Superoxyde. Nach Bucholz's Versuchen scheint es wahrscheinlich zu sein, daß es ein Oxydul hat, und nach denen von Tupputi, daß es auch ein Suboxyd giebt. Ich werde hier die Gründe dieser Vermuthungen anführen; fernere Versuche mögen entscheiden, in wie weit sie richtig sind oder nicht.

a) Das Suboxyd wird erhalten, wenn Nickelpähne, auf einem Scherben von Thon ausgebreitet, einer Hitze von 20 bis 24 Pyrometergraden ausgesetzt werden. Sie werden dabei in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt und nehmen ungefähr 5 Procent an Gewicht zu. Dieses dunkle Pulver wird vom Magnet gezogen und mit Entwicklung von Stickstoffoxydgas in Salpetersäure aufgelöst. Die damit angestellten Versuche lassen es unentschieden, ob es nicht ein Gemenge von Metall mit Oxyd und Superoxyd sei.

b) Das Oxydul wird, nach Bucholz, gebildet, wenn Chlornickel in Destillationsgefäßen bis zum Sublimiren erhitzt wird. Es entwickelt sich dabei Chlor, und es sublimirt sich ein goldgelbes, glänzendes Salz. Dieses Salz soll Nickelchlorür sein. Mit kaustischem Kali übergossen, wird es zersetzt, und es scheidet sich ein erbsengelbes Oxydul ab, welches weder in kaustischem, noch in



kohlensaurem Ammoniak aufgelöst wird, so lange es nicht Gelegenheit findet, auf Kosten der Luft zum Oxyd oxydirt zu werden. Es soll auch, nach Buchholz späteren Untersuchungen, dann gebildet werden, wenn das Oxyd mit kaustischem Ammoniak lange gekocht wird, dessen Wasserstoff dasselbe zum Oxydul desoxydirt.

c) Das Oxyd erhält man, wenn das Metall in concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure aufgelöst, und das Oxyd mit Alkali niedergeschlagen wird; oder wenn Nickel in der Glühhitze durch Salpeter oxydirt, oder wenn salpetersaures Nickel durch Glühen zersetzt wird. Es hat eine dunkle, aschgraue Farbe, ist nicht magnetisch, wird leicht von Säuren aufgelöst, aber ist in kaustischem Kali und Natron unauflöslich. Das Nickeloxyd verbindet sich leicht mit Wasser zu einem Hydrat, wenn es mit kaustischem Alkali gefällt wird, welches man im Ueberschuß aussetzt, worauf das niedergeschlagene Hydrat mit kochendem Wasser wohl gewaschen werden muß, um von anhängendem Alkali befreit zu werden. Das Oxyd und das Wasser enthalten darin eine gleiche Quantität Sauerstoff. Nach Tupputti's Versuchen soll es als ein hellgrünes, krystallinisches Pulver erhalten werden, wenn kohlensaures Nickeloxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung durch Einkochen zersetzt wird. Das Nickeloxyd hat eine große Neigung, sich mit Salzbasen zu verbinden. Von kaustischem Ammoniak wird es mit einer schönen himmelblauen Farbe aufgelöst, und wird aus dieser Auflösung von kaustischem Kali, Baryt- oder Strontian-Wasser niedergeschlagen. Wenn eine Auflösung in einer Säure, die zugleich ein anderes Metalloxyd oder eine Erde enthält, mit überschüssigem kaustischen Ammoniak versetzt wird, so läßt das Ammoniak immer eine Portion Nickeloxyd unauflöst, welche durch Verbindung mit dem anderen Oxyd, oder mit der Erde, in Ammoniak unauflöslich geworden ist, wodurch also das Ammoniak ein sehr unzuverlässiges Mittel ist, das Nickeloxyd von anderen in Ammoniak nicht auflöselichen Körpern zu scheiden. Alle

## Schwefelnickel.

Mit dem Schwefel verbindet sich das Nickel leicht mit Feuererscheinung. Die Verbindung besitzt metallischen Glanz, eine graugelbe Farbe, wird vom Magnet gezogen, und sowohl von Salpetersäure als von Königswasser aufgelöst. Bei dem Glühen wird sie zersetzt, wobei sie eine schöne Efflorescenz von grüner Farbe bildet. Schwefelnickel wird auch erhalten, wenn das Oxyd mit Schwefel zusammengesmolzen oder wenn schwefelsaures Nickeloxyd mit Kohlenpulver reducirt wird, wodurch es jedoch, nach Berthiers Versuchen, ein Wenig von seinem Schwefel verliert. Schwefel-Alkalimetalle lösen das Nickel im Schmelzen auf. Bei Behandlung der Salzmasse mit Wasser scheidet sich Schwefelnickel in krystallinischen Flittern aus. Schwefelnickel kommt, in haarförmigen feinen Nadeln krystallisirt, im Mineralreich vor, und hat deshalb den Namen Haarkies erhalten. Auf dem nassem Wege erhält man Schwefelnickel, wenn eine Auflösung eines neutralen Nickelsalzes einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wodurch das Nickel ausgefällt wird, bis die Auflösung einen gewissen Ueberschuss von Säure bekommt. Daher muß, wenn man mit Schwefelwasserstoffgas andere Metalle aus Nickelaufösungen abscheiden will, ein Ueberschuss von Säure zugesetzt werden, um die Fällung des Nickels zu verbindern. Das auf diese Art erhaltene Schwefelnickel ist dunkelgelbbraun, beinahe schwarz von Farbe. In einem Ueberschuss eines wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalzes wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst, und wenn die Auflösung viel Nickel enthält, ist sie schwarz und undurchsichtig. Man hat sich viel Mühe gegeben, mit Schwefelwasserstoffgas Nickel von Arsenik abzuscheiden, welches jedoch nicht gut gelingt, denn bei der Auflösung des Nickelerzes in Salpetersäure wird ein Theil des Arseniks in Säure verwandelt, die nur unvollständig von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Eben so hat man vorgeschlagen, eine Auflösung von Nickel, die Arseniksäure enthält, mit was-

serstoffgeschwefeltem Schwefelammonium niederzuschlagen, welches das Nickel, aber nicht die Arsensäure niederschlägt; aber nicht bloß das Nickel wird von dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel aufgelöst, sondern es bildet sich auch bei der Fällung selbst eine Verbindung von Schwefelarsenik und Schwefelnickel, d. h. ein arsenikgeschwefeltes Schwefelnickel, und daher ist der Niederschlag nicht frei von Arsenik. Das auf dem nassen Wege gebildete Schwefelnickel wird mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; aber die arsenikgeschwefelte Verbindung ist darin unauflöslich. — Schwefelnickel besteht aus 64,77 Th. Metall und 35,23 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 54,13 Th. Schwefel auf.

Arfvedson hat eine andere Schwefelungsstufe des Nickels entdeckt, die man erhält, wenn man über glühendes, schwefelsaures Nickeloxyd Wasserstoffgas streichen läßt. Im Anfange der Operation bekommt man schweflichtsaures Gas und Wasser, und das Salz verwandelt sich in eine blasigelbe, metallische Masse, die bei einer erhöhten Temperatur leicht in Glasgefäßen geschmolzen werden kann. Diese Verbindung unterscheidet sich von der vorigen dadurch, daß sie lichter von Farbe und leichtflüssiger ist. Das Nickel ist darin mit halb so viel Schwefel als in dem vorigen verbunden, das heißt, 100 Th. Metall nehmen darin 27,07 Th. Schwefel auf.

Phosphor verbindet sich leicht mit Nickel zu einer weißen, ziemlich leicht schmelzbaren und im Bruche faserigen Masse. Bei dem Glühen in offener Luft wird sie zersetzt. Mit Kohle verbindet sich das Nickel, wenn beide zusammengeschmolzen werden. Bei der Auflösung des Nickelmetalls in Chlorwasserstoffsäure bleibt Nickelgraphit zurück, welches dem Ansehen nach dem gewöhnlichen Eisengraphit gleicht.

#### Nickellegirungen.

Das Nickel verbindet sich leicht mit dem Arsenik und hält es sehr fest, selbst in der größten Hitze. Die

bekannt unter dem Namen Glanzkobalt; ferner mit Arsenik und Eisen, im sogenannten Speißkobalt; bisweilen findet es sich auch als Oxyd und als arseniksaures, höchst selten aber als schwefelsaures Kobaltoxyd. Das am meisten gesuchte Kobalterz ist der bei Tunaberg in Södermanland vorkommende Glanzkobalt. Kobalt ist auch ein selten fehlender Bestandtheil der Meteorsteine.

Die Erze dieses Metalls sind schon früh benutzt worden, um dem Glase eine blaue Farbe zu geben. Ein Glasarbeiter, Namens Schurer, soll es im Jahr 1540 zuerst dazu angewandt haben. Das Metall selbst wurde im Jahr 1733 von einem schwedischen Chemiker, Namens Brandt, entdeckt. Den Namen Kobalt hat es von Kobolt, Cobolus, erhalten, womit die abergläubischen Arbeiter des Mittelalters einen bösen Berggeist bezeichneten, und es scheint, daß sie diesen Erzen deswegen einen solchen Namen gaben, weil, wenn sie in den Gruben vorkamen, die Arbeiter durch das versprechende Aeußere dieser Erze getäuscht wurden. In späteren Zeiten, da sie zum Färben von Glas und Porzellan in Menge verbraucht wurden, sind die Kobaltgruben mit großem Gewinn betrieben worden.

Da dieses Metall selbst in metallischer Form nicht angewandt wird, so geschieht seine Reduction auch niemals im Großen, sondern es wird zu den Versuchen der Chemiker von ihnen selbst bereitet, und es ist eine sehr schwere Sache, ein völlig reines Kobaltmetall zu erhalten. Im Ganzen folgt man bei der Darstellung des Kobalts ganz denselben Prozessen, welche für das Nickel vorgeschrieben sind. Sowohl das Arsenik, als auch andere fremde Metalle, werden nach den bei dem ebengenannten Metall gegebenen Vorschriften abgeschieden, bis das Kobalt und das Nickel allein zurückbleiben. Sie begleiten einander so ohne Ausnahme, daß meines Wissens keins derselben gefunden worden ist, welches nicht eine Spur vom andern enthalten hatte.

Um das Kobalt von Nickel zu befreien, bedient man sich am liebsten einer von Laugier erfundenen Reini-

gungsmethode. Die Oxyde werden mit kohlensaurem Kali oder Natron gefällt, mit Wasser wohl gewaschen und zu ihrer vollen Sättigung mit Oxalsäure übergossen. Ueberschüssige Säure löst keins davon auf. Die Flüssigkeit wird abgossen, und die oxalsauren Salze werden in kaustischem Ammoniak aufgelöst, worauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und in einem Abdampfungsgefäße sich selbst überlassen wird. Das Ammoniak verfliegt dann und das Nickelsalz wird als ein grünes Pulver niedergeschlagen, während das Kobaltsalz in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt. Man gießt die klare Auflösung in ein anderes Gefäß ab, wo sie noch 24 Stunden gelassen wird, und wenn sich kein Nickelsalz mehr abgesetzt hat, dampft man es zur Trockne ab. Sie ist jetzt nickelfrei, aber das niedergeschlagene Nickelsalz ist nicht von Kobalt befreit und kann nach schon gegebenen Vorschriften gereinigt werden. — Hat man sich hingegen der Methode von Philips bedient, um Nickel von Kobalt abzuscheiden (S. 321.), so erhält man, nach Ausfällung des Nickels mit kaustischem Kali, das Kobalt in der ammoniakalischen Flüssigkeit aufgelöst. Die Flüssigkeit wird abgedampft, wobei sich das Kobaltoxyd höher oxydirt und als ein braunes Pulver niederfällt.

Das Kobaltoxyd wird nicht, so wie das Nickeloxyd, in einer höheren Temperatur ohne Zusatz reducirt, und um bei der Reduction einen Ueberschuß von Kohlenstoff zu vermeiden, bedient man sich am liebsten des oxalsauren Kobalts, welches bei einer höheren Temperatur in kohlensaures Gas und Kobaltmetall zersetzt wird, bedeckt dieses dann mit metallfreiem Glaspulver und schmilzt es in einem verkitteten Tiegel, so wie ich es bei der Reduction des Nickels erwähnt habe. Das Kobaltoxyd kann auch durch Wasserstoffgas reducirt werden, wobei das reducirte Metall eben so pyrophorisch wird wie das Nickel, besonders wenn es z. B. Thonerde enthält.

Man hat die Eigenschaften des Kobalts in dem Zustande von Reinheit, in welchem man es durch die vorhergehende Operationsmethode erhält, noch nicht unter-

sucht. Das nach den älteren Darstellungsmethoden durch Reduction mit Oel oder Kohlenpulver erhaltene und wiewohl nicht nickelfreie Kobalt, hat eine graue Farbe und einem Stich in's Rothe, ist spröde, aber soll in der Rothglühhitze ein Wenig geschmeidig sein; ist ziemlich stark flüchtig, fordert zum Schmelzen  $130^{\circ}$  nach Wedgwoods Pyrometer, und schießt bei dem Abkühlen in unregelmäßige Prismen an, welche sich zeigen, wenn man, nachdem das Metall erstarrt ist, das in der Mitte zurückbleibende ausgießt. Es ist bei keiner bekannten Temperatur flüchtig. Sein eigenthümliches Gewicht wird verschiedentlich angegeben: von Bergman und von französischen Chemikern zu 7,7, von Tassaert zu 8,538, und von Lampadius zu 8,7. Auch in seinem eisenfreien Zustande wird es vom Magnet angezogen; verliert aber diese Eigenschaft durch einen sehr geringen Gehalt von Arsenik. Durch Streichen mit einem Magnet kann es eine schwache magnetische Kraft annehmen und behalten.

Das Kobalt wird weder von Luft noch von Wasser angegriffen, aber bei dem Rothglühen oxydirt es sich langsam, und bei einer sehr hohen Temperatur entzündet es sich und brennt mit einer rothen Flamme. Von verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nur langsam und erst mit Hülfe der Wärme unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst. Die Auflösungen sind tief und schön roth.

#### Kobaltoxyde.

Das Kobalt scheint drei Oxydationsstufen zu haben, Oxyd, Superoxyd und eine Säure. a) Das Oxyd wird erhalten, sowohl wenn das Kobalt in offener Luft streng geglüht, als auch wenn es in Salpetersäure oder kochender Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Das durch Glühen des kohlen-sauren Salzes erhaltene Oxyd ist aschgrau, und das durch Verbrennen des Metalls bereitete blau oder blaugrau. Durch kaustisches Kali aus seiner Auflösung in Säuren niedergeschlagen, ist es von schöner blauer Farbe, und wenn der Niederschlag eine Weile gekocht wird, so

es nach und nach violett und bisweilen schmutzig-  
 Nach Prousts Untersuchung ist dieser schmutzig-  
 Niederschlag das Hydrat des Oxyds, giebt, wenn  
 einer Retorte geglüht wird, Wasser, und läßt das  
 mit seiner aschgrauen Farbe zurück. Läßt man das  
 kaustischem Alkali niedergeschlagene Oxyd in freier  
 stehen, so färbt es sich allmählich schmutzigrün, und  
 hält bei dem Trocknen diese Farbe, wenn es vor dem  
 Trocknen nicht erhitzt wird. Das blaue Oxyd ist dieser  
 Veränderung schneller unterworfen, als das Hydrat, wel-  
 ches durch schnelles Trocknen meistens unverändert erhal-  
 ten werden kann, und welches nach dem Trocknen voll-  
 kommen unverändert bleibt. Dasselbe grüne Oxyd wird  
 erhalten, wenn man in kaltem, lufthaltigem Wasser, wozu  
 ein Wenig kaustisches Kali gemischt hat, eine Auflö-  
 sung von Kobalt gießt; aber es entsteht nicht, wenn das  
 Wasser vorher durch Kochen von Luft befreit war; es  
 bildet sich dann nur blaues Oxyd aus. Proust hat ge-  
 sagt, daß es eine Verbindung von Oxyd mit Superoxyd  
 ist, weil es, mit Essig behandelt, mit einem Rückstande  
 von Superoxyd aufgelöst wird.

Das Kobaltoxyd wird im Schmelzen von den Glas-  
 massen aufgelöst, welchen es eine im Tageslicht blaue  
 und im Kerzenlicht violette Farbe mittheilt, die, wenn  
 man das Kobaltoxyd sehr verdünnt, röthlich wird, und  
 ist zur Färbung des Glases eine so geringe Quantität  
 nöthig, daß gewiß kein färbender Stoff so viel Intensität  
 wie dieser besitzt. Bei einem zu großem Zusatz erscheint  
 das Glas schwarz. Schmilzt man Borax mit Kobaltoxyd  
 zusammen und löst darauf die Glasmasse in einem ver-  
 schlossenen Gefäße in Wasser auf, so bleibt das Oxyd  
 als eine blaue, voluminöse Masse zurück. Erhitzt man  
 das Oxyd mit Boraxglas auf einem Porzellanscherben, so  
 wird es stärker oxydirt, und man erhält eine schwarze  
 Masse, die mit Manganoxyd gemischt in der Emailmale-  
 ri als schwarze Farbe benutzt wird. Bei verstärktem  
 Erhitzen wird es wieder zu blauem Glase reducirt.  
 Es wird durch die Alkalien und vielleicht auch mit den Erden ver-

bindet sich das Kobaltoxyd. In kaustischem Kali wird es im Schmelzen mit blauer Farbe aufgelöst; die Anflösung wird sowohl von Wasser, als auch in freier Luft zersetzt; im ersten Fall wird Oxyd und in letzterem Superoxyd abgeschieden. Sowohl in kaustischem als auch in kohlen-saurem Ammoniak wird das Kobaltoxyd mit rother Farbe aufgelöst, und wird von kaustischem Kali daraus nicht niedergeschlagen. Es ist wahrscheinlich, daß das Kobalt-oxyd, so wie das Nickeloxyd, auch zu anderen Salzbasen Verwandtschaft hat, und daß das Ammoniak es nicht aus diesen Verbindungen vollkommen aufzunehmen vermag. Von diesen sind besonders die Verbindungen des Kobalt-oxyds mit Talkerde, Thonerde und Zinkoxyd merkwür-dig. Wenn Talkerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd über-gossen, getrocknet und geglüht wird, so erhält es eine schwache rosenrothe Farbe, die jedoch so ausgezeichnet ist, daß man bei Löthrohrproben die Anwesenheit der Talkerde in Mineralien erkennt, die nicht Metalloxyde oder Thonerde enthalten, wenn das Mineral mit Wasser zum Pulver gerieben und ein Tropfen der Mischung auf die Kohle geträpelt und eingetrocknet wird, wonach man ein Wenig salpetersaures Kobaltoxyd zusetzt, ein-trocknet und auf's Neue stark glüht. Die Masse wird dann nach dem Abkühlen mehr oder weniger, aber immer schwach roth, je nachdem sie mehr oder weniger Talk-erde enthielt. Läßt sie sich schmelzen, so wird die rothe Farbe noch stärker. Die Verbindung des Kobaltoxyds mit Thonerde wird erhalten, wenn ein eisenfreies Thonerde-salz, z. B. römischer Alaun, mit völlig reiner Kobaltauf-lösung gemischt und mit Alkali niedergeschlagen wird, wonach man den Niederschlag gut aussüßt, trocknet und stark glüht. Man erhält dann ein schönes blaues Pulver, welches an Reinheit der Farbe mit Ultramarin verglichen werden kann, und welches durch verschiedene Zusätze von Kobalt von einer höheren oder tieferen Farbe erhal-ten werden kann. Aber zur Vollkommenheit der Farbe ist eine völlige Abwesenheit von Eisen und Nickel nöthig. Man kann es auch erhalten, wenn schon niedergeschlagene Thon-



Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, eingetrocknet und geglüht wird. Es kann auf eben angeführte Art zum Erkennen der Thonerde vor dem Löthrohr und zur Entdeckung der Anwesenheit dieser Erde in Mineralien, die keine Metalloxyde enthalten, angewandt werden. Die gebrannte Masse wird davon blau, man muß sich aber hüten, daß sie nicht schmilzt, denn das Geschmolzene wird blau, wenn auch keine Thonerde darin enthalten sein sollte. Diese blaue Farbe, so wie die Anwendung des Kobaltoxyds als Reagens vor dem Löthrohr, wurde von Gahn entdeckt. Die Farbe kann bei Tageslicht als Ultramarin angewandt werden, aber bei Feuerlicht hat sie, wie alles Kobaltblau, eine violette Farbe. Die Verbindung mit Zinkoxyd bekommt man auf gleiche Art, wie die mit Thonerde, wenn man statt des Thonerdesalzes ein eisenfreies Zinksalz wählt. Die geglühete Verbindung ist grün. Sie hat den Namen Rinmans grüne Farbe erhalten, nach Rinmann, welcher sie entdeckte; aber die Schönheit der Farbe entspricht nicht ihrer Kostbarkeit, sie ist also nie in Gebrauch gekommen. Die Zusammensetzung des Kobaltoxyds kommt, nach Rothoffs Analyse, derjenigen des Nickeloxvds so nahe, daß man sie wohl als von ganz gleicher Zusammensetzung halten könnte. 100 Th. Kobalt nehmen 27,097 Th. Sauerstoff auf. Das Oxyd besteht aus 78,62 Th. Metall und 21,32 Th. Sauerstoff.

b) Das Superoxyd erhält man, wenn das frischgefällte Oxyd bei einer erhöhten Temperatur dem Zutritt der Luft ausgesetzt, oder wenn es mit einer Auflösung von chlorichtsaurer Kalk geschüttelt wird. Es nimmt dabei eine braune und endlich eine schwarze Farbe an. Gepulvert zeigt es eine Umbrafarbe. Es kommt bisweilen als Mineral vor. Bei dunkeltem Rothglühen wird es mit Entwicklung von Sauerstoffgas zersetzt und giebt Oxyd. In anderen Säuren als Chlorwasserstoffsäure wird es nicht aufgelöst, und diese Säure reducirt es, unter Entwicklung von Chlor, zu Oxyd. Dieses Superoxyd wird auch erhalten, wenn man salpetersaures Kobaltoxyd bis zur

Zersetzung der Säure erhitzt, wobei das Superoxyd nach und nach gebildet wird. Digerirt man es mit kaustischem Ammoniak, so wird es aufgelöst, wobei ein Theil des Ammoniaks zersetzt und Stickstoffgas entwickelt wird. Nach Rothoffs Analyse enthält das Superoxyd 29,03 Th. Sauerstoff oder 100 Th. Metall nehmen darin 40,68 Th. Sauerstoff, d. i.  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel Sauerstoff als im Oxyd, auf

c) Kobaltsäure. Wenn ein Kobaltsalz in verschlossenen Gefäßen mit kaustischem Ammoniak übergossen wird, so löset sich ein Theil des Oxyds in Ammoniak auf, und ein anderer Theil verbleibt als ein blaues Pulver zurückgelassen. Die Auflösung enthält ein Doppelsalz des Oxyds. Kommt aber die Luft hinzu, so löset sich das Oxyd nach und nach auf, indem es sich höher oxydirt, und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an. Bedient man sich dazu des salpetersauren Kobaltoxyds, so kann man ein krystallisirtes ammoniakalisches Salz bekommen, welches eine Verbindung von salpetersaurem mit kobaltsaurem Ammoniak zu sein scheint. Bis jetzt ist die Kobaltsäure nicht weiter bekannt; wir verdanken L. Gmelins Beobachtungen das Wenige, was wir davon wissen, obwohl schon im Jahre 1797 Brugnatelli fälschlich glaubte, diese Säure entdeckt zu haben, und Fiedler im Jahre 1801 bestimmt die eben erwähnte Verbindung mit Salpetersäure und Ammoniak als Kobaltsäure enthaltend angab. Auch Pfaff hatte zu beweisen versucht, daß das Kobaltoxyd in der ammoniakalischen Auflösung sich höher oxydire. L. Gmelin vermuthet, daß die Kobaltsäure doppelt so viel Sauerstoff auf eine gegebene Menge Kobalt enthalte.

#### Schwefelkobalt.

Kobalt verbindet sich leicht mit Schwefel, wenn Schwefel auf das glühende Metall gestreut wird. a) Erstes Schwefelkobalt. Die Verbindung geschieht mit den Erscheinungen des Verbrennens, und das neugebildete Schwefelkobalt schmilzt bei der dabei entwickelten Hitze. Es ist graugelb von Farbe, metallischglänzend und krystallinisch. Man erhält diese Verbindung auch, wenn

Kobaltoxyd mit Schwefel oder mit Schwefel und Alkali geglüht wird. Im letzteren Falle hat es ein graphitähnliches Ansehen. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelkobalt, wenn ein neutrales Kobaltsalz durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, wobei die Fällung fortfährt, bis das Salz einen gewissen Ueberschuß von Säure erhält. Wenn man daher freie Säure zusetzt, wird nichts vom Kobalt niedergeschlagen, und man scheidet es auf diese Art von Metallen ab. Die von Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen niedergeschlagen werden. Aus essigsauerm Kobalt wird die größte Theil des Metallgehalts niedergeschlagen, wenn die Auflösung verdünnt ist. Man erhält es auch, wenn Kobaltsalze mit einem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalze vermischt werden, wobei ein schwarzer Niederschlag sich bildet, welcher im Fällungsmittel nicht aufgelöst wird. Durch Digestion mit Kalihydrat giebt das erste Schwefelkobalt eine braune Auflösung. Dieses Schwefelkobalt besteht aus 64,64 Th. Kobalt und 35,36 Th. Schwefel, oder 100 Th. Kobalt nehmen 54,5 Th. Schwefel auf. Arfvedson hat gefunden, daß, wenn Wasserstoffgas über glühendes schwefelsaures Kobaltoxyd geleitet wird, dieses Salz sich zersetzt; es entstehen schweflichtsaures Gas und Wasser, und die gegläuhete Masse hinterläßt eine Verbindung von Kobaltoxyd und Schwefelkobalt, auf welche das Wasserstoffgas nicht weiter einwirkt. Das Kobalt ist in diesem Oxysulphuretum zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Säuren lösen das Kobaltoxyd daraus mit Hinterlassung des Schwefelkobalts auf, welches nur von starker Chlorwasserstoffsäure und zwar langsam angegriffen wird. b) Zweites Schwefelkobalt. Als über dieses Oxysulphuretum Schwefelwasserstoff geleitet wurde, entstand eine höhere Schwefelungsstufe des Kobalts, welche nicht ganz  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel Schwefel als die gewöhnliche enthielt, und die Arfvedson nicht weiter untersucht hat. Wenn Kobaltsuperoxyd in Schwefelwasserstoffgas gelinde erhitzt wird, welches nicht zum Glühen gehen darf, so wird es ebenfalls erhalten. Es ist

dunkelgrau von Farbe. Dieses Schwefelkobalt kommt im Mineralreich vor. c) Drittes Schwefelkobalt. Kobalt verbindet sich, nach Setterbergs Versuchen, mit noch mehr Schwefel, wenn kohlenensaures Kobaltoxyd mit  $1\frac{1}{2}$  Mal seines Gewichts Schwefel genau vermischt und in einer Glasretorte langsam erhitzt wird, wobei sich kohlenensaures und schweflichtsaures Gas und Wasser entwickeln. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als noch Schwefel abdestillirt, aber mit der Vorsicht, daß die Hitze nie bis zum Glühen geht, wodurch die Verbindung zersetzt wird. Dieses so erhaltene Schwefelkobalt ist ein schwarzes, völlig glanzloses Pulver. Von Säuren wird es nicht angegriffen, mit Ausnahme der Salpetersäure und des Königswassers; auch wird es nicht von kaustischen Alkalien aufgelöst. Wenn Chlorwasserstoffsäure oder Kalilauge etwas daraus ausziehen, so rührt dies von einer Einmischung der ersten Schwefelungsstufe her. Wird das zweite Schwefelkobalt mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird ein Theil davon mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst und es bleibt das dritte zurück. Wird es, so frisch gebildet, wohl mit Wasser ausgewaschen, und dann getrocknet, so wird es, wie das Schwefelplatin, während des Trocknens sauer, indem es sich theilweise in Schwefelsäure und schwefelsaures Kobaltoxyd verwandelt. Es besteht, nach Setterbergs Analyse, aus 47,847 Th. Kobalt und 52,153 Th. Schwefel, oder 100 Th. Kobalt nehmen darin 109 Th. Schwefel auf, d. h. doppelt so viel als in dem ersten.

Phosphorkobalt wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es ist leichtflüssig, blauweiß, spröde und läuft in der Luft an. Es soll  $\frac{1}{11}$  Phosphor enthalten.

#### Kobaltlegirungen.

Selen verbindet sich mit Kobalt unter Feuererscheinung und schmilzt zu einer dunkelgrauen, metallischglänzenden, im Bruch blätterigen Masse. Mit Arsenik verbindet sich das Kobalt leicht. Diese Verbindung kommt als Mineral vor und macht einen Theil des gewöhnlichen

**Kobalterzes aus.** Bei der Destillation in verschlossenen Gefäßen wird es zersetzt, wobei sich ein Theil des Arseniks sublimirt und ein weniger arsenikhaltiges Kobalt zurückbleibt. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur zur weissen, spröden, gar nicht magnetischen Masse. Das unter dem Namen Glanzkobalt vorkommende Kobalterz, ist eine Verbindung von Kobalt mit Schwefel und Arsenik in einem solchen Verhältnisse, daß ein jedes der letzteren für sich, wenn sie in Säuren verwandelt werden, mit dem Oxyd des ganzen Kobaltgehalts ein neutrales Salz bilden würden. Mit Antimon giebt Kobalt eine spröde Legirung. Die Verbindungen des Kobalts mit den edlen Metallen habe ich schon erwähnt. Mit Quecksilber kann es nicht unmittelbar verbunden werden, und man kennt kein Kobaltamalgam. Mit Zink verbindet es sich sehr schwer; einige Chemiker behaupten, daß sie sich nicht verbinden können. Mit Zinn giebt es eine blauweisse, etwas geschmeidige Mischung. Mit Wismuth hat man es nicht verbinden können. Auch mit Blei verbindet es sich schwer, und beide Metalle liegen nach dem Zusammenschmelzen abgedondert in zwei verschiedenen Lagen, welche jedoch eine kleine Beimischung von einander haben. Gmelin giebt an, daß er sie in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen habe, dadurch, daß er Scheiben von Blei in einen Tiegel legte, diese mit Kobalt und dann mit Kohlen bestreute. Die Mischungen besitzen die Charaktere des vorwaltenden Metalls, obgleich sie immer wenig geschmeidig und härter als Blei sind.

Die einzige Anwendung des Kobalts besteht in der vorher erwähnten Färbung von Glas und Emaille, und zur Bereitung der blauen Farbe. Das Kobalt kommt im Handel vor, theils als rohes Erz, in Umschläge von Papier eingepackt, die mit dem Siegel der Kobaltgrube versehen sind, um Verfälschung vorzubeugen; theils als *Chaux métallique*, wovon ich schon gesprochen habe; theils als geröstetes Erz, welches, mit doppeltem Gewicht Quarzpulver gemengt und mit Wasser angefeuchtet in Tonnen eingestampft, sehr hart wird, und dann den Namen Zaf-

fer bekommt; theils als ein zerstoßenes blaues Glas von verschiedener Tiefe der Farbe und Feinheit des Pulvers, welches man Schmalte nennt. Je feiner es gepulvert ist, je reicher an Kobalt muß es sein, um seine blaue Farbe zu behalten. Es wird nach Nummern sortirt, und man pflegt dem feinsten den Namen Eschel zu geben. Man bedient sich der Schmalte, um der Stärke eine blaue Farbe zu geben und um auf Papier die gelbe Nuance wegzunehmen; das Papier bekommt aber dadurch die Eigenschaft, die Federn schnell abzunutzen. Von der Schmalte rührt der Arsenikgeruch her, welcher sich von glimmendem Papier oft verbreitet.

#### 16. Eisen. (*Ferrum.*)

Das Eisen ist das merkwürdigste Metall; es ist von Alters her bekannt, und seine vielfältige Anwendung ist beinahe eine *Conditio sine qua non* für die menschliche Cultur gewesen, mit welcher sie gleichen Schritts vorge-rückt ist. Das Eisen ist in der ganzen Natur verbreitet, in Fossilien, in Thieren und in Gewächsen, und es giebt sehr wenige Steinarten, die nicht mehr oder weniger da-von enthalten.

Das Eisen wird selten im gediegenen Zustande ge-funden, und das meiste gediegene Eisen, welches vor-kommt, ist dasjenige, welches sich in den aus der Luft gefallenen sogenannten Meteorsteinen befindet. Man fin-det es am gewöhnlichsten oxydirt oder geschwefelt. Die-jenigen Mineralien, welche das Eisen in solcher Menge und in einer solchen Form enthalten, daß es daraus mit Vortheil ausgeschmolzen und gereinigt werden kann, wer-den Eisenerze genannt; diese sind von vielen, verschiede-nen Gattungen, und das aus ihnen erhaltene Eisen variirt sehr an Güte, je nachdem diese Erze mehr oder weniger frei sind von anderen Metallen, von Schwefel und von Phosphor. Die besten Eisenerze kommen im Urgebirge vor, wo sie gewöhnlich sehr mächtige Lager bilden. Von der Art sind im Allgemeinen die Eisenerze, welche in

Schweden angewandt werden. Diese sind: *a*) Magnet-eisenstein, der theils magnetisch (attractorisch) ist, theils vom Magnet angezogen wird (retractorisch). Diese Eisenerze sind schwarzgrau, mehr oder weniger glänzend, und geben, wenn sie gerieben werden, ein schwarzes Pulver, welches dem Magnete folgt. Sie sind nicht, wie man allgemein geglaubt hat, Eisenoxydul, sondern eine chemische Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd, worin die Menge des letzteren vorwaltet. Sie werden mit einer dunkel-rothgelben, etwas in's Grüne spielenden Farbe in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. *b*) Eisen-glanz, theils krystallisirt in glänzenden, harten, stahlgrauen, krystallinischen Stücken, theils in Schuppen, die, gerieben, rothes Pulver geben, welches auch den Namen Blutstein, *Haematites*, bekommt, ist gewöhnlich reines Eisenoxyd. Selten erhält man es doch so ganz frei von Eisenoxydul, daß es nicht auf die Magnetnadel einige Wirkung äußert. Eisenerze, die in anderen Ländern vorkommen, sind: *a*) eine Art von Eisenerz, die auf Gängen vorkommt, welches den Namen Spatheisenstein erhalten hat, und oft weiß oder bräunlich ist. Es besteht aus kohlen-saurem Eisenoxydul, und wird an einigen Orten zum Ausschmelzen des Eisens angewandt, obgleich es von Mineralien begleitet ist, die gewöhnlich das Eisen verderben. Man glaubt, daß dieses Erz ein Eisen giebt, welches sehr geneigt ist, Stahl zu bilden. In jüngeren Gebirgsformationen kommen große Massen von Eisenerzen vor, besonders in der Flötzformation, wo *b*) ein mit sehr viel kohlen-saurem Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd-silicat durchdrungener Thon den Steinkohlenlagern folgt, welcher zu ungeheuren Eisenfabrikationen, besonders in England, das Material liefert. Im aufgeschwemmten Lande kommen *c*) Sumpf-, Rasen- und Wiesenerze vor, die meist aus Eisenoxydhydrat, nicht selten mit phosphorsau-rem Eisenoxyd gemischt, bestehen, und welche auch in Schweden an einigen Stellen verschmolzen werden. Das aus den Erzen der jüngeren Formationen erhaltene Eisen ist immer von geringerer Güte. Da Eisenerze von der Urfor-

mation Schweden, Norwegen und Rußland angehören, und Erze von jüngeren Formationen in anderen europäischen Ländern am häufigsten vorkommen, so hat dieses dem in den nördlicheren Theilen von Europa erzeugten Eisen einen bedeutenden Vorzug gegeben. Auch vulcanische Gegenden bringen *d*) ein Eisenerz hervor, welches gutes Eisen in großer Menge giebt. Es bildet einen schwarzen Sand, welcher aus titansaurem Eisenoxydul besteht, aber welcher nur auf einigen wenigen Stellen in einer solchen Menge vorkommt, daß man denselben zur Gewinnung des Eisens benutzt.

Das Eisen wird aus seinen Erzen folgendermaßen erhalten: Die Erze werden geröstet, und dann mehrere dieser Erze mit einander gemengt, je nachdem man aus der Erfahrung gefunden hat, daß ein solches Gemenge leichtflüssiger wird und ein besseres Eisen giebt; diese Gattirung der Erze ist oft von äußerster Wichtigkeit, sowohl wegen der Güte des Produkts, als wegen der Menge, welche man davon in einer bestimmten Zeit aus den vorhandenen Materialien erhalten kann. Um die Eisenerze mit einander gehörig mengen zu können, wäre eine einigermaßen richtige Kenntniß der Zusammensetzung der angewandten Eisenerze sowohl, als der Bestandtheile ihrer Gangarten nöthig. Bisher hat jedoch dieser Gegenstand die Aufmerksamkeit der Gelehrten selten auf sich gezogen, obgleich das Eisenbüthenwesen ohne Zweifel dabei sehr viel würde gewonnen haben, wenn man den eisenführenden Mineralien dieselben genauen analytischen Untersuchungen gewidmet hätte, welche die Neugierde oft auf den größten Theil der andern Fossilien gerichtet hat. Da das ökonomische Interesse selten die Unternehmungen des eigentlichen Gelehrten leitet, weil er selten daran Theil nimmt, so hat man wohl für diesen Gegenstand wenig von ihm zu erwarten; aber wir haben Ursache zu hoffen, daß geschickte Hüttenleute es der Mühe werth finden werden, etwas von ihrer Zeit auf diese Untersuchungen zu verwenden. Zur Gattirung der Erze setzt man Kalkstein, theils in der Absicht ein Flußmittel zu erhalten, d. i. um



fremden Mineralstoffe, welche sich im Eisenerz befinden und die Vereinigung des reducirten Eisens verhindern würden, zu verglasen, theils um verschiedene fremde Stoffe abzuscheiden, die dem ausgeschmolzenen Eisen Unreinheiten geben können. Ein solches Gemenge wird mit dem Namen Schlacke der Hüttenleute Beschickung genannt; sie wird in einen Hohofen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Dieser ist ein großer Schmelzofen, welcher in seiner innern Form die Figur zweier gleich großen, über einander umgestürzten Tiegel, wovon der obere keinen Boden hat, darstellt. Der Ofen hat unten einen Raum, in dem das ausgeschmolzene Metall sich sammelt. Im Boden dieses Heerde ist an der Seite eine Oeffnung, durch welche das ausgeschmolzene Eisen ausfließen kann, und welche während des Schmelzens mit Sand verstopft ist. Etwas höher als dieser Raum befindet sich eine andere Oeffnung, durch welche die Röhre der Blasebälge die Luft einführt. Der Hohofen wird langsam erwärmt, um von zu schneller Hitze nicht gesprengt zu werden, und wenn er die gehörige Temperatur erhalten hat, wird die Beschickung schichtweise mit Kohlen eingelegt, worauf die Blasebälge in stetem Gange gehalten werden. Je nachdem die Kohlen niedergebrannt werden, senkt sich die Masse; man ersetzt von oben das Niedergesunkene mit neuen Schichten von Erz und Kohle, und auf diese Art fährt man gewöhnlich in den schwedischen Bergdistricten von Weihnachten bis in den Sommer fort, während welcher Zeit ein jeder solcher Hohofen oder Hütte Tag und Nacht in beständigem Gange ist. Um diesen Prozeß in einem ununterbrochen vortheilhaften Gange zu halten, braucht man mehr Erfahrung als theoretische Kenntnisse, durch welche man bis jetzt nichts hat *a priori* bestimmen können. In der hohen Temperatur, die man in dem Hohofen hervorbringt, wird das Eisen von der Kohle reducirt, aber mit dem Eisen zugleich auch mehr oder weniger andere reducirebare Stoffe im Erze, als Schwefel, Phosphor, Kiesel, Magnesium, Mangan u. m. a., und das Eisen löst dabei eine größere oder geringere Menge Kohle auf, wodurch

es leichtflüssiger als reines Eisen wird, aber seine Geschwindigkeit dabei verliert. Die Kalkerde und die erdigen Fosilien, welche die Gangart des Eisenerzes bilden, schmelzen zu einem unklaren Glase, Schlacke genannt, die dem fließenden Eisen zum Boden des Ofens folgt, wo beide in zwei Schichten sich sammeln, von welchen die Schlacke die obere bildet und das unterliegende geschmolzene Eisen gegen die Einwirkung der Luft schützt. Die Schlacke bringt dabei Verbindungen hervor, welche denjenigen, die man im Mineralreich findet, in solchem Grade ähnlich sind, daß man sich nicht der Muthmaßung enthalten kann, daß eine solche Bildung durch Schmelzen der Producte des Mineralreichs statt gehabt hätte. Die Verbindungen, welche in der Hohofenschlacke am gewöhnlichsten krystallisirt vorkommen, sind, nach Mitscherlichs Versuchen, Bisilicate \*) von Kalkerde und Talkerde, bisweilen mit einer Spur von Bisilicat des Eisenoxyduls, und welche ganz die Krystallisation des Pyroxens annehmen. Je besser und vollständiger die Reduction im Hohofen vor sich geht, desto weniger eisenhaltig wird die Schlacke, und es ist wahrscheinlich, daß, mit der Zeit, wenn die Natur der Schlacken besser studirt wird, es mehr als bisher vom Hüttenmeister abhängt, durch Veränderung der Beschickung, auf eine bestimmte und sichere Art das vortheilhafteste Resultat der Operation hervorzubringen. Die Schlacke sammelt sich in weit größerer Menge als das reducirte Eisen an, und muß deswegen von Zeit zu Zeit durch eine Oeffnung abgelassen werden. Wenn das geschmolzene Eisen seinen bestimmten Platz am Boden des Ofens füllt, wird der Sand weggenommen, der Heerd geöffnet und das Eisen in eigene im Sande gebildete Formen herausgelassen, wo es erstarrt und Molden oder Gänse bildet. Es wird nun Gufs- oder Roheisen genannt.

Das Roheisen ist nun ein Gemenge reducirter Stoffe, deren Hauptmasse ein mit verschiedenen Mengen Kohlen-

---

\*) Unter Bisilicat verstehe ich ein kiesel-saures Salz, worin der Sauerstoff der Kieselsäure 2 Mal so groß als in der Basis ist.

stoff verbundenes Eisen ist, nach welchem es ein verschiedenes Ansehen und Verhalten zeigt. Um dieses Eisen geschmeidig zu machen, ist es nöthig, die Kohle und alle fremde Metallstoffe, die es enthalten kann, durch Verbrennen zu entfernen. Dieses geschieht in eigenen Oefen, wo das Roheisen unter einer Bedeckung von Kohle und Frischschlacke, während die Luft von den Blasebälgen auf ihre Oberfläche wirkt, umgeschmolzen wird. Unter Frischschlacke versteht man die Schlacke, welche durch das Verbrennen des Eisens bei dieser Operation gebildet wird, wobei sich die in der Asche der verbrannten Kohlen befindliche Kieselsäure mit dem Eisenoxydul zu einem leichtflüssigen Silicat verbindet, in welchem die Kieselsäure und das Eisenoxydul entweder eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten, oder worin das Eisenoxydul mehr als die Kieselsäure enthält. Das Eisen oxydirt sich dann mit der Kohle zugleich, und wird dabei umgerührt, wobei die Schlacke mit dem flüssigen Eisen gemengt wird. Wenn jetzt die Masse eine gewisse Temperatur erreicht hat, wird die Kohle des Roheisens, auf Kosten des in der mechanisch eingemischten Schlacke befindlichen Sauerstoffs, in Kohlenoxydgas verwandelt, und die geschmolzene Masse geräth gleichsam in Kochen, wobei die aufsteigenden Blasen an der Oberfläche des Eisens verbrennen, und dieses dadurch mit leuchtenden Flammen bedeckt wird. Hierbei wird die Eisenmasse minder flüssig, breiartig, und erstarrt endlich, wenn der größte Theil der Kohle verbrannt ist und das Eisen allein zurückbleibt. Man nennt diese Operation das Frischen, und der erstarrte Eisenklumpen bekommt den Namen gefrischtes Eisen. In Schweden nennt man diese Methode, geschmeidiges Eisen zu erhalten, die deutsche Frischschmiede. Eine andere Methode, die Kohle des Roheisens zu verbrennen, macht die sogenannte Wallonenschmiede aus, deren man sich auf den in einem Theil der Provinz Upland gelegenen Eisenhütten bedient, welche das Eisen aus Erzen der Eisen-grube von Dannemora bereiten. Hierbei werden geringere Quantitäten Eisen auf einmal niedergeschmolzen, die Kohle

verbrennt auf Kosten der Luft, wobei der Aufwand von Kohle und das Verbrennen des Eisens größer wird, aber das Eisen ist der mechanischen Beimengung von Schlacke und fremden Körpern weniger ausgesetzt und wird dichter.

Das gefrischte Eisen wird aus dem Heerde genommen und unter großen durch Wasser getriebenen Hämmern ausgeschmiedet. Bei einem jeden Hammerschlage wird eine große Menge der in der Masse mechanisch eingemengten Schlacke ausgepresst, auf deren Kosten die Kohle des Gußeisens verbrannt worden ist. Sobald die metallischen Theile durch diese Arbeit hinlänglich an einander haften und die Schlacke völlig ausgepresst worden ist, wird das Eisen zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen geschmiedet, und bekommt in diesem Zustande den Namen Stabeisen. So kommt das geschmeidige Eisen im Handel vor.

Diese ist die in Schweden gebräuchlichste Methode, das Stabeisen zu bereiten. Man hat in England eine andere Frischmethode mit Vortheil versucht, bei welcher das Roheisen vorher umgeschmolzen wird, um es von einem Theil der Kohle zu befreien, worauf man es in der Flamme eines Flammenofens schmilzt, wodurch die darin befindliche Kohle und andere fremde Bestandtheile oxydirt werden, bis das Eisen frischt. Dieses Verfahren ist in England unentbehrlich, um ein einigermaßen gutes Stabeisen zu erzeugen, weil man daselbst keine Holzkohlen besitzt, sondern Steinkohlen anwenden muß, deren fremde Beimengungen, vorzüglich an Schwefel, ein untaugliches Eisen geben würden, wenn die Kohlen und das Eisen während des Frischens mit einander in Berührung kämen. Das gefrischte Eisen wird zwischen gefurchten Walzen zusammengepresst und zu Stäben ausgewalzt, wobei es von Schlacke befreit wird. Man biegt nachher die Stäbe um, schweißt sie zusammen, und zieht sie von Neuem durch Walzen in Stäbe aus, welches Verfahren mehreremal wiederholt wird, wodurch man ein gleichförmiges Eisen erhält. Dieses Eisen ist sehr weich, aber nicht frei von

fremden mechanischen Beimengungen. Diese Methode, das Stabeisen darzustellen, wird von den Engländern, nach dem Erfinder, *Corts puddling process* genannt, und ist auch in Schweden versucht worden. Sie scheint jedoch eine bedeutendere Verbrennung des Roheisens, d. i. eine weit geringere Ausbeute an geschmeidigem Eisen, zu verursachen, als unsere gewöhnlichen Methoden.

Man sieht leicht ein, daß das nach der einen oder anderen der hier angeführten Methoden gewonnene Eisen nichts anders als eine Annäherung zur völligen Reinheit sein kann. Das am besten bereitete Stabeisen enthält noch gegen  $\frac{1}{2}$  Procent Kohlenstoff und ungefähr einen halben Tausendtheil Kiesel. Dieser Kohlenstoffgehalt ist jedoch nicht als eine Unart anzusehen; das Eisen erhält dadurch, ohne spröde zu werden, eine gewisse Festigkeit, welche, wenn man den Kohlenstoff entfernt, verschwindet und ein Metall zurückläßt, welches viel zu biegsam und der Abnutzung zu sehr ausgesetzt ist, um mit gleichem Vortheil, wie das etwas kohlenstoffhaltige Eisen, zu verschiedenen Zwecken angewandt werden zu können. Solches Stabeisen, welches man aus manganhaltigen Erzen bekommt, enthält außerdem immer eine Portion Mangan, die jedoch keinesweges der Güte des Eisens nachtheilig ist. Wenn die Eisenerze Schwefel, Phosphor, Arsenik oder Kupfer enthalten, so erhält das Eisen Unarten, von welchen es sich durch die größte Sorgfalt bei der Bereitung nicht völlig befreien läßt, weil diese Stoffe nicht vollkommen weggeglüht werden können, sondern durch die Affinität der größeren Eisenmasse gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden. Enthält das Eisen Schwefel, Arsenik oder Kupfer, so bekommt es die Unart, beim Rothglühen unter dem Hammer in Stücke zu zerfallen; man nennt ein solches Eisen rothbrüchig. Wenn es Phosphor enthält, läßt es sich wohl in der Glühhitze behandeln, aber es zerspringt, wenn es nach der Abkühlung gebogen wird; dieses nennt man kaltbrüchiges Eisen. Man hat gefunden, daß der Zusatz von Kalk und Eisenoxyd bei dem Frischen diese Unarten bedeutend ver-

mindert. Sie rühren gewöhnlich von Schwefel oder Phosphor her, und man hat in späteren Zeiten mit glücklichem Erfolge versucht, durch Mischung verschiedener Erze schon im Hohofen die Unart solcher schlechten Erze, die überdies oft zu den reicheren gehören, zu verbessern, und von ihnen ein einigermaßen fehlerfreies Eisen zu erhalten \*).

Um ein völlig reines Eisen aus Stabeisen darzustellen, muß man Eisenfeile mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts schwarzem Eisenoxydul mischen, das Gemenge in einen hessischen Tiegel legen und sie mit einem Pulver von grünem Glase bedecken, oder am besten mit einem Glase, welches man aus metallfreien Materialien selbst bereitet hat, worauf der Tiegel verkittet und in eine Esse gesetzt wird, wo man mit Coaks (abgeschwefelten Steinkohlen) schmilzt und eine Stunde lang bläst. Man glaubte lange, daß reines Eisen sich nicht schmelzen lasse, aber außer den Versuchen, die M'Kenzie und Tiemann angeführt haben, habe ich gut geflossene Könige gesehen, die  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Pfund wogen, welche Herr Broling in seinem Laboratorio geschmolzen hat.

Das Eisen hat in diesem Zustande eine beinahe silberweiße Farbe, ist äußerst zähe und weicher als das gewöhnliche Stabeisen. Im Bruch ist es schuppig, muschlig, und bisweilen wie krystallisirt. Es ist weicher als Stabeisen, und würde also zu verschiedenen Zwecken weniger als dieses passen. Das eigenthümliche Gewicht des bei dem Hrn. Broling geschmolzenen Stabeisens war 7,8439. Dasselbe Eisen, zu einer sehr dünnen Lamelle ausgewalzt, hatte nur ein eigenthümliches Gewicht von 7,6, und zum viereckigen Drathe von  $\frac{1}{8}$  Zoll Stärke ausgezogen, 7,75. Es scheint, als rührten diese Anomalien aus einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Eisens und dem Wasser her, weil das eigenthümliche Gewicht abgenommen hat, je nachdem die Oberfläche größer ge-

---

\*) Siehe af Uhrs Versuche in den Samlingar i Bergsvetenskapen, herausg. von E. T. Swedenstjerna u. C. Lidbeck. II. Heft.

worden war. Man hatte jedoch mit kaustischem Kali die Oberfläche von allen fremden Stoffen, welche die Adhäsion zwischen dem Wasser und dem Metall hindern konnten, gereinigt.

Das gewöhnliche gute Stabeisen hat eine hellgraue Farbe, einen sehnigen und hackigten Bruch, und sein eigenthümliches Gewicht ist nach einer Mittelzahl 7,7. Es hat eine bedeutende Zähigkeit, aber sie wechselt nach der verschiedenen Reinheit der Eisensorten sehr ab. Ein Drath,  $\frac{1}{4}$  Linie an Durchmesser, fordert, nach v. Sickingen, ein Gewicht von 60 Pfund, um zerrissen werden zu können. Das Eisen erweicht noch vor dem Schmelzen, und kann in diesem Zustande zusammengeschmiedet werden; dieses nennt man schweißen, und es geschieht auf die Art, daß man die geglüheten Enden des Eisens, welche zusammengeschweißt werden sollen, mit feinem Sande bestreut, wobei der Sand mit dem in der Oberfläche oxydulirten Eisen zu einem Glase zusammenschmilzt, welches das metallische Eisen bedeckt, und sich, wenn die Enden zusammengelegt und gehämmert werden, fortpressen läßt, wobei die metallischen Oberflächen mit einander in Berührung kommen und an einander haften.

Das Eisen hat vor anderen Körpern die Eigenschaft, vom Magnet gezogen zu werden, so daß, mit Ausnahme einiger wenigen Metalle, besonders Nickel und Kobalt, die übrigen so wenig davon afficirt werden, daß es, in Vergleichung mit dem Eisen, für nichts angesehen werden kann. Verschiedene der Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel oder Phosphor, haben die Eigenschaft, eine Vertheilung des Magnetismus anzunehmen und zu behalten, so daß sie wie Magnete wirken. Dabei müssen sie jedoch nicht mit der größten Menge, die sie von diesen Stoffen aufzunehmen im Stande sind, verbunden sein, in welchem Fall sie gänzlich aufhören, sogar von anderen Magneten angezogen zu werden. Ich habe bei der Lehre vom Magnetismus angeführt, daß natürliche Magnete Eisenerze sind, die Eisenoxydul enthalten.

Die Oxyde des Eisens können sowohl vor dem Löthrohr, als auch dadurch, daß man in einer gläsernen Röhre Wasserstoffgas darüber leitet, mit Leichtigkeit und selbst bei einer nicht sehr hohen Temperatur reducirt werden. Auf diese letztere Art bekommt man das Eisen am reinsten, aber man erhält es dann immer in Pulverform. Man würde es vielleicht für einen Widerspruch halten, daß das Eisenoxydul auf der einen Seite durch das Glühen des Metalls in Wasserdämpfen gebildet und auf der anderen von Wasserstoffgas reducirt wird, da beides in derselben Temperatur statt findet; aber dieses hängt von dem von Berthollet entdeckten Gesetze ab, daß die Wirksamkeit einer Verwandtschaft sowohl vom Grade der Verwandtschaft selbst, als von der Menge des einwirkenden Körpers herrührt, wobei also das Eisen durch einen Strom von Wasserdampf oxydirt und durch einen Strom von Wasserstoffgas reducirt wird, weil die Producte der Oxydation oder der Reduction immer weggeführt werden und der Verwandtschaft der nachfolgenden Masse nicht entgegen wirken. Ganz anders würde sich dieses in einem verschlossenen Gefäße verhalten, worin das Gas nicht durch neues Gas ersetzt wird. Da würde die Oxydation oder die Reduction immer partiell sein und aufhören, wenn Wasserstoffgas und Wasserdampf auf der einen Seite, und metallisches und oxydirtes Eisen auf der anderen sich in einem solchen Verhältnisse befänden, daß sie unter sich das Gleichgewicht halten. Die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas geht selbst bei einer Temperatur vollständig vor sich, welche noch nicht bis zum Glühen reicht, und die noch nicht den Kochpunkt des Quecksilbers übersteigt. Nimmt man aber das Metall, nachdem es im Wasserstoffgase erkaltet ist, heraus an die Luft, so entzündet es sich und verbrennt. Ich habe erwähnt, daß dies auch mit Kobalt und Nickel der Fall ist. Diese merkwürdige Erscheinung ist von G. Magnus entdeckt und untersucht worden. Er hat gezeigt, daß die Ursache davon darin liege, daß das Wasserstoffgas, wenn es bei einer so wenig erhöhten Temperatur den Sauer-



Sauerstoff wegnimmt, das Metall mit den offen stehenden Zwischenräumen zurücklasse, die zuvor vom Sauerstoff eingenommen waren; es befindet sich nun in demselben Zustande, wie die Kohle von vegetabilischen Materien, in welchen die Zwischenräume offen stehen, die zuvor von den bei der Verkohlung verflüchtigten Materien eingenommen waren, und es hat nun, so wie diese Kohle, die Eigenschaft, Gase aufzusaugen und in seinen Zwischenräumen zu condensiren, wobei das Metall in diesem höchst fein zertheilten Zustande durch die unbedeutende Temperaturerhöhung entzündet wird. Die Gegenwart des Wasserstoffgases trägt etwas dazu bei, die Erscheinung zu beschleunigen, durch die Disposition nämlich, die ihm vom Metalle ertheilt wird, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden; aber es ist nicht die Hauptursache davon; denn als Magnus das Metall nach der Reduction in Wasser fallen liefs, und dieses dann bei gelinder Wärme verdampft wurde, so entzündete sich das Metall, als es trocken zu werden anfing. Dagegen fand er, daß wenn nach der Reduction das Wasserstoffgas durch kohlen-saures Gas ausgetrieben wurde, ehe er das Eisen herausnahm, dieses sich nicht entzündete, weil das kohlen-saure Gas in einem weit größeren Verhältniß als Luft absorbirt wird, und bei Aussetzung des Eisens an die Luft, diese folglich das kohlen-saure Gas austreiben mußte, welches langsam und mit Erniedrigung der Temperatur vor sich geht. Indefs fand Magnus, daß wenn oxal-saures Eisen bei der gelindesten Hitze, die hiezu erforderlich ist, zersetzt wird, metallisches Eisen und kohlen-saures Gas gebildet werden, und daß sich dieses metallische Eisen, nachdem man es in dem dabei gebildeten Gase erkalten gelassen hat, dessen ungeachtet entzündet, so wie es an die Luft gebracht wird. Aber dieses Eisen muß poröser und feiner zertheilt sein, als dasjenige, welches durch die Reduction des Oxyds erhalten wird, und muß also auch leichter entzündlich sein als letzteres. — Geschieht die Reduction des Metalles bei Glühhitze, so sintert das reducirte Metall zusammen und es verliert

das Skelett die mechanische Construction, die zur Hervorbringung dieser Erscheinung nothwendig ist; war aber das Oxyd gleichförmig mit einer geringen Quantität eines Körpers vermischt, welcher dabei nicht erweicht und das Metall also verhindert, zusammen zu sintern, so kann die Reduction bei Glühhitze geschehen, ohne daß das reducirte Metall seine Selbstentzündlichkeit verliert. Vermischt man z. B. die Auflösung vor Ausfällung des Oxydes mit einer geringen Menge Alaun, und fällt dann die Thonerde mit dem Oxyd, so wird das in der Glühhitze reducirte Metall selbstentzündlich, und hiezu sind schon einige Procent Thonerde hinreichend. Die Erscheinung wurde dadurch entdeckt, daß Magnus durch Wasserstoffgas ein mit Thonerde verunreinigtes Kobaltoxyd reducirte, welches sich entzündete, als es an die Luft kam. Es ist hiebei gleichgültig, was für ein fremder Körper es sei, wenn er nur verhindert, daß sich die reducirten Theilchen berühren. Beryllerde ist eben so wirksam, wie Thonerde, und wir haben bei den pyrophorischen Körpern, welche uransure Erd- und Metallsalze bilden, wenn das Uran darin mit Wasserstoffgas reducirt wird, gesehen, daß Körper von ungleicher Art dieselbe Wirkung thun. Diese Erscheinung findet nur bei Uran, Nickel, Kobalt und Eisen statt, nicht deshalb, als ob sie eine diesen ausschließlich zukommende Eigenschaft sei, sondern weil sich nur bei diesen die dazu nothwendigen Bedingungen finden, nämlich *a*) die Möglichkeit, bei einer Temperatur reducirt zu werden, welche die kleinsten Theilchen nicht dazu bringen kann, einander näher zu rücken, d. h. zusammen zu sintern, und *b*) eine so kräftige Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß sie durch geringe Ursachen in Wirksamkeit gesetzt werden kann. Ich habe schon erwähnt, daß das Kupfer, bei welchem das erste statt findet, aber nicht das letztere, unter diesen Umständen sich nicht entzündet, daß es sich aber nach und nach in Oxydul verwandelt.

In feuchter Luft wird das Eisen leicht oxydirt und rostet, aber es kann dagegen bewahrt werden, wenn es

mit einem in Lein- oder Hanföl eingetauchten wollenen Lappen so lange gerieben wird, bis die Oberfläche des Eisens trocken erscheint. Bei dem Glühen wird die Oberfläche des Eisens oxydulirt, und in der Weißglühhitze brennt es unter Umhersprühen leuchtender Funken. Diese Erscheinung zeigt sich weit lebhafter in Sauerstoffgas, und der bei dem Verbrennen des Eisens sich entwickelnde Wärmestoff schmelzt das neugebildete Oxyd. Bei der Beschreibung des Sauerstoffgases habe ich diese schöne Erscheinung schon erwähnt. Auch in atmosphärischer Luft kann man dünne Eisendräthe anzünden, z. B. eine Clavier- saite von No. 10., indem man sie, bis sie zum Weißglühen kommt, in der Flamme des Lichts hält, und darauf schnell herausnimmt; sie entzündet sich dann und brennt einige Augenblicke mit derselben Erscheinung, wie ein dickerer Drath in Sauerstoffgas. Das Eisen wird leicht von Säuren aufgelöst und entwickelt dabei, durch die Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas. Das Wasserstoffgas ist jedoch nicht rein, sondern es führt den vom Eisen zurückgehaltenen Kohlenstoff mit sich; es hat davon einen eigenen Geruch, der verschieden ist von dem, welchen das durch Zink oder Zinn entwickelte Wasserstoffgas hat. Von chemisch reinem Eisen entwickelt sich dagegen ein Wasserstoffgas, das, wenigstens dem Geruche nach, nicht von dem unterschieden werden kann, welches man bekommt, wenn Zink, Zinn oder die Basen der Alkalien in Säuren aufgelöst werden. Die Auflösungen des Eisens sind bläulich, grün, gelb oder roth.

## Eisenoxyde.

Ueber die Oxydationsstufen des Eisens und über das quantitative Verhältniß zwischen dem Sauerstoff und dem Metall, hat man viel gestritten. Man hat geglaubt, daß es drei Eisenoxyde gäbe, ein weißes, ein schwarzes und ein rothes; aber Versuche haben bewiesen, daß wir nur zwei kennen, das schwarze und das rothe, welche beide Salzbasen sind.

a) Eisenoxydul ist einer von den Körpern; die

zusammen, die einen glasigen Bruch hat. Sie enthalten immer zugleich eine Portion Wasser, das bei dem Glühen zuerst entweicht. Schlägt man Eisenoxyd aus einem Oxydsalze mit im Ueberschuß zugesetztem kaustischen Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag wohl, trocknet und erhitzt ihn in einem Platintiegel bis zum anfangenden Glühen, so entweichen zuerst Wasser und Ammoniak, und darauf, wenn die Temperatur des Oxyds von dunkeler Rotbglühhitze zum vollen Glühen überzugehen anfängt, so tritt bei dem Oxyd dieselbe Art von Feuererscheinung ein, welche ich schon bei der Zirkonerde und dem Chromoxydul angeführt habe. — Wird das Eisen in einer größeren Quantität Wassers allmählich oxydirt, so bildet es um sich einen hellpomeranzengelben, leichten Niederschlag, welcher Eisenoxydhydrat ist und 14,7 Procent Wasser enthält. Das Eisenoxyd enthält darin 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser. Dieses Hydrat kommt bisweilen in der Natur vor und bildet ein strahlig-krySTALLINISCHES Eisenerz von dunkelbrauner Farbe, welches von deutschen Mineralogen Brauneisenstein genannt wird. Seine Oberfläche ist öfters glänzend, glasig und beinahe schwarz. Der trockene, dunkelgelbe Rost, welcher sich in feuchter Luft an der Oberfläche des Eisens bildet, ist oft von gleicher Beschaffenheit, aber nicht selten enthält er zugleich kohlen-saures Eisenoxydul. Die sogenannten Sumpferze oder Ocher, sind, wie ich angeführt habe, ähnliche Hydrate; aber sie enthalten nicht selten eine dreifache Verbindung von Eisenoxyd, Kieselsäure und Wasser, die außerdem mit Thon, Kalk, Sand und anderen fremden Stoffen mechanisch gemengt sind. Man kann dieselbe Verbindung künstlich darstellen, wenn man eine Legirung von Eisen und Kiesel sich in Wasser zu Rost verwandeln läßt, wobei man einen gelben, aus Eisenoxyd, Kieselsäure und Wasser zusammengesetzten, Ocher bekommt. Das natürliche krystallisirte Eisenoxyd ist so hart, daß es am Stahle Funken giebt; man schleift und polirt es, um dann damit Gold und Silber zu poliren, und selbst das gebrannte, rothe Oxyd wird, feingerieben und geschlämmt, als Polirpulver angewandt. Zu diesem

Zweck wird es mit den geringsten Kosten aus künstlichem Schwefeleisen bereitet, welches man röstet, bis aller Schwefel oxydirt und verflüchtigt ist; dieses fordert lange Zeit und gegen das Ende der Operation eine starke Hitze. Nach Faraday bekommt man ein sehr schönes Polirpulver, welches man nicht zu schlämmen braucht, wenn ein Theil gerösteter Eisenvitriol mit 2 bis 3 Theilen Kochsalz sehr innig gemengt und nachher dem Feuer ausgesetzt wird, so lange sich noch saure Dämpfe entwickeln. Man erhält dann schwefelsaures Natron mit einem dunkelbraunen Eisenoxyd gemengt. Das Salz wird in Wasser aufgelöst und das Oxyd bleibt in feinen dunkelbraunen Schuppen zurück. Wird das Eisenoxyd in gelinder Hitze mit Erden oder Glasflüssen zusammenschmolzen, so bekommt man ein Glas, welches, so lange es heiß ist, eine blutrothe Farbe hat, aber nach dem Erkalten gelblich, grün oder dunkelbouteillengrün wird, je nachdem es mit mehr oder weniger Oxyd versetzt war, und die Farbe des grünen Glases rührt von einem Eisengehalt in den Materialien her, aus denen man das Glas bereitet. Bei diesem Zusammenschmelzen wird das Oxyd in Oxydul verwandelt, wodurch die grüne Farbe entsteht. Wenn das Schmelzen mit Vorsicht verrichtet wird, so kann man das Eisenoxyd unzersetzt mit den Glasflüssen verbinden. Das Glas wird dann nach dem Abkühlen nur gelblich. Aus dieser Ursache verbessert man auf den Glashütten die Klarheit des Glases durch Zusatz von Manganoxyd, weil dieses das Eisenoxydul oxydirt und selbst in Oxydul verwandelt wird, in welchem Zustande diese beiden Oxyde das Glas am wenigsten färben. Die Gegenwart von Eisenoxyd in unseren Thonarten giebt den Ziegelsteinen ihre rothe Farbe, und je mehr Eisenoxyd ein Thon enthält, desto leichter wird er verglaset; daher schätzt man die Ziegelsteine höher, je weniger sie nach dem Brennen roth aussehen. — Das Eisenoxydul besteht aus 69,34 Th. Eisen und 30,66 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Eisen nehmen  $44\frac{1}{2}$  Sauerstoff auf. Das Eisen nimmt also im Oxyd  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel Sauerstoff als im Oxydul auf.

Einige Chemiker nehmen ein drittes Eisenoxyd zwi-

schen dem Oxyd und dem Oxydul an. Dieses ist dasselbe, welches unsere gewöhnlichen Eisenerze bildet und öfters in regelmäßigen Octaëdern vorkommt, die man, besonders in Fahlun, von einer ausgezeichnet regelmäßigen Form und bedeutenden Größe gefunden hat. Wird dieses Oxyd in einer verstopften Flasche mit weniger Chlorwasserstoffsäure, als zu seiner Auflösung nöthig ist, digerirt, so wird Oxydul aufgenommen und es bleibt Oxyd mit rother Farbe unaufgelöst zurück. Man hat also Veranlassung, es als eine Verbindung von beiden zu betrachten. Es enthält 28,215 Procent Sauerstoff, oder 100 Th. Metall sind darin mit 39,29 Th. Sauerstoff verbunden, welches wieder in keinem wahrscheinlichen Verhältniß zu den Sauerstoffmengen im Oxydul und im Oxyd steht, wenn dieses intermediäre Oxyd als eine eigene Oxydationsstufe betrachtet wird; aber wenn man es als eine Verbindung des Oxyds mit dem Oxydul ansieht, so treffen diese Zahlen gerade mit einem solchen Verhältniß überein, daß das Oxyd 3 Mal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthält. Es besteht demnach aus 69 Eisenoxyd und 31 Eisenoxydul. Wir geben dieser Verbindung den Namen Eisenoxyd-Oxydul, *Oxydum ferroso ferricum*. Diese Oxydverbindung wird auch öfters auf dem nassen Wege gebildet, wobei sich die beiden Oxyde sättigen und sich dadurch auf diesem Oxydationspunkte erhalten. Einige Oxydulsalze, besonders arseniksaures und phosphorsaures Eisenoxydul, oxydiren sich mit großer Leichtigkeit, bis die Base Eisenoxyd-Oxydul wird, wobei ersteres eine grüne, und letzteres eine blaue Farbe annimmt. Uebergießt man sie in diesem Zustande mit kaustischem Kali, so bekommt man ein schwarzes Oxyd, welches Eisenoxyd-Oxydul ist. Man bereitet auch diese Verbindung zu pharmaceutischem Gebrauch, auf die Art, daß Eisenfeile mit so viel Wasser gemischt werden, als nöthig ist, um sie gehörig zu durchfeuchten; die Masse wird dann in einem offenen Gefäße gelassen und fängt bald an sich zu erwärmen, welches jedoch, nach Guibourts Versuchen, nicht höher als zu  $+49^{\circ}$  geht.

Es entwickelt sich von dem sich zu Oxydul oxydirenden Eisen eine kleine Menge Wasserstoffgas, und das Uebrige wird auf Kosten der Luft oxydirt. Man nennt dieses Präparat in der Pharmacie *Aethiops martialis*. Es enthält neben dem Eisenoxyd - Oxydul oft eine bedeutende Menge von Oxydhydrat.

Noch eine andere Verbindung der beiden Oxyde wird gebildet, wenn größere Stücke metallischen Eisens längere Zeit einer zur Oxydation des Eisens erforderlichen Hitze ausgesetzt werden. Man nennt das so gebildete Oxyd im Allgemeinen Hammerschlag. Es wird besonders auf den Eisenstücken erhalten, woraus Platten gemacht und welche, ehe man sie walzt, lange geglüht werden. Die Oxyd-Rinde muß, ehe das zur Platte bestimmte Eisen unter die Walze kommt, mit einem Hammer abgeschlagen werden. Ich habe Gelegenheit gehabt ein solches Stück Eisen zu untersuchen, welches 24 Stunden lang im Ofen gewesen war. Es war mit einer  $1\frac{1}{2}$  Linie dicken Kruste überzogen, auf deren Querbruch man sehen konnte, daß die Masse in zwei bestimmte Lagen getheilt war. Die innere war dunkel, blasig, ohne besonderen Glanz und wurde schwach vom Magnet gezogen. Die äußere hatte auf der vorderen Seite eine dünne Lage von Eisenoxyd, woselbst sie rothen Strich gab. Ihr Bruch ist dicht, glänzend und hat eine eisengraue Farbe. Sie ist hart und zähe und wird vom Magnet stärker gezogen als die innere Lage. Mosander hat diese beiden verschiedenen Schichten untersucht und hat gefunden, daß die innere aus 72,92 Th. Eisenoxydul und 27,08 Th. Eisenoxyd besteht, welche dann in einem solchen Verhältnisse verbunden sind, daß das Oxydul doppelt so viel Sauerstoff enthält als das Oxyd. Die äußere Schicht dagegen fand Mosander zusammengesetzt aus 64,23 Th. Oxydul und 35,77 Th. Oxyd; als er aber die äußere Hälfte der äußersten Schicht, so wie die innere Hälfte besonders analysirte, fand er, daß die Menge des Oxyds von außen nach innen zu abnahm, und daß dieses keine homogene Masse ist, welches dagegen mit der inneren der Fall war.

Berthier, welcher diese Schichten nicht einzeln, sondern zusammen und von Oxydkrusten analysirte, welche viel dünner waren, als die von Mosander untersuchten, fand bei seinen Versuchen 34 bis 36 Procent Oxyd, und schließt daraus, daß diese Masse eine eigenthümliche, neue Oxydationsstufe des Eisens sei, in welcher sich das Eisen mit einer Quantität Sauerstoff verbindet, welche sich zu dem Sauerstoff im Oxydul verhält wie 7:6; in Folge dessen sich das Eisen, wenn man das Eisenoxydul-Oxyd, wie ich anführte, ebenfalls als eine besondere Oxydationsstufe betrachtet; mit Sauerstoff in den Verhältnissen 6, 7, 8 und 9 verbinden würde. Berthier hat noch eine Stütze für diese Vermuthung in dem Umstand gesucht, daß, wenn Eisenoxyd ohne Fluß im Kohlentiegel reducirt wird, man eine zusammenhängende Masse erhält, welche zu äußerst, d. h. zunächst der Kohle, aus stahlartigem Eisen besteht, inwendig aber dasselbe Oxyd ist, welches sich auf den Eisenplatten bildet. Es ist indess wahrscheinlich, daß hier, so wie auf letzterem, eine an Oxydul reichere Verbindung dem Eisen zunächst sitze, und man könnte erwarten, daß das Ganze aus derselben Verbindung gebildet sei, woraus die innerste Schicht auf den erwähnten Platten bestand. Es würde übrigens völlig unrichtig sein, für eine in allen Punkten gleich zusammengesetzte, homogene Masse eine Verbindung zu halten, die unter solchen Umständen gebildet wird, daß sie von der einen Seite mit dem einen, und von der andern mit dem anderen Bestandtheil versehen wird. Die bestimmte Abtheilung in zwei Lagen scheint für die homogene Beschaffenheit einer jeden Lage zu sprechen, obgleich es wohl möglich ist, daß diese Trennung erst während des Erkaltens durch die ungleiche Zusammenziehung der äußeren und inneren Theile entsteht. — Hiermit mag es sich nun verhalten, wie es wolle, so kann es auf keinen Fall richtig sein, diese Verbindungen als besondere Oxydationsstufen des Eisens zu betrachten, indem man im Mineralreich Krystalle von Eisenoxyd-Oxydul findet, in welchen das Eisenoxydul ersetzt wird theils von Zinkoxyd, und theils von



Manganoxydul, und andere, in welchen das Eisenoxyd von Chromoxydul ersetzt wird, ohne daß im Mindesten die Krystallform verändert wird, aus demselben Grund, wie ich schon zuvor erwähnte, daß Mitscherlich gezeigt hat, daß Phosphorsäure in einer krystallisirten Verbindung Arseniksäure, ohne Veränderung der Form, ersetzen kann.

## Schwefeleisen.

Die Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel ist sehr groß. Erhitzt man eine eiserne Stange in einer Esse vor dem Gebläse, bis sie die Schweißhitze erhalten hat und zu sprühen anfängt, nimmt sie darauf heraus und bestreut sie mit Schwefel, so wird das Eisen aufgelöst und es tröpfelt flüssiges Schwefeleisen in großen Tropfen herab. Stellt man auf eine Eisenstange, die zu dieser Hitze gebracht ist, ein Stück Stangenschwefel, von rundem, ovalem oder viereckigem Umkreis, so geht es in wenigen Sekunden durch, und das Loch hat die bestimmte Form des Schwefelstücks. Auf Stahl geschieht dieses noch geschwinder. Das Gußeisen läßt sich aber auf diese Weise weder durchbohren, noch mit Schwefel verbinden, sondern der Schwefel verdampft vollständig. Von dem Eisen kennen wir fünf Schwefelungsstufen.

1) Die erste Schwefelungsstufe wird, nach Arfvedsons Versuchen, erhalten, wenn man basisches, schwefelsaures Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas glüht. Wasser und schweflichte Säure entweichen, und ein schwarzgraues Pulver, welches, mit einem harten Körper gerieben, einen grauen metallischen Strich giebt, bleibt zurück. Es besteht aus 93,1 Th. Eisen und 6,9 Th. Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen 7,412 Th. Schwefel auf. Es löst sich auf Kosten des Wassers in Säuren leicht auf, indem ein Gemisch von 7 Th. Wasserstoffgas und 1 Th. Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird.

2) Die zweite Schwefelungsstufe ist gleichfalls von Arfvedson entdeckt. Sie wird durch eine gleiche Behandlung des wasserfreien, schwefelsauren Eisen-

oxydul erhalten. Schweflichte Säure und Wasser werden gebildet und das Schwefeleisen bleibt pulverförmig zurück, dem vorhergehenden im Aeußeren vollkommen ähnlich. Es besteht aus 77,13 Th. Eisen und 22,87 Th. Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen darin 29,648 Th. Schwefel auf. In Säuren löst es sich auf mit Entbindung von 3 Th. Wasserstoffgas und 1 Th. Schwefelwasserstoffgas. Wird Schwefelwasserstoffgas über diese beide Arten von Schwefeleisen in glühendem Zustande geleitet, so nehmen sie daraus den Schwefel auf und verwandeln sich zu Schwefeleisen von derselben Schwefelungsstufe, wie im natürlichen Magnetkies.

3) Die dritte Schwefelungsstufe erhält man am besten auf dem trockenen Wege, wenn man dünne zerschnittene Eisenplatten in einem verschlossenen Gefäße mit Schwefel erhitzt. Bei anfangendem Weisglühen verbrennt das Eisen im Schwefelgase und bedeckt sich mit einer Rinde von Schwefeleisen. Die Masse wird erhitzt, bis aller überflüssige Schwefel in einer anhaltenden Glühhitze abdestillirt ist. Wenn es nach dem Abkühlen herausgenommen und das Eisen gebogen wird, so fällt das Schwefeleisen ab, welches metallischglänzend und im Bruch gelblich ist, ein gelbliches Pulver giebt und vom Magnet gezogen wird. Es ist so zusammengesetzt, daß, wenn Säuren es auflösen, kein Schwefel unaufgelöst zurückbleibt, und das dabei entwickelte Schwefelwasserstoffgas ohne Rückstand in kaustischem Kali aufgelöst wird. Das Eisen und der Schwefel befinden sich also darin in demselben Verhältnisse wie im schwefelsauren Eisenoxydul. Wenn bei der Bereitung von Schwefeleisen die Hitze hinreichend ist, das neugebildete Schwefeleisen zu schmelzen, so wird das Eisen aufgelöst, falls ein Ueberschuß davon anwesend ist; und man erhält eine niedrigere Schwefelungsstufe beigemengt, die bei der Auflösung in Säuren viel Wasserstoffgas giebt, das von kaustischem Alkali nicht absorbirt wird. Ist aber Schwefel im Ueberschuß vorhanden, so bekommt man eine Verbindung, die bei der Auflösung in Säuren Schwefel zurückläßt, von

Der ich weiter unten mehr anführen werde. Daher kann die völlig gesättigte Verbindung nur auf die schon angeführte Art erhalten werden, wobei die Temperatur nicht gestattet, daß sich das Eisen auflöst, aber wobei dieses den ganzen Ueberschuß von Schwefel aufnimmt, welcher sich an der äußeren aus Schwefeleisen bestehenden Rinde hätte gebildet haben. — Man kann diese Verbindung auch auf dem nassen Wege erhalten, wenn man eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit einem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalze niederschlägt. Der Niederschlag ist schwarz. Auf ein Filtrum gesammelt und gewaschen läßt er an sich aufzulösen, sobald der Ueberschuß des Fällungsmittels beinahe abfiltrirt ist, und die durchgehende Flüssigkeit wird grün, obgleich sie sehr wenig aufgelöst enthält. Versetzt man diese Flüssigkeit mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium, so löst sich der Niederschlag nicht auf, und wenn sich etwas würde aufgelöst haben, setzt es sich ab, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Wenn man den schwarzen, noch nassen Niederschlag an der Luft stehen läßt, so nimmt er nach einigen Stunden eine grauweiße Farbe an, weil sich das Eisen oxydirt und die Farbe des Schwefels sichtbar wird. — Diese Verbindung kommt im Mineralreich äußerst selten vor; in diesem Falle ist ihre Anwesenheit in Gruben gefährlich, weil sie sich bei der Einwirkung der Luft und der Feuchtigkeit in schwefelsaures Eisenoxydul zu verwandeln anfängt, wobei die Temperatur oft bis zum Entzünden steigt. In den englischen Steinkohlengruben z. B. ist es bisweilen geschehen, daß große zusammengelegte Vorräthe von Steinkohlen, nach einem starken Regen, sich entzündet haben und verbrannt sind; daher scheidet man jetzt mit Sorgfalt diese Verbindung von den Kohlen ab. In Kilkerran in Ayrshire gerieth aus dieser Ursache vor mehr als 70 Jahren eine große Kohlengrube in Brand. In Johnstown, nahe bei Paisley, entzündete sich ein sehr mächtiges Steinkohlenflötz, welches mit der äußersten Heftigkeit brannte; an einer Stelle war eine Länge von 100 Klaftern in vollem Weißglühen, und die Flamme

stieg 100 Fuß aus der Grubenöffnung empor; aber gelang, die Grube voll Wasser zu pumpen und das Feuer auf diese Art zu löschen. Weniger selten kommt diese Verbindung mit der höheren Schwefelungsstufe des Eisens mechanisch gemengt vor, z. B. in einem Theil der Schwefelkieskugeln. Diese haben dann die Eigenschaft, mit der Zeit aufzuschwellen und zu einem efflorescirten Salzmehl von schwefelsaurem Eisenoxydul, mit feinerem und gröberem Pulver von Schwefeleisen mechanisch gemengt, zu zerfallen. — Man hat bisweilen diese Verbindung in vitriolhaltigem Wasser durch die reducirende Einwirkung der Verwesung von Pflanzen- oder thierischen Stoffen krystallisirt gefunden; aber dazu ist eine längere Zeit nöthig, und die Verbindung enthält nicht selten bedeutende Mengen der höheren Schwefelungsstufe des Eisens. Dieses Schwefeleisen besteht aus 62,77 Th. Eisen und 37,23 Th. Schwefel; oder 100 Th. Eisen verbinden sich mit 59,31 Th. Schwefel. Dieses Schwefeleisen kommt im Mineralreich mit Schwefelkupfer verbunden vor, und wird dann Buntkupfererz genannt. Das Schwefelkupfer enthält 2 Mal so viel Schwefel wie das Schwefeleisen.

4) Die vierte Schwefelungsstufe kann auf dem nassen Wege erhalten werden, wenn eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer Auflösung eines wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalzes tropfenweise gegossen wird. Sie bildet einen schwarzen Niederschlag, welcher im Trocknen in der Luft zersetzt wird. Man bekommt ihn nicht, wenn das Schwefelsalz in die Eisenauflösung geträpelt wird, dessen Eisenoxyd sich dann zum Oxydul reducirt, indem Schwefel niederfällt. Diese Schwefelungsstufe kann auch auf trockenem Wege erhalten werden, wenn Eisenoxyd, höchstens bis zu  $+100^{\circ}$  erhitzt, einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich Wasser bildet. Die Operation, welche sehr langsam geht, wird so lange fortgesetzt, als sich noch Wasser erzeugt. Wird während des Versuches die Temperatur erhöht, so wird das Schwefelwasserstoffgas vom Eisen zersetzt, es wird Wasserstoffgas entwickelt und die folgende

Schwefelungsstufe erhalten. Man kann sie auch erhalten, wenn künstlich dargestelltes, wohl getrocknetes Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich die Masse gelinde erwärmt und Wasser entwickelt wird. Bezieht man sich eines feuchten Hydrates, so geht die Zersetzung sehr schnell vor sich, und ohne daß man eine Erwärmung bemerkt. Es muß dann im luftleeren Raume getrocknet werden, weil es sich in der Luft sehr schnell in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel verwandelt. Aber einmal vollkommen ausgetrocknet, erhält es sich an der Luft unverändert. — Dieses Schwefeleisen hat eine graue, etwas in's Gelbe ziehende Farbe, besitzt aber keine so gelbe Farbe und nicht so großen Glanz wie der gewöhnliche Schwefelkies. Gelinde im luftleeren Raume erhitzt, erhält es mehr Glanz und eine gelbere Farbe. Es wird nicht vom Magnet gezogen. Beim anfangenden Glühen wird es zersetzt und giebt  $\frac{2}{3}$  seines Schwefelgehaltes ab, indem es sich in Magnetkies verwandelt. In verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und mit Hinterlassung der nächsten Schwefelungsstufe, welche die Form der Stücke beibehält, aber, in noch feuchtem Zustande, so fein zertheilt ist, daß es sich ohne Widerstand mit dem Finger auf die Haut streichen läßt; nach dem Auswaschen und Trocknen aber gewinnt es Festigkeit und Zusammenhang. Dieses Schwefeleisen ist folglich in seinen Verhältnissen mit dem zweiten Schwefelzinn und Schwefelkobalt analog; und auch seine Zusammensetzung ist analog mit der dieses letzteren. Das Eisen nimmt darin  $1\frac{1}{4}$  Mal so viel Schwefel als in dem vorhergehenden auf, und es ist in seiner Zusammensetzung dem Oxyd proportional. Es besteht aus 52,92 Th. Eisen und 47,08 Th. Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen darin 88,97 Th. Schwefel auf. Durch Oxydation der beiden Bestandtheile bis zum Maximum entsteht schwefelsaures Eisenoxyd. — Dieses Schwefeleisen kommt im Mineralreich in Verbindung mit der ersten Schwefelungsstufe des

Kupfers vor, und bildet dann das, was man Kupferkies nennt. Das Eisen ist darin mit 3 Mal so viel Schwefel wie das Kupfer verbunden.

5) Die fünfte Schwefelungsstufe des Eisens. Mischt man auf dem trockenen Wege bereitetes Schwefeleisen mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel, reibt beide wohl zusammen und destillirt endlich den Schwefel bei einer Temperatur ab, die jedoch nicht bis zum Glühen geht, so verbindet sich das Eisen mit noch einmal so viel Schwefel und bildet ein voluminöses, dunkles, gelbliches, metallisches Pulver, welches nicht mehr vom Magnet gezogen und von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure nicht im geringsten angegriffen wird. Man erhält diese Schwefelungsstufe auch so, daß Eisenoxyd oder dessen Hydrat in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas einer Hitze ausgesetzt wird, die über  $+100^{\circ}$ , aber nicht bis zu vollem Glühen geht. Bei der ersten Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf das Oxyd bildet sich sowohl schweflichte Säure als Wasser, und da das schweflichtsaure Gas eine Portion Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so geht das Wasser von Schwefel stark milchigt über. Dabei fängt folglich sich eine der niedrigeren Schwefelungsstufen zu bilden an, die sich dann aber auf Kosten des Gases mit mehr Schwefel verbindet und freies Wasserstoffgas entwickelt. Die Operation ist beendigt, wenn die Masse nicht mehr an Gewicht zunimmt. Wählt man zu diesem Versuche natürlich vorkommende Krystalle von Eisenoxyd-Oxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat oder kohlsaurem Eisenoxydul, so werden diese zersetzt, ohne ihre Form zu verändern, und man erhält Schwefeleisen in einer fremden Krystallform, welches den Glanz des natürlichen Krystalles und zum Theil auch seine Durchgänge behält, wenn der Krystall natürliche Spaltungen gehabt hat, die aber noch zusammenhielten. — Eine ähnliche Erscheinung trifft man bisweilen im Mineralreich, daß nämlich eine krystallisirte Verbindung, mit Beibehaltung ihrer Form, in eine andere übergegangen ist, welches man dann *Epigenie* nennt. Es ist z. B. etwas sehr

gewöhnliches, daß man Schwefeleisen in Eisenoxyd verwandelt findet, welches die Form des Schwefeleisens beibehalten hat. Diese Krystalle sind goldhaltig und man vermuthet, daß irgend eine elektrisch-chemische Wirkung des Goldes die Veränderung verursacht habe, welche indess, hinsichtlich der Wegschaffung des Schwefels, schwer zu erklären ist. — Ein ähnlicher Fall findet mit dem auf die zuvor angeführte Weise dargestellten Schwefeleisen im Maximum statt, daß nämlich das Schwefeleisen, wenn die Operation unterbrochen wird, noch ehe sich alles bis zum Maximum mit Schwefel verbunden hat, und folglich noch etwas auf einer niedrigeren Schwefelungsstufe übrig ist, sich an der Luft, zumal wenn sie feucht ist, innerhalb weniger als 48 Stunden mit einer weißen Vegetation von Salzkristallen überkleidet, welche schwefelsaures Eisenoxydul sind, und welches so lange fortfährt, bis das übrig bleibende in Schwefeleisen im Maximum verwandelt ist. Diese schnelle Wirkung bei einem großen Gehalt der Verbindung von Schwefeleisen im Maximum, und die nicht statt findet, wenn die Einmischung von letzterem nur unbedeutend ist, scheint eine Folge der starken elektronegativen Relation des Schwefeleisens im Maximum zu der niedrigeren Schwefelstufe zu sein. Sicher beruht die Eigenschaft der natürlich vorkommenden Verbindung, zu verwittern, auf einem ganz gleichen Grund.

Das Schwefeleisen im Maximum kommt in bedeutender Menge als Mineral vor; man nennt es Schwefelkies, und es ist theils rein, theils mit anderen Schwefelmetallen verbunden. In seinem reinen Zustande hat es verschiedene Krystallisationen, von welchen sich einige zum Würfel oder zum regulären Octaëder zurückführen lassen, andere hingegen lassen sich nur von der Krystallform einer gleichschenkligen 4seitigen Pyramide ableiten. Jene besitzen eine goldgelbe Farbe, sind metallischglänzend, und so hart, daß sie mit dem Stahl Funken geben. Ihr eigenthümliches Gewicht hat man, im Zustande der Reinheit, 4,981 gefunden. Diese haben eine weiße Farbe, werden daher Wasserkies genannt. Sie

sind härter als die gelben, haben aber genau die nämliche Zusammensetzung. Das Schwefeleisen im Maximum wird von anderen Säuren, als Salpetersäure und Königswasser, nicht aufgelöst. Durch das Glühen wird es mit einem Rückstande von rothem Eisenoxyd zerstört. In verschlossenen Gefäßen wird es in der Glühhitze auf die Art zerlegt, daß ein Theil seines Schwefels überdestillirt, und ein anderer Theil mit dem Eisen die folgende Schwefelverbindung giebt. 100 Th. Eisen nehmen im Schwefelkies 118,62 Th. Schwefel auf, oder derselbe besteht aus 45,74 Th. Eisen und 54,26 Th. Schwefel. In diesen fünf Schwefelungsstufen verhalten sich daher die Multipla des Schwefels wie 1, 4, 8, 12 und 16, oder wie  $\frac{1}{4}$ , 1, 2, 3 und 4.

Eine andere Art von Schwefeleisen kommt, wiewohl seltener, im Mineralreich vor. Sie hat eine dunklere Farbe, unbestimmte krystallinische Textur, wird vom Magnet angezogen und deswegen Magnetkies genannt. Man hielt ihn lange gleich zusammengesetzt mit der dritten Schwefelungsstufe des Eisens, bis Stromeyer zeigte, daß er, bei seiner Auflösung in Säuren, Schwefel unaufgelöst zurüchläßt, und daß 100 Th. Eisen darin mit 68 Th. Schwefel verbunden sind. Stromeyer fand weiter, daß, wenn gewöhnliches Schwefeleisen in einer Retorte destillirt wird, bis bei vollem Rothglühen der ganze Ueberschuß von Schwefel verjagt ist, oder wenn Eisen mit überschüssigem Schwefel bei einer Temperatur, welche diesen Ueberschuß austreibt, zusammengeschmolzen wird, man immer dieselbe Verbindung von 100 Th. Eisen mit 68 Th. Schwefel bekommt. Vergleicht man diese Zahl mit den vorher angeführten, so findet man, daß es zu diesen nicht in den gewöhnlichen einfachen Verhältnissen steht; aber wenn wir es mit der Voraussetzung berechnen, daß es durch eine Verbindung zweier Schwefelungsstufen gebildet sein könnte, so trifft es mit einer solchen überein, worin die höchste Schwefelungsstufe des Eisens sich mit einem Antheil der dritten verbunden hat, die 3 Mal so viel Schwefel als die erstgenannte enthält. Es ist dieselbe Verbind-



dung, die sich in den meisten Fällen bildet, wenn wir künstliches Schwefeleisen bereiten. Man kann dieses auf dreierlei Art erhalten, und es wird zur Bereitung von Schwefelwasserstoffsäure in der Chemie sehr häufig angewandt. *a)* Man mischt etwas Eisenoxyd, z. B. feingeriebenen Hammerschlag, sehr genau mit Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefäße; es entwickelt sich schweflichtsaures Gas und es bleibt Schwefeleisen zurück. *b)* Man erhitzt eine eiserne Stange vor dem Gebläse in einer Esse, bis sie die Schweißhitze erhalten hat und Funken sprüht, worauf sie herausgenommen und über einer mit Wasser angefüllten Schale mit Schwefel bestrichen wird. Das geschmolzene Schwefeleisen fließt in die Schale, wird abgekühlt, und darauf von zugleich niedergeflossenem Schwefel abgeschieden. *c)* Man erhitzt eine eiserne Stange bis zur Weißglühhitze, und führt das heiße Ende in einen Tiegel, worin man Schwefel gelegt hat. Das Eisen verbrennt dann in dem Schwefelgase, womit sich der Tiegel anfüllt, und das Schwefeleisen fließt hinab. Sobald die Bildung von Schwefeleisen aufhört, wird die Stange wieder erhitzt, es wird mehr Schwefel hineingeworfen, und man kann damit so lange fortfahren, bis der Tiegel voll wird. Diese Methode, welche von Gahn zuerst angewandt wurde, giebt das Schwefeleisen am leichtesten und mit den geringsten Kosten. Da Thontiegel bei diesem Versuche gewöhnlich bersten, so bedient man sich am besten eines aus Gußeisen gemachten Gefäßes.

Es ist wahrscheinlich, daß die fünfte und dritte Schwefelungsstufe des Eisens in mehreren Verhältnissen, als in dem angeführten, verbunden werden können. Stromeyer hat ein natürliches Schwefeleisen untersucht, welches 44 Procent Schwefel enthielt. Dieses stimmt mit einem solchen Verhältnisse überein, daß beide Schwefelungsstufen eine gleiche Quantität Schwefel enthalten.

Es ist zu vermuthen, daß Eisen, mit Schwefelkalium aus seinen Auflösungen niedergeschlagen, auf dem nassen Wege mit noch größeren Mengen Schwefels verbunden

werden kann, als es im Schwefelkies aufnimmt; aber Verbindungen sind noch nicht untersucht. — Ob die Lösung von Schwefeleisen in flüssigem Eisen eine bestimmte Gränzen hat, oder nicht, ist schwer zu entscheiden. Es scheint, als könnte man sie in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, so wie ein Metall mit einem andern. Eine sehr geringe Menge Schwefels, die bei einer höheren Temperatur mit dem geschmeidigsten Eisen in Berührung kommt, zerstört in der Rothglühhitze die geschmeidigkeit und macht es rothbrüchig; und es giebt dieser Unart des Eisens so wenig Schwefel hin, daß es nicht selten nur durch eine genaue chemische Analyse entdeckt werden kann \*). Eisen und Schwefel können schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft zusammen kommen, wenn sie zugleich mit Wasser in Berührung kommen, und davon wird in verschlossenen Gefäßen eine Gemenge von Schwefeleisen und schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet. An der freien Luft nehmen sie rasch Wasserstoff auf und werden in ein schwefelsaures Salz umgewandelt.  $\frac{1}{4}$  Loth Schwefel und  $\frac{1}{2}$  Loth Eisenfeile, mit Wasser zu einem dicken Teige angerührt und in einer Untertasse unter eine gläserne Glocke, die  $1\frac{1}{2}$  Quart enthält, gesetzt werden, nehmen daraus allen Sauerstoff mit Zurücklassung des Stickgases. Auf diese Weise hat Scheele seine interessanten Versuche über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an. Macht man Eisenfeile mit halb so viel Schwefel und mit Wasser zu einem dicken Teig, dessen Gewicht mehrere Pfund beträgt, so fängt die Masse an nach einigen Stunden warm zu werden, und wird endlich so heiß, daß sie sich entzündet. Bedient man sich bei dieser Gelegenheit einer Eisenplatte, die eine Masse von 50 bis 100 Pfund an Gewicht, welche den Boden eingräbt und die Erde darüber er-

---

\*) Wenn rothbrüchiges Eisen, bis zum Glühen erhitzt, in Wasser getaucht wird, haben die Dämpfe den Geruch von Schwefelwasserstoffsäure. Die Schlacke von schwefelhaltigem Roheisen in Wasser übergossen, riecht auch stark nach Schwefelwasserstoffsäure, woran auch die Arbeiter diese Unart erkennen.

stampft, so wirft sie nach Verlauf einiger Zeit die Erde in die Höhe und befindet sich dabei glühend. Man hat auf diese Art Vulcane nachzuahmen gesucht. Diese gegenseitige Einwirkung zwischen dem Schwefel und dem Eisen, rührt von der Verwandtschaft beider zum Sauerstoff im Wasser und von der Affinität der neugebildeten Säure zum Eisenoxydul her, welches zugleich gebildet wird. Man bezog sich eine Zeit lang auf diesen Versuch, indem man dadurch einiges Licht über die Ursache der vulcanischen Auswürfe erhalten zu haben glaubte; aber die Producte der Wirkung dieses unterirdischen Feuers zeigen hinreichend, daß es nicht aus einer solchen Ursache hergeleitet werden kann \*). Das gewöhnliche Schwefeleisen des Mineralreichs ist dieser Veränderung nicht unterworfen, weil es so viel Schwefel enthält, daß, wenn dieses zu Säure oxydirt werden würde, doppelt so viel Schwefelsäure, als das zu Oxydul veränderte Eisen sättigen konnte, entstünde; auch wenn es durch Zersetzung des Wassers in Säuren aufgelöst werden könnte, würde es doppelt so viel Schwefel geben, als das Wasserstoffgas aufnehmen könnte, und dieser Umstand bewirkt, daß das Schwefeleisen im Maximum weder von Säuren (mit Ausnahme von Salpetersäure und Königswasser), noch von der Luft und dem Wasser angegriffen wird. Es scheint, daß der Schwefel, welcher bei dieser Gelegenheit aus seiner Verbindung abgeschieden und frei werden sollte, der Zersetzung entgegen wirkt.

Ehe ich die Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen verlasse, werde ich einige Worte von einer Verbindung sprechen, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist. Schmilzt man rothes Eisenoxyd mit Schwe-

---

\*) Ich darf hier Davy's kühne Muthmaßung nicht vorbeigehen, daß die inneren Theile der Erde vielleicht Legirungen von den metallischen Basen der Erden mit Schwefel, Eisen und anderen Metallen sind, welche, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, sich auf dessen Kosten oxydiren, Erdbeben und Vulcane hervorbringen, und bei der von der Oxydation verursachten Hitze zu Lava und anderen vulcanischen Producten zusammenschmelzen.

fel in einer gläsernen Retorte zusammen, wobei die Hitze nicht bis zum Glühen gehen darf, aber so lange fortgesetzt wird, daß der überschüssig zugesetzte Schwefel abdestillirt, so entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und es bleibt ein dunkles, kastanienbraunes Pulver in der Retorte zurück, welches vom Magnet stark angezogen wird, bei einer sehr geringen Hitze sich entzündet, wie Feuerschwamm brennt und nur langsam von Säuren zu einem Oxydulsalze aufgelöst wird, wobei kein Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt. Diese Verbindung wird ebenfalls gebildet, wenn man in schlecht verschlossenen Gefäßen den Schwefel austreibt, wobei die geglühte Masse während der Abkühlung oxydulirt wird und nur wenig geneigt bleibt, mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren aufgelöst zu werden.

#### Phosphoreisen.

Mit Phosphor verbindet sich das Eisen leicht, wenn Phosphorsäure mit Kohlenpulver und mit Eisenfeile zusammengeschmolzen wird. Die Verbindung hat metallischen Glanz, ist grauweiß, spröde und ziemlich leichtflüssig. Man erhält sie in einer bestimmten Verbindungsstufe, wenn phosphorsaures Eisenoxydul mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Kohlenpulver gemengt \*) und in einem Tiegel mit Hülfe des Gebläses reducirt wird. Man bekommt ein geflossenes Metallkorn, welches die Farbe und den Glanz des Eisens hat, spröde und leicht pulverisirbar ist, einen körnigen Bruch hat und eine etwas dunklere Farbe als der Stahl besitzt. Es ist nicht magnetisch, und auch das feinste Pulver desselben wird nicht vom Magnet gezogen. Die-

---

\*) Bei diesem Versuche muß man einen Ueberschuß des phosphorsäuren Salzes zusetzen; denn ist die Kohle vorwaltend, so jagt sie einen Theil des Phosphors aus und man bekommt ein Gemenge von Roheisen und Phosphoreisen. Wird dieses mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst sich das Roheisen auf, und das Phosphoreisen wird in Form eines metallischen Pulvers abgeschieden.

ses Phosphoreisen wird weder in Schwefelsäure, noch in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und es löst sich nur mit Schwierigkeit in concentrirter Salpetersäure und in Königswasser auf. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und behält, auch im Oxydationsfeuer, recht lange seinen Phosphorgehalt. Es besteht aus 77 Th. Eisen und 23 Th. Phosphor. Das Eisen ist darin mit halb so viel Phosphor verbunden, als nöthig ist, um mit dem Eisenoxydul ein neutrales phosphorsaures Salz zu geben; bei seiner Bildung wird also gerade die Hälfte des im Salze enthaltenen Phosphors von der Hitze verjagt. Es verdient versucht zu werden, ob eine höhere Verbindungsstufe des Eisens mit Phosphor erhalten werden kann, wenn neutrales phosphorsaures Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird. Eine geringe Menge Phosphoreisen in einer größeren Menge metallischem Eisen aufgelöst, vermindert in der Kälte die Zähigkeit desselben, und verursacht, daß es bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft leicht bricht, obgleich es bei dem Rothglühen dieselbe Geschmeidigkeit wie gutes Eisen besitzt. Alle Eisenerze, die phosphorsaure Kalkerde und besonders ein phosphorsaures Eisensalz enthalten, geben ein phosphorhaltiges Roheisen, welches zwar zu Gußwaaren benutzt werden kann, aber welches zur Bereitung von Stabeisen untauglich ist. Wenn man ein solches kaltbrüchiges Eisen in Säuren auflöst, so wird der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, und wenn die freie Säure in der Auflösung entweder mit Eisenoxydul oder mit einem zugesetzten Alkali gesättigt wird, so schlägt sich, nachdem die Auflösung eine Weile der Luft ausgesetzt war, ein weißes Pulver daraus nieder, welches phosphorsaures Eisenoxyd ist. Bergman, der dieses zuerst entdeckte und fand, daß das weiße Pulver mit Kohle zu einer stahlgrauen, metallischen Masse reducirt werden konnte, hielt es für ein eigenes Metall, welches er *Siderum* nannte; aber Klaproth zeigte, daß dieses Metall Eisen und Phosphor enthielt, und Scheele bewies, daß das weiße Pulver phosphorsaures Eisenoxyd war.

## Kohlenstoffeisen.

Das Eisen verbindet sich mit dem Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen. Mit Kohle übersättigt, bildet es einen Körper, den man Reifsblei oder Graphit (*Plumbago*) nennt. Dieses kommt theils in der Natur vor, wobei besonders das aus Borrowdale in Cumberland durch seine Reinheit und Feinheit sich so auszeichnet, daß es vor allen andern gute Bleistifte giebt; theils wird es künstlich gebildet, entweder wenn Roheisen in einer höheren Temperatur mit einem Ueberschuß von Kohlenpulver lange cementirt wird, oder es setzt sich während des Erstarrens des schwarzen Roheisens an seiner Oberfläche ab. Scheele entdeckte zuerst die Zusammensetzung des Graphits, und da er in seiner Abhandlung anführte, daß J. G. Gahn, nach einem Verbrennungsversuche auf der Kapelle eines Probirofens, 10 Procent Eisenoxyd als Rückstand erhielt, wobei 90 Procent im Gewicht verloren waren, so hat man angegeben, daß Graphit, nach Scheele, aus 90 Th. Kohlenstoff und 10 Th. Eisen besteht. Wird die Zusammensetzung des Graphits nach Gahns Versuchen berechnet, so enthält er nur 7 Th. Eisen auf 93 Th. Kohlenstoff. De Saussure hat gefunden, daß der reinste Graphit aus Cumberland in England aus 96 Th. Kohlenstoff und 4 Th. Eisen besteht, und Schrader hat in Graphit aus Deutschland auch andere Metalle, z. B. Titan, gefunden. Es verdient gewiß untersucht zu werden, ob alle als Mineral vorkommenden Graphitarten eben so zusammengesetzt sind, wie derjenige, welcher sich auf der Oberfläche des erkal tenden, mit Kohle stark überladenen Roheisens als Schuppen absetzt. Das Eisen scheint sich in mehreren bestimmten Verhältnissen mit dem Kohlenstoff verbinden zu können, obgleich man durch unmittelbares Zusammenschmelzen entweder Graphit oder Roheisen erhält, welche beide die Extreme dieser bestimmten Verbindungen zu sein scheinen. Es ist wahrscheinlich, daß man zwischen diesen noch andere Verbindungen von Eisen mit Kohlenstoff bekommt, wenn Eisensalze mit vegetabilischen Säuren der trockenen

Destillation ausgesetzt werden, wobei zuletzt nur Eisen und Kohlenstoff mit einander verbunden zurückbleiben. Diese sind jedoch bisher nicht mit besonderer Aufmerksamkeit untersucht worden, weil man sie als mechanische Gemenge von Kohle mit Eisenoxydul angesehen hat. Die einzigen, welche bisher ein Gegenstand der Untersuchungen geworden, sind diejenigen, welche gebildet werden, wenn wasserfreie Doppel-Cyanuren von Eisen mit anderen Metallen bei einer hinreichend hohen Temperatur durch trockene Destillation zersetzt werden; es entwickelt sich Stickstoffgas und der Kohlenstoff bleibt in Verbindung mit den Metallen zurück. Die Doppel-Cyanuren der Radikale der feuerfesten Alkalien werden bei der zum Glasschmelzen nöthigen Hitze unbedeutend verändert; aber die mit den Radikalen der alkalischen Erden werden auf eine solche Art zersetzt, daß das Eisencyanur seinen Stickstoff verliert und Kohleneisen sich bildet. Wenn Wasser zugesetzt wird, löst sich das Cyanur vom Radical der Erde auf und das Kohleneisen bleibt als ein schwarzes Pulver unauflöslich zurück. Man bekommt diese Verbindung am reinsten und am besten aus Cyaneisenammonium, welches in einer Retorte destillirt wird. Es entweicht zuerst mit dem Wasser zugleich Cyanammonium und darauf Stickstoffgas. Wird gegen Ende der Operation das rückständige Kohleneisen bis zum Glühen erhitzt, so geräth es auf einen Augenblick in Feuer und scheint wie in Sauerstoffgas zu brennen; aber dieses verschwindet wieder sehr schnell. War ein Theil des Cyaneisens dabei unzerlegt, so zersetzt sich dieses jetzt bei der schnell vermehrten Hitze, und Stickstoffgas wird mit Heftigkeit ausgestoßen. Diese Feuererscheinung ist von ganz ähnlicher Art, wie diejenige, welche das Eisenoxyd zeigt, wenn sein Hydrat erhitzt wird. Das erhaltene Kohleneisen ist ein loses, schwarzes Pulver, welches sich bei einer sehr geringen Hitze entzündet und wie Schwamm verbrennt, wobei ein gleiches Gewicht Eisenoxyd zurückbleibt. Et ist so zusammengesetzt, daß wenn das Eisen in Oxydul und die Kohle in Kohlensäure verwandelt wird, letztere 4 Mal

so viel Sauerstoff als das erstere (*Quadricarbumetum*) aufnimmt. Wird reines Berlinerblau auf dieselbe Art in Destillirgefäßen erhitzt, so bekommt man Wasser, ein Wenig Cyanammonium und sehr viel kohlen-saures Ammoniak, und es bleibt Kohleneisen in der Retorte zurück, welches eine gleiche Feuererscheinung wie das eben erwähnte hervorbringt. In diesem Kohleneisen nimmt die Kohle 3 Mal so viel Sauerstoff als das Eisen auf (*Tri-carbumetum*), und 100 Th. davon geben nach dem Verbrennen, welches eben so leicht wie mit dem vorhergehenden geschieht, 108,28 Th. rothes Eisenoxyd. Man kennt noch keine Methode, ein Kohleneisen zu bereiten, worin Kohlenstoff und Eisen zu einander in demselben Verhältniß stehen, wie im kohlen-sauren Eisenoxydul.

Niedrigere Verbindungsstufen des Eisens mit dem Kohlenstoff haben wir in den verschiedenen Arten des Roheisens und des Stahls.

Roheisen nennt man, wie schon oben erwähnt ist, das aus dem Erze zuerst ausgeschmolzene Eisen. Man erhält es von so verschiedener Beschaffenheit, als fremde Beimischungen von den Erzen möglich sind; aber im Allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten: *a*) Schwarzes Roheisen hat eine dunkle Farbe; ist etwas weich und nimmt vom Hammer Eindrücke an; ist spröde und im Bruch, wo man deutlich eingemengte Graphitkörner sieht, grobkörnig. Es ist leichtflüssiger als anderes Roheisen und setzt bei langsamem Erstarren an der Oberfläche Graphit ab. Es enthält die größte Menge Kohlenstoff, und man erhält es bisweilen als ein Product im Hohofen, wenn man genöthigt gewesen ist, Kohlen in einem zu großen Verhältniß gegen das Erz aufzugeben. *b*) Graues Roheisen besitzt eine bedeutende Festigkeit und Zähigkeit, ist körnig im Bruch und läßt sich drehen und bohren. Man bedient sich desselben zu Gußwaaren und vorzüglich zu Feldgeschützen. Es entsteht aus gutartigen Erzen, wenn der Hohofen im gehörigen Gange sich befindet. Wenn es durch zu großen Zusatz von Kohlen gegen das Erz sich der Natur des vorhergehenden zu nähern anfängt, so wird



es von den Hüttenleuten gaares Roheisen genannt.

c) Weißes Roheisen ist von zweierlei Art: entweder hat es sich unter dem gewöhnlichen Gange des Hohofens aus manganhaltigen Erzen gebildet, oder es ist bei einem zu großen Ersatze gegen die Kohle entstanden, in welchem Fall es Roheisen von rohem Gange genannt wird. Es ist silberweiß, so hart, daß es Glas ritzt, spröde, und nimmt vom Hammer keinen Eindruck an. Es hat einen krystallinischen Bruch, welcher bisweilen sehr große Krystallflächen zeigt. Bei plötzlichem Wechsel der Temperatur zerspringt es wie Glas.

Beinahe alles Roheisen, welches schnell abgekühlt wird, bekommt mehr oder weniger die Eigenschaften des weißen Gußeisens, und im Allgemeinen hat die größere oder geringere Beschleunigung des Erstarrens auf das Ansehen des Roheisens vielen Einfluß. Die Ursache davon ist, daß das Roheisen nicht aus einer einzigen chemischen Verbindung besteht, sondern eine zusammengesetzte Masse von mehreren ist, die sich unter einer langsamen Abkühlung scheiden, wobei eine jede ihrer Schwere und Aggregationskraft folgt und zu verschiedenen Perioden der Abkühlung erstarren und krystallisiren; dadurch bekommt das langsam erstarrte Roheisen ein so ungleichartiges Ansehen im Bruch. Dieses Ansehen ist an den Kanten verschieden von der Mitte, und an dem oberen Theile verschieden von dem unteren.

Man hat in neueren Zeiten verschiedene Sachen aus Roheisen zu verfertigen angefangen, wie Messer, Scheeren, kleine Nägel u. s. w., welche sonst aus geschmiedetem und verstärktem Eisen gemacht werden, und man hat zu diesem Zweck ein Mittel gefunden, mit Verminderung der Härte des Roheisens, diesem seine glasähnliche Sprödigkeit zu benehmen. Man nennt diese Operation das Adouciren, und sie besteht darin, daß das gegossene Stück, in einem pulverförmigen Stoffe eingepackt, eine längere Zeit glühend erhalten und mit der dasselbe umgebenden Masse der Abkühlung überlassen wird. Man glaubte Anfangs, daß das Roheisen durch das Verbrennen von Kohle

in geschmeidiges Eisen verwandelt würde. Reaumur schlug dieses vor, und Lucas führte die Operation auf die Art aus, daß das Roheisen in ein Gemenge von Blutsteinpulver und kohlensaurem Kalk eingepackt wurde; aber die Erfahrung hat gezeigt, daß die chemische Natur des Eisens dadurch nicht verändert wird, und daß man denselben Zweck erreicht, wenn es in Sand oder in Kohlenpulver erhitzt wird. Die Veränderung, welche das Roheisen dabei erleidet, ist also von derselben Art, wie das Tempern des Stahls, oder wie die langsame Abkühlung des Glases.

Wenn Roheisen lange unter Wasser zu liegen kommt, wird es zersetzt, das Eisen von der im Wasser befindlichen Kohlensäure aufgelöst und weggeführt. Es bleibt eine graue, dem Graphit ähnliche Masse zurück. Als man vor einigen Jahren in der Gegend von Carlsrona Kanonen aus einem seit 50 Jahren versunkenen Schiffe an den Tag brachte, fand man ihre Masse bis zu einem Drittel in diesen porösen Körper verwandelt; sie waren kaum  $\frac{1}{4}$  Stunde der Luft ausgesetzt, so fingen sie an so heiß zu werden, daß das rückständige Wasser in Dampfgestalt entwich, und daß man sie mit der Hand nicht anfassen konnte. Macculloch hat nachher bemerkt, daß dieses mit dem so gebildeten graphitähnlichen Körper immer der Fall ist, und daß er sich unter Aufnahme von Sauerstoffgas beinahe bis zum Glühen erhitzt. Was dabei vorgeht, ist aber im Ganzen nicht ausgemittelt.

Bergman hat uns die ersten wissenschaftlichen Begriffe über die Zusammensetzung des Roheisens gegeben. Er fand, daß, je dunkeler es war, eine um so geringere Menge Wasserstoffgas bei der Auflösung in Säuren entwickelt wird, und er schloß daraus, daß das Roheisen ein weniger vollkommen reducirtes Eisen wäre, welches außerdem, in Ansehung des dabei unaufgelöst zurückbleibenden Graphitgehalts, Kohlenstoff enthalten mußte. Aus Bergmans Versuchen schloß man später, daß das Roheisen eine dreifache Verbindung von Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff wäre; und obgleich ältere Chemiker zu

beweisen gesucht haben, daß eine solche Zusammensetzung in der Temperatur, wobei sich das Eisen bildet, unmöglich ist, so ist die Meinung doch angenommen worden, und man hat es durch die Aufwallung, welche bei dem Frischen des Roheisens zu entstehen scheint, als näher bestätigt angesehen, welche Erscheinung wir durch die Oxydation des im Eisen befindlichen Kohlenstoffs auf Kosten des Sauerstoffs in der mechanisch eingemischten Schlacke verursacht annehmen. Die Ursache, warum man bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren weniger Wasserstoffgas erhält, als während der Auflösung eines gleichen Gewichts Stabeisen, liegt theils darin, daß das Roheisen Kohlenstoff enthält, weshalb also um so viel weniger Eisen aufzulösen ist, und theils darin, daß der Kohlenstoff des Roheisens sich mit Wasserstoff verbindet, sowohl zu einem flüchtigen Oele, welches dem Wasserstoffgas folgt und im Wasser der Vorlage condensirt wird, als zu Kohlenwasserstoffgas, worin der Wasserstoff auf die Hälfte des Volumens beschränkt ist, das es als reines Wasserstoffgas einnehmen sollte. Ich habe eine Art manganhaltigen Roheisens aus Lekebergslag mit Sorgfalt analysirt, und dieselbe aus 91,53 Th. Eisen, 4,57 Th. Mangan und 3,9 Th. Kohlenstoff zusammengesetzt gefunden. Es blieb also hiebei nichts übrig, welches Sauerstoff hätte sein können.

Das Roheisen enthält außerdem immer ein wenig Kiesel, bisweilen Magnesium und nicht selten auch Mangan, Chrom oder Phosphor. Wenn das Roheisen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure aufgelöst wird, so entwickelt sich ein stinkendes Wasserstoffgas, und wenn dieses in eine mit Alkohol gefüllte Flasche so geleitet wird, daß das Gas durch den Alkohol gehen muß, so nimmt dieser den Geruch des Gases an und wird milchicht, wenn man ihn mit Wasser verdünnt. Diese Trübung rührt von einem flüchtigen Oel her, welches sich von dem Kohlenstoff des Roheisens mit einer bestimmten Menge Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Wasser bildet und sich zum Theil an der inneren Seite der Leitungs-

röhre absetzt, so daß wenn man Wasser hineingießt, dieses abfließt, eben so wie dieses auf einem mit Fett bestrichenen Glase der Fall ist. Bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibt eine kohlige Masse zurück, die, auf's Filtrum genommen, dem Fette gleicht, und welche einen Theil desselben flüchtigen, stinkenden Oels enthält. Diese Masse besteht eigentlich aus Kohle und Kieselsäure, und wenn das Eisen Phosphor enthielt, so findet sich ein Theil davon in diesem Rückstande mit Eisen verbunden. Es ist bemerkenswerth, daß Chlorwasserstoffsäure einen weniger kohlenhaltigen Rückstand und weniger Oel bildet, wenn also das Eisen bei seiner Auflösung in Schwefelsäure einen schwarzen Rückstand giebt, so ist dieser Rückstand nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure grau und bisweilen weiß. Löst man das Gußeisen in Salpetersäure oder in Königswasser auf, so entwickelt sich Stickstoffoxydgas und etwas kohlen-saures Gas, und es fallen kleine, schwarze, metallischglänzende Krystallschuppen ab, welche Graphit sind und die durch einen neuen Zusatz von Säure aufgelöst werden. Der Abfall dieser Schuppen beweist, daß in der zusammengesetzten Roh-eisenmasse eine bestimmte Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen während des Erstarrens sich krystallinisch ausscheidet, die bei einer höheren Temperatur wahrscheinlich aufgelöst und überall gleich vertheilt war. Es bleibt nach völliger Auflösung ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches in geringer Menge mit gelblichbrauner Farbe in kochendem Wasser aufgelöst wird und sich beim Erkalten wieder daraus niederschlägt. In Säuren ist es unauflöslich, aber vom Alkali wird es zur braunen, undurchsichtigen, beinahe schwarzen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher es durch Säuren unverändert niedergeschlagen wird. Getrocknet und an einem Punkt angezündet, glimmt es wie Feuerschwamm und giebt eine röthliche Asche. Mit wenigen Worten, dieses Pulver hat alle Charaktere des sogenannten Extractivstoffs, welcher sich in der Dammerde befindet, und welches einer der letzteren Stoffe ist, in welche organische Körper während

der Verwesung übergeben. Es ist merkwürdig, daß wenn das Roheisen Magnesium enthalten hat, man beinahe nichts davon in der Auflösung trifft, sondern das meiste geht als ein Bestandtheil in diesen künstlichen Pflanzenstoff, und kann nach seinem Verbrennen als Talkerde mit einer Säure aus der Asche ausgezogen werden. Es ist klar, daß dieser Stoff sich sowohl auf Kosten des im Roheisen befindlichen Kohlenstoffs, des Wasserstoffs des Wassers und des Sauerstoffs der Salpetersäure, als durch Aufnahme von Magnesium und Kiesel in den unbekanntenen Verhältnissen, worin sie in der organischen Natur angetroffen werden, gebildet hat. Fällt man die Auflösung von Roheisen mit einem Alkali, so behält dieselbe die gelbe Farbe, nachdem der ganze Eisengehalt abgeschieden ist, und diese Farbe rührt von einem Theil des durch das Alkali aufgelösten Extractivstoffs her.

Wenn es, auf die eben angeführte Art, nicht möglich ist, den Kohlenstoffgehalt im Roheisen zu bestimmen, muß man sich der Verbrennung des Roheisens bedienen. Man stößt das Roheisen in einem eisernen Mörser zu feinem Pulver, welches durch die feinste Leinwand gebeutelt wird. Dieses Pulver legt man in eine kleine, an einer Barometerröhre ausgeblasene Kugel und wiegt es, worauf es auf mehrere Arten zersetzt werden kann, so daß sich die Menge des Kohlenstoffs mit Sicherheit bestimmen läßt:

a) Man leitet durch die Kugel, während das Eisen bis zum Glühen erhitzt wird, langsam einen Strom von Sauerstoffgas, wodurch sich das Eisen in Oxyd-Oxydul und der Kohlenstoff in kohlen-saures Gas verwandelt, welches in Kalk- oder Barytwasser aufgefangen wird. Wenn sich kein kohlen-saures Gas mehr bildet, d. h. wenn das ausströmende Sauerstoffgas nicht mehr das Kalkwasser trübt, so ist das Eisen oxydirt. b) Durch die Kugel wird ein Strom von trockenem Chlorgas geleitet, während man das Eisen gelinde glüht. Es sublimirt sich Eisenchlorid, weshalb man zwei Kugeln haben muß, von welchen die eine zur Aufnahme des Eisenchlorids dient. Nach geschehener Verbindung und Verflüchtigung des Eisens mit Chlor bleibt

die Kohle zurück und kann gewogen werden. Das Chlorgas muß über geschmolzenes Chlorcalcium streichen, bevor es zum Eisen kommt, weil, wenn es Feuchtigkeit enthält, sich Kohlenstoff auf Kosten derselben oxydirt und sich Chlorwasserstoffsäure bildet. Eine andere, vielleicht leichtere Methode, Roheisen und Stahl zu analysiren, ist folgende: Man schmilzt Chlorsilber zu einem Kuchen und legt diesen in ein Gefäß mit Wasser, worauf man das zur Analyse bestimmte Stück Eisen auf das Chlorsilber legt und das Gefäß wohl verschließt, damit die Luft ausgeschlossen werde. Wird das Wasser mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, so geht die Operation etwas rascher. Das Eisen verbindet sich dabei mit dem Chlor im Silbersalze, welches zu metallischem Silber reducirt wird und löst sich auf; der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff und Graphit bleibt auf dem reducirten Silberkuchen, von welchem es mit der größten Leichtigkeit abgeschieden werden kann, liegen. Ist das Stück Eisen dick, so erfordert die Operation einige Zeit, wenn es vollständig zerlegt werden soll. 1 Th. reines Eisen erfordert zur Auflösung  $5\frac{1}{2}$  Th. geschmolzenes Chlorsilber; aber man muß immer etwas mehr von letzterem nehmen \*).

Stahl ist ein weniger kohlehaltiges Eisen als Roheisen und verbindet mit der Geschmeidigkeit des reineren Eisens die Härte und leichtere Schmelzbarkeit des Roheisens. Man kennt zur Bereitung des Stahls mehrere Methoden, und danach giebt es mehrere verschiedene Sorten von Stahl; alle aber bezwecken, das reinere Eisen mit einer gewissen Menge Kohlenstoff zu verbinden. Taucht man eine eiserne Stange einige Augenblicke in flüssiges Roheisen, so nimmt sie aus dem Roheisen Kohlenstoff auf und wird in Stahl verwandelt. Schmilzt man Roheisen eine gewisse Zeit unter einer Bedeckung von Schlacke, so verbrennt

---

\*) Ich habe mich mit Vortheil dieser Methode zur Untersuchung von unreinem Zinn und unreinem Zink bedient, von welchen, während der Auflösung des reinen Metalls, Legirungen mit fremden Metallen oft in Form kleiner Krystalle abfallen.

brennt der Kohlenstoff bis zu einem gewissen Grade, und man bekommt Stahl, welchen man Rohstahl nennt. Dieser Stahl ist oft schlecht, weil der Prozeß die gehörige Genauigkeit nicht erhalten kann. Man schmiedet dann den Rohstahl in schmale dünne Stäbe aus, welche je 12 bis 15 ein oder mehrere Mal zusammengeschweißt, und endlich in viereckige schmale Stangen ausgeschmiedet werden, worauf der Stahl gegerbter Rohstahl genannt wird. Wenn Stangen von gutem, besonders manganhaltigem Eisen, schichtweise mit Kohlenpulver in große, wohl verkittete Kasten gelegt und mehrere Tage der Weißglühhitze ausgesetzt werden, so nimmt das Eisen, ohne zu schmelzen, Kohlenstoff auf, und es findet sich beim Herausnehmen der Stangen, daß dieselben gänzlich in Stahl verwandelt sind. Es versteht sich, daß sowohl ein zu lange fortgesetztes, als ein zu kurzes Brennen einen zu harten oder zu weichen Stahl giebt, und daß also sowohl die zum Brennen nöthige Zeit, als die Temperatur, bei dieser Operation von der äußersten Wichtigkeit sind. Man nennt diesen Stahl Brennstahl; seine Oberfläche ist öfters mit einer Menge größerer und kleinerer Blasen bedeckt, welche von gasförmigen Stoffen herzurühren scheinen, die das Eisen bei der gegenseitigen Verbindung aus der Kohle ausgetrieben hat. Anstatt das Eisen in Kohlenpulver zu cementiren, bereitet Macintosh Brennstahl, indem er das Eisen in einem langsam fortschreitenden Strom von Kohlenwasserstoffgas (von der Art, die man zur Gasbeleuchtung anwendet) erhitzt. Es wird dadurch weit geschwinder in Stahl verwandelt, und indem man den Zufluß des Gases stopft und die Hitze fortsetzt, vertheilt sich die Kohle gleichförmiger. Das Eisen zerlegt das Gas, nimmt Kohle daraus auf und kann zuletzt in Gußeisen verwandelt werden.

Wenn Brennstahl, dessen äußere Theile immer kohlehaltiger als die inneren sind, unter Bedeckung von Glaspulver in einem Tiegel geschmolzen wird, so bekommt man Gußstahl, welcher vor dem Brennstahl den Vor-

zug hat, daß seine Masse überall gleichartig ist und sich also zu polirten Arbeiten vorzüglich eignet.

Obgleich eine gewisse Menge Kohlenstoff zur Güte des Stahls notwendig ist, so ist dieses doch nicht allein hinreichend, um den besten Stahl hervorzubringen, sondern es ist dazu noch eine Beimischung von Mangan und von Phosphor nöthig. Daher geben alle manganhaltige Erze ein zur Stahlbereitung besser passendes Eisen, als die, welche kein Mangan enthalten, und daher hat die Erfahrung von Alters her gelehrt, daß Kohle aus thierischen Stoffen, in gewissem Verhältniß zu den Holzkohlen gemischt, bei der Stahlbereitung einen besseren Stahl giebt, als die Holzkohle allein. Vauquelin fand bei der Analyse einiger guten Stahlsorten Mangan, Phosphor, Kiesel und Magnesium, obgleich die letzteren in sehr geringen Mengen. Faraday und Stodart haben vor kurzem gezeigt, daß ein sehr geringer Zusatz von Rhodium oder Silber zum Stahl, diesen in sehr bedeutendem Grade verbessert, welches besonders für schneidende Instrumente wichtig ist, und Berthier hat das nämliche vom Chrom erwiesen. Rhodium kann seiner Seltenheit wegen nicht allgemein angewandt werden, aber das Silber kann hiezu um so leichter gebraucht werden, da nicht mehr als  $\frac{1}{100}$  vom Gewicht des Stahls an Silber hiezu nöthig ist, welches in keinem bedeutenden Grade den Preis des Materials erhöht.

Der Stahl hat eine hellere Farbe als das Eisen. Sein specifisches Gewicht ist 7,8 bis 7,9. Er kann in der Rothglühhitze nicht mit der Leichtigkeit wie das Eisen behandelt werden und er fordert bei seinem Aushämmern viele Vorsicht. Enthält er zu viel Kohlenstoff, so zerspringt er unter dem Hammer in kleine Stücke. Er läßt sich leichter als Eisen zerbrechen, und seine Bruchflächen sind nicht, wie die des Eisens, uneben und höckricht, sondern ebener, körnig und von hellerer Farbe. Wenn der glühende Stahl schnell abgekühlt wird, z. B. durch Eintauchen in kaltes Wasser, so wird er hart und kann, ohne zu zer-



springen, nicht mehr gebogen werden. Er ritzt jetzt Glas und wird von der Feile nicht mehr angegriffen. Beim Härten springt der an ihm haftende Glübspahn ab und seine Oberfläche wird rein, welches nicht bei dem Eisen der Fall ist, das außerdem bei einer ähnlichen Behandlung weich bleibt. Wird der so gehärtete Stahl erhitzt, so verliert er seine Härte, nach Maafsgabe der Temperatur, bis zu welcher er erhitzt war. Ein Messer z. B., dessen Schneide zu hart ist, wird weicher, wenn es in ein eben aus dem Backofen herausgenommenes Brot gesteckt und mit demselben zugleich der Abkühlung überlassen wird. Um nach den verschiedenen Zwecken, wozu der Stahl angewandt werden soll, seine Härte einzurichten, reinigt und schleift man seine Oberfläche nach dem Härten blank, erhitzt ihn darauf und beurtheilt nach der Farbe des Anlaufens, welchen Grad von Härte der Stahl besitzen soll. Das Anlaufen, welches eigentlich eine Oxydation ist, worin das feine Häutchen mit den Farben des Regenbogens spielt, fängt mit dem Strohgelben an, geht darauf zum Goldgelben mit eingestreuten Purpurstreifen über, worauf es purpurfarben, violett und endlich blau wird; bei dem Glühen verschwindet diese Farbe gänzlich, während sich eine dicke Lage von schwarzem Oxyd bildet. Diese Farben leiten den Künstler, und bestimmen, wann er den erwärmten Stahl herausnehmen soll, um ihn in Wasser oder Fett abzukühlen. Die erste gelbe Anlauf-farbe paßt für Meißel und andere schneidende Instrumente, die zur Bearbeitung des Eisens bestimmt sind; Goldgelb und anfangendes Purpurroth für Meißel und Werkzeuge für weichere Metalle; Purpurroth für Messer und Werkzeuge zur Handarbeit, und Veilchenblau und Blau für Uhrfedern, die erst bei dieser Behandlung ihren rechten Grad von Elasticität erhalten. Da der Stahl in seinem gehärteten Zustande die Zähigkeit des Eisens nicht hat, so schweift man gewöhnlich Stahl mit weichem Eisen zusammen, und bisweilen verwandelt man die Oberfläche von schon fertigen Eisenarbeiten dadurch in Stahl, daß

man es in Wolle oder Hornspähne einwickelt und es eine Weile damit glüht, worauf es herausgenommen, gehärtet und polirt wird.

In Ostindien wird eine Art Stahl bereitet, welche unter dem Namen Wootz aus Bombay hieher geführt wird, und die vor anderem Stahl verschiedene vorzügliche Eigenschaften besitzt. Faraday hat gefunden, daß dieser Stahl eine kleine Portion Aluminium und Kiesel enthält, und er hat es nachzumachen gelehrt. Faraday und Stodart fanden, daß wenn ein Roheisen von großem Kohlegehalte (das von ihnen angewandt war mit einer neuen Menge Kohle geschmolzen und enthielt 5,64 Procent Kohlenstoff) gepulvert wird, dann mit reiner Thonerde gemengt und bei einem zum Schmelzen des Eisens nöthigen Feuergrade lange erhitzt wird, das Aluminium sich reducirt, und man ein weißes, feinkörniges und sprödes Korn erhält, welches bei ihren Versuchen nach dem Auflösen 6,4 Procent Thonerde gab. 70 Th. Brennstuhl wurden bei einem Versuche mit 4 Th. dieser Legirung, und bei einem anderen 50 Th. Stahl mit 6,7 Th. derselben Legirung geschmolzen. Beide Versuche gaben einen Regulus, welcher in allen Stücken dem Wootz ähnlich war. Dieser Stahl hat die Eigenschaft, wenn er nach dem Aushämmern mit schwacher Schwefelsäure geätzt wird, dunkle und helle Adern zu zeigen, welches Verfahren man das Damasciren nennt, weil solche Säbelklingen vorzüglich in Damascus verfertigt wurden. Die Ursache dieser Damascirung, die durch das Schmelzen nicht zerstört wird, sondern nach dem Aushämmern wiederkommt, leitet Faraday aus einer Krystallisation im indischen Stahl her, wobei die Krystalle unter den Hämmern ausgedehnt werden, ohne daß ihre Umrisse mit dem Uebrigen zusammenlaufen, und sie werden dann bei dem Aetzen mit schwacher Schwefelsäure sichtbar. Bréant hat indess zu zeigen gesucht, daß Aluminium kein nothwendiger Bestandtheil von damascirtem Stahl sei, und er hat von 100 Theilen Stabeisen und 2 Theilen gebranntem Kienrufs einen guten Gußstahl zusammengeschmolzen, der nach

dem Ausschmieden durch Aetzung mit Säure damascirt wurde. 100 Th. graues Gufseisen, gemengt mit einem Oxyd, welches durch Glühung von 100 Th. Drehspähnen von demselben Gufseisen gebildet war und geschmolzen, gaben ebenfalls einen ähnlichen Stahl. In Europa hat man seit langer Zeit den Damascenerstahl nachgemacht und geglaubt, daß seine Figuren aus zusammengeschweißtem Eisen und Stahl beständen. Man schweißst Stangen von Stahl und geschmeidigem Eisen, welche spiralförmig zusammengedreht werden, zusammen, woraus man Säbelklingen, Messer u. a. m. bildet. Wenn man mit einer Säure die Oberfläche dieses Stahls bestreicht, so wird das reine Eisen blank, aber auf dem Stahl bleibt ein Ueberzug von Kohle zurück, wodurch die Arbeit eine wellenförmig schwarzgestreifte Oberfläche bekommt, weil durch diese Operation reines Eisen und Stahl in wellenförmigen Streifen neben einander zu liegen kommen. Je mehr Stücke man zusammengelegt hat, und je länger sie ausgestreckt wurden, um so dichter und feiner werden die Wellen, und umgekehrt.

Der Engländer Mushet hat die verschiedenen Mengen Kohlenstoff, die das Eisen unter diesen verschiedenen Abstufungen seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff enthält, zu bestimmen gesucht, und nach seinen Versuchen findet sich in geschmeidigem Gufsstahl  $\frac{1}{125}$  Kohlenstoff, in gewöhnlichem Gufsstahl  $\frac{1}{100}$ , in härterem Stahl  $\frac{1}{80}$ , in brüchigem Stahl  $\frac{1}{75}$ , in weißem Roheisen  $\frac{1}{55}$ , in fleckigem Roheisen  $\frac{1}{50}$ , und in schwarzem Roheisen  $\frac{1}{45}$ .

## Boreisen. Kieseisen.

Mit Bor scheint sich das Eisen nicht verbinden zu können, wenigstens nicht in bedeutender Menge. C. Descotils und L. Gmelin geben an, daß Eisen, mit Borsäure und Kohlenpulver zusammengeschmolzen, sich mit Bor verbunden, eine weißere Farbe erhalten und seine Geschmeidigkeit beibehalten habe; aber Arfvedson hat keine solche Verbindung erhalten können, als er in einer Esse borsäures Eisen mit Kohlenpulver behandelte. Als

borsaures Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, bekam derselbe eine weiße, metallische Masse, die sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöste, und Borsäure und Eisenoxydul wiedergab; aber wenn sie mit Wasser gekocht wurde, zog dieses Borsäure aus und es blieb reines metallisches Eisen zurück. Mit Kiesel verbindet sich das Eisen leicht, wenn Kieselsäure mit Eisenfeilspänen und Kohlenpulver geschmolzen wird. Die Verbindung ist, nach dem verschiedenen Kohlenstoffgehalt, spröde oder geschmeidig. Kiesel scheint der Geschmeidigkeit des Eisens nicht zu schaden und die Legirung bleibt an der Luft unverändert, wenn der Gehalt des ersteren 5 oder 6 Procent nicht übersteigt. Ich habe Kieseisen gehabt, welches nach Auflösung in Chlorwasserstoffsäure 19 Procent Kieselsäure gab, und dieses Eisen war sehr weich und ließ sich kalt zu dünnen Blechen aushämmern.

#### Legirungen des Eisens.

Das Eisen ist fähig, sich mit den meisten anderen Metallen zu vereinigen. Mit Kalium und Natrium verbindet es sich bei einer höheren Temperatur und schmilzt dann leichter als reines Eisen, besonders wenn es mit der Luft in Berührung steht. Die Verbindung wird von der Luft und dem Wasser zersetzt. Mit Beryllium soll sich, nach Stromeyer, das Eisen auch leicht verbinden können, wenn Beryllerde, Kohlenpulver und Eisenfeilspäne zusammengeschmolzen werden. Mit Calcium habe ich durch eine ähnliche Zusammenschmelzung keine recht deutliche Legirung hervorbringen können. Mit Magnesium erhielt ich eine deutlichere Spur einer Verbindung. Daß sich das Eisen mit Aluminium verbindet, haben wir aus dem Vorhergehenden gesehen. Mit Selen verbindet sich das Eisen leicht, wenn es in glühendem Zustande von Selendämpfen getroffen wird; das Eisen entzündet sich und fährt zu glühen fort, so lange es etwas Selen absorbiert. Das erhaltene Seleneisen ist dunkelgrau, mit einem Stich in's Gelbe, metallischglänzend, hart, spröde und im Bruch

**König.** Vor dem Löthrohr erhitzt, giebt es Selen ab und schmilzt nach einer Weile zu einer schwarzen Kugel von glasigem Bruch. Das Seleneisen wird mit Entwicklung von Selenwasserstoffgas in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Mischt man das Pulver dieses Seleneisens mit mehr Selen, und erhitzt es, bis der Ueberschufs von Selen abdestillirt ist, so bekommt man ein mit mehr Selen verbundenes Eisen, welches von Chlorwasserstoffsäure nicht mehr aufgelöst wird, und in strengem Feuer seinen Ueberschufs von Selen abgiebt. Eisen läßt sich mit Arsenik zusammenschmelzen; die Verbindung ist spröde, und wenn das Arsenik in größerer Menge hinzugekommen ist, hat das Eisen seine magnetische Eigenschaft verloren. Ein geringer Gehalt an Arsenik macht das Eisen kaltbrüchig. Im Mineralreiche kommt eine Verbindung von Schwefeleisen mit Arsenikeisen vor, die den Namen Mißpickel erhalten hat. Sie ist weiß, metallischglänzend und gewöhnlich entweder in Prismen oder in länglichen Octaëdern krystallisirt. Das Eisen ist zwischen dem Schwefel und dem Arsenik gleich vertheilt, welche, in Säuren verwandelt, ein jedes für sich, mit dem Eisenoxydul, das sich vom ganzen Eisengehalt bilden könnte, ein neutrales Salz geben würden. Wird Mißpickel in Destillirgefäßen bis zum Glühen erhitzt, so giebt es zuerst ein wenig Schwefelarsenik, dann metallisches Arsenik, und es bleibt endlich die dritte Schwefelungsstufe des Eisens, und diese arsenikfrei, zurück. Das Eisen kann sich mit Chrom verbinden, und dieses wird nicht selten in dem Eisen getroffen, welches von chromhaltigen Erzen bereitet war, aber das meiste kann bei dem Frischen abgeschieden werden. Berthier hat versucht, Chrom mit Stahl zusammenschmelzen. Er mengte 10 Th. natürliches Chromeisen mit 6 Th. sogenannter Schmiedeschlacke und 10 Th. metallfreiem Glase, welche bei der zu Eisenproben nöthigen Hitze in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel geschmolzen wurden, wobei er 7 Th. Chromeisen in Form eines geflossenen Königs erhielt. Dieser wurde darauf in einem solchen Verhältniß mit Stahl verbunden, daß der Stahl einen Gehalt

von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Procent Chrom enthielt. Der Stahl schien sehr gut zu sein, und hatte dieselbe Eigenschaft, wie der indische, eine Damascirung zu zeigen, wenn eine polirte Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Berthier glaubt, daß dieser Stahl zu Säbelklingen und schneidenden Instrumenten mit vielem Vortheil angewandt werden könnte. Das Eisen verbindet sich leicht mit Molybdän. Die Verbindung von gleichen Theilen ist hart, spröde und bläulichgrau von Farbe, hat einen feinkörnigen Bruch, und schmilzt vor dem Löthrohr. 1 Th. Eisen mit 2 Th. Molybdän hat eine hellgraue Farbe, schmilzt nicht vor dem Löthrohr, wird vom Magnet angezogen, ist spröde und hat einen feinkörnigen Bruch. Auch mit Wolfram kann das Eisen zusammengesmolzen werden. Die Verbindung ist hellbraun, hart, im Anfühlen rauh, spröde und dicht im Bruch. Mit Antimon kann sich das Eisen verbinden, aber das Antimon verdampft in offenem Feuer. Die Verbindung ist weiß, hart, spröde und von einem geringeren eigenthümlichen Gewicht, als das Mittel von beiden Metallen. Antimon scheint mehr als andere Metalle zur Entfernung der magnetischen Kraft des Eisens beizutragen. Die Verbindung des Eisens mit Tellur ist noch nicht untersucht. Mit Tantal verbindet es sich leicht, wenn die Tantalsäure mit Eisenfeilspähnen in einem Kohlentiegel zusammengesmolzen wird; die Verbindung ist so hart, daß sie Glas ritzt, ungeschmeidig und sehr schwer zu zerschlagen. Sie giebt ein dunkelbraunes Pulver, wird in Säuren aufgelöst und hinterläßt pulverförmiges Tantalmetall. Mit Titan scheint das Eisen nicht zusammenzuschmelzen zu sein. Bei mehreren der von Faraday und Stodart angestellten Versuche, um titansaures Eisenoxyd mit Kohlenpulver, oder Mischungen von Titansäure mit Eisen und Kohle zu reduciren, haben sie im geschmolzenen Regulus nicht die geringste Spur von Titan gefunden. Vauquelin und Hecht haben eine hellgraue, mit gelben metallischen Punkten eingesprengte Masse erhalten, die nicht geschmolzen werden konnte, und welche sie als eine Verbindung von Eisen mit Titan

ansahen. Mit Gold verbindet sich das Eisen leicht, sowohl das geschmeidige Eisen, als das Roheisen und der Stahl. 11 Th. Gold mit 1 Th. Eisen giebt eine sehr geschmeidige, graugelbe, beinahe weiße Verbindung von 16,885 eigenthümlichem Gewicht, welches geringer als das Mittel des eigenthümlichen Gewichts beider vor der Verbindung ist. Nach Hatchetts Berechnung geben 1000 Volumtheile vor der Zusammenschmelzung, nach derselben 1014,7 Th. Die Legirung von 3 Th. Eisen mit 1 Th. Gold hat Silberfarbe und wird vom Magnet angezogen. Feinere Stahlarbeit kann mit Gold gelöthet werden. Sowohl Eisen als Stahl schmelzen mit Platin leicht zusammen. Gleiche Theile bilden, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine vortreffliche Politur annimmt, und die an der Luft nicht anläuft. Ihre Farbe eignet sie besonders zu Spiegeln. Ihr eigenthümliches Gewicht ist 9,862.  $4\frac{1}{2}$  Th. Platin mit 1 Th. Stahl geben ein geschmeidiges Metall von 15,88 eigenthümliches Gewicht. 8 Th. Stahl mit 1 Th. Platin ist auch geschmeidig, bekommt aber bei dem Poliren eine damascirte Oberfläche.  $1\frac{1}{2}$  Procent Platin in dem Stahl scheint seine Eigenschaften als Stahl zu erhöhen. Die Legirungen des Platins mit Stahl verändern sich nicht an der Luft. Platin läßt sich mit Eisen zusammenschweißen. Faraday und Stodart schweißten Dräthe der beiden Metalle zusammen und behandelten sie wie Damascenerstahl, wobei sie eine schöne Damascirung erhielten. Mit Iridium und Rhodium schmelzen Eisen und Stahl zusammen. Faraday und Stodart fanden, daß wenn man Gufsstahl mit 1 bis 2 Procent Rhodium zusammenschmilzt, dieser weit härter wird als das beste Wootz und seine Zähigkeit behält. Diese Verbindung scheint also für schneidende Instrumente der beste Stahl zu sein. Mit Silber schmelzen Eisen und Stahl sehr leicht zusammen, aber sie trennen sich bei dem Erstarren, und durch eine Art Saigerung werden Silberkugeln rund um die Oberfläche der Mischung ausgepreßt. Wird diese Verbindung ausgehämmert und darauf mit verdünnter Schwefelsäure bestrichen, so sieht

man, daß sie nichts anderes als ein zusammengewirktes Gewebe von neben einander liegenden Stahl- und Silberfäden ist, die ein eigenes Ansehen hat. Auch wenn das Silber nicht mehr als  $\frac{1}{100}$  vom Gewicht des Eisens ausmacht, siehet man, daß es mit dem Silber nicht chemisch verbunden ist. Die Masse rostet schnell an der Luft, welches von einer elektrischen Wirkung zwischen den beiden Metallen, die hierin getrennt liegen, abzuhängen scheint. Wird Gufsstahl mit  $\frac{1}{100}$  seines Gewichts Silber gemengt und geschmolzen, so verbinden sie sich mit einander vollkommen, und kein Zeichen von abgetrenntem Silber läßt sich, selbst mit dem besten Vergrößerungsglase, mehr entdecken. Der so erhaltene Stahl ist weit besser als der beste Gufsstahl und Wootz, und giebt an Güte der Verbindung mit Rhodium nichts nach. Faraday und Stodart haben versucht, Stahl mit Silberblättern zu belegen und ihn durch Cementiren damit zu verbinden; aber das Silber schmolz an der Oberfläche, ohne einzudringen. Das Eisen läßt sich mit Quecksilber nicht direct amalgamiren. Ein Zusatz eines fremden Metalls befördert die Amalgamation. Wird blankes Eisen in ein Kaliumamalgam eingetaucht, so wird die Oberfläche des Eisens sehr stark amalgamirt und das Amalgam bleibt anhängen, so lange es Kalium enthält; aber wird es in Wasser getaucht, so daß das Kalium weggeführt wird, so scheidet sich das Quecksilber ab, und läßt die Oberfläche des Eisens eben so polirt wie vorher. Ein Amalgam von Zinn und Eisen wird erhalten, wenn verzinntes Eisen mit kochendem Quecksilber digerirt wird, bis das Eisen seinen Zusammenhang verloren hat und die Masse überall gleich gemischt ist. Sie ist silberweiß, zähe, beinahe geschmeidig und wird vom Magnet angezogen. Man hat angegeben, daß ein Amalgam von Eisen erhalten würde, wenn ein Gemenge von Eisenfeilspähnen, Alaun und Quecksilber erst trocken und dann mit Wasser zusammengerieben werden. Man hat auch vorgeschrieben, ein Amalgam aus gleichen Theilen Zink und Quecksilber zu bilden, die mit der Hälfte ihres Gewichts reiner Eisen-



Feilspähne zusammengerieben werden, wozu nach einer Weile Eisenchlorid gesetzt wird, um das Zink auszuziehen, und dann die Masse mehrere Mal nach einander mit neuen Mengen desselben gerieben wird. Die Masse wird darauf in einen Tiegel eingestampft, mit Talg bedeckt und so lange erhitzt, bis das Talg in Kohle verwandelt ist. Das Amalgam ist hart wie Antimon, im Bruch körnig, rostet nicht und wirkt nicht auf den Magnet. Mit Kupfer verbindet sich das Eisen sehr schwer; die Verbindung ist grau, geschmeidig und kaltbrüchig. Man behauptet, daß eine kupferne Münze, in einen Hohofen hineingeworfen, den ganzen Abstich, d. i. alles in einer Zeit zu vergießende Roheisen, verderben soll. Die Verbindung ist magnetisch, auch wenn sie nur  $\frac{1}{5}$  Eisen enthält. Nach Levasseur soll das mit Kupfer legirte Eisen zäher sein als anderes, und seine Sprödigkeit nur zwischen der braunrothen und der dunkelrothen Glühhitze eintreten, über und unter welchen Temperaturen es sich sehr gut schmieden lassen soll. Mit Wismuth hat man das Eisen nicht verbinden können. Wenn Eisen mit Zinn zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Bergmans Versuchen, zwei getrennte Lagen von Metalllegirung; die eine enthält gegen 1 Th. Eisen 21 Th. Zinn, ist geschmeidig, etwas härter als Zinn und von einer dunkleren Farbe als dieses; die andere besteht aus 2 Th. Eisen und 1 Th. Zinn, ist etwas geschmeidig und so hart, daß das Messer sie nicht ritzen kann. Mit Zinn überzogene Eisenbleche werden zu einer Menge von Bedürfnissen angewandt. Diese Eisenbleche werden auf die Art verzinkt, daß das Eisen in verdünnte Schwefelsäure eingelegt wird, um das Oxydhäutchen abzulösen; darauf wird das Blech mit Sand geschonert, zuerst in geschmolzenes Talg und dann in Zinn gestellt, welches unter einer Decke von Talg geschmolzen ist. Die ganze Masse des Eisens wird dabei vom Zinn durchdrungen, so daß, wenn das Blech nach einiger Zeit herausgenommen wird, dasselbe durch und durch zinnhaltig ist. Auf der Oberfläche bleibt eine dünne Lage von Zinn zurück, welche das Eisen bedeckt.

Je reiner das Zinn war, um so polirter fällt die Oberfläche des Zinnes aus. In England wendet man das sogenannte *Grain tin* (Siehe S. 267.) dazu an, aber in anderen Ländern bedient man sich des Blockzinns, welches einen unebenen, durchaus nicht polirten Ueberzug giebt, der, um eine glatte Oberfläche zu bekommen, mit einem polirten Hammer geschlagen werden muß. Vor einigen Jahren erfand der Franzose Alard eine Methode, dem verzinnnten Eisenblech eine krystallisirte Oberfläche zu geben, welches er *Moiré Métallique*, Metall-Atlas, nannte. Dieses wird so bereitet, daß man die Blechplatte erhitzt, bis das Zinn auf ihrer Oberfläche geschmolzen ist, wonach es auf der einen Seite durch Uebergießen mit Wasser abgekühlt wird. Das Zinn schießt dann in krystallinischen Verzweigungen an, ähnlich dem Eise auf unseren Fensterscheiben; die Krystallisation ist aber nicht sogleich sichtbar, weil sie von dem zuerst erstarrten Metallhäutchen verdeckt ist. Je schneller die Abkühlung geschieht, um so kleiner werden diese Krystallverzweigungen, wodurch es also gänzlich von dem Willen des Künstlers abhängt, mit der Temperatur des abkühlenden Wassers ihre Größe zu bestimmen. Wird das Blech an einem Punkt so erhitzt, daß das Zinn von diesem gegen die Peripherie zu schmilzt, so entsteht ein Krystallstern, der diesen Fleck zum Mittelpunkt hat. Mit einem in Zinn eingetauchten Löthkolben kann man auf der hinteren Seite Buchstaben oder Figuren zeichnen, die auf der entgegengesetzten sichtbar werden. Man bedeckt das Blech mit Harz auf der Seite, wo die Zeichnung angebracht werden soll, und der Löthkolben muß so heiß sein, daß das Zinn bei dessen Berührung schmilzt. Um die Krystallisation darzustellen, bestreicht man die entgegengesetzte Seite mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, die nicht sehr concentrirt sein darf, weil dann die ganze Zinnbedeckung leicht abgelöst wird, und wenn die Krystalle mit hinreichendem Glanz hervorgetreten sind, taucht man das Blech in reines Wasser ein; sie wird dann einige Mal mit etwas kaustischer Kalilauge überstrichen, um das dünne

Häutchen von Zinnoxid, welches das Wasser öfters aus der Säure niederschlägt, wegzunehmen, wonach das Blech mit reinem Wasser wieder abgespült wird. Um den Glanz dieser Krystalle zu erhalten, muß das Blech nachher mit einem durchsichtigen Firniß überzogen werden. Die Ursache, warum die Säure nur die nicht krystallinische Bedeckung zuerst ablöst, ist, daß schnell erstarrte und unregelmäßig krystallisirte Theile von allen Auflösungsmittein eher aufgelöst werden, als die regelmäßig krystallisirten. Man kann sich einer jeden beliebigen Säure, die Zinn auflöst, zum Hervorbringen der Krystallisation bedienen, und dann das Blech in die Säure legen, welche indessen sehr verdünnt sein muß; aber man macht es am sichersten nach der hier oben angeführten Methode. Nach Wagenmanns Angabe bewirkt  $\frac{1}{200}$  Silber oder  $\frac{1}{200}$  Kupfer, im Zinn aufgelöst, eine vorzügliche Neigung zur Krystallisation. Von dem, was ich über den Unterschied zwischen englischem Blech und dem in anderen Ländern verfertigten angeführt habe, wird man leicht einsehen, daß nur das englische zur Gewinnung eines schönen Metall-Atlas dienlich sein kann, welches die Erfahrung auch bestätigt hat. — Eisen läßt sich mit dem Blei schwer verbinden; werden sie zusammengeschmolzen, so bekommt man, nach Guytons Versuchen, zwei verschiedene Lagen, von welchen die obere Eisen ist, welches ein wenig Blei enthält; die untere aber ist Blei, mit einer geringen Beimischung von Eisen. Muschenbroeck giebt an, daß es ihm gelungen sei, 400 Th. Eisen mit 134 Th. Blei zusammenzuschmelzen, und daß eine Verbindung von 10 Th. Eisen und 1 Th. Blei nur ein spezifisches Gewicht von 4,25 habe. Zink kann mit Eisen nicht zusammengeschmolzen werden, weil das Zink verfliegt, ehe das Eisen schmilzt. Aber man kann, nach Malouin, Eisenbleche mit Zink überziehen und durchdringen, wenn sie in einem mit geschmolzenem Zink angefüllten Gefäße einige Zeit gehalten werden. Nach Hollunders Versuchen bekommt man eine weiße, spröde, metallische Masse, wenn man ein Gemenge von gestoßenem Gußeisen und Zink in einem dem

Zutritt der Luft verschlossenen Gefäße einige Zeit glühet. Die Verbindung läßt sich zu nichts anwenden. Mit Nickel verbindet sich das Eisen leicht. Diese Verbindung kommt in Meteorsteinen gediegen vor, in welchen das Eisen 3 bis 10 Procent Nickel enthält, welches der Nickelgehalt in dem von Pallas \*) entdeckten sibirischen Meteoreisen zu sein scheint. Wird ein solches Nickeleisen mit Salpetersäure gelinde geätzt, so sieht man krystallinische Figuren darauf entstehen, und wird die polirte Oberfläche blau angelaufen, so entstehen darauf gelbe Krystallzeichnungen, welches gewöhnlich sehr schön ausfällt. Diese Verbindungen können künstlich nachgemacht werden. Sie sind geschmeidig, aber sie fangen bei einem Gehalt von beinahe 10 Procent Nickel an die Geschmeidigkeit zu verlieren. Sie rosten weniger leicht als Eisen. Wenn dagegen Nickel mit Stahl zusammenschmolzen wird, so bekommt man, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine große Neigung hat, sich mit Rost zu überziehen. Das Eisen verbindet sich durch Zusammenschmelzen mit Kobalt; die Verbindung ist hart und magnetisch. Es ist nicht bekannt, welchen Einfluß das verschiedene Verhältniß des Kobaltgehalts auf die Geschmeidigkeit des Eisens haben kann.

Durch seine Anwendbarkeit in den meisten Beschäftigungen der Menschen und in den Gewerben, ist das Eisen ein ganz unentbehrliches Metall. Seine Anwendung in metallischer Form ist allgemein bekannt. Im oxydirten Zustande sowohl als in Form von Salzen, wird es außerdem zu mehreren ökonomischen, technischen Zwecken und in den Künsten zum Färben, Malen u. s. w. angewandt. In der Medicin ist es eins unserer kräftigsten stärkenden und adstringirenden Heilmittel, die mit dem größten Vorthheil sowohl äußerlich als innerlich angewandt

---

\*) Im Allgemeinen giebt man den Nickelgehalt zu klein an, weil man das Nickeloxyd mit Ammoniak vom Eisenoxyd abgetrennt, welches, so wie ich es beim Nickeloxyd angeführt habe, eine unbedeutende Menge Nickeloxyd, mit dem Eisenoxyd verbunden, unauflöslich zurückläßt.

werden. Das Eisenoxydhydrat und die Eisenoxydsalze übertreffen dabei an Wirksamkeit das Oxydul und die Oxydulsalze, wie man später aus einer ziemlich allgemein übereinstimmenden Erfahrung gelernt hat. Durch ihre stärkende und reizende Kraft schaden Eisenmittel allen denjenigen, welche an chronischen Krankheiten leiden, die ihren Grund in einer Inflammation eines gewissen Theils, mit oder ohne fortdauernde Eiterung haben; z. B. in den ersten Stadien der Schwindsucht, bei gewissen Arten von Hämorrhoiden u. s. w., aber die Erfahrung hat gelehrt, daß diese schädlichen Wirkungen des Eisenoxyds durch Zusatz einer mäßigen Dosis Alkali aufgehoben werden, ohne daß die stärkende Kraft deswegen bedeutend verringert wird.

#### 17. Mangan. (*Manganium*.)

Dieses Metall kommt in beträchtlicher Menge in einer großen Anzahl Fossilien vor, und das zur Bereitung des Sauerstoffgases angewandte Mineral, der Braunstein, macht eines seiner reichsten Erze aus. Man findet es auch als Bestandtheil organischer Stoffe. Fourcroy und Vauquelin haben es in den Knochen gefunden, und man trifft es öfters in der Asche von Gewächsen an.

Das Mineral Braunstein ist schon früh bekannt gewesen, aber seine Zusammensetzung blieb bis zu Scheele's Zeiten unbekannt. Scheele beschrieb es, in den Abhandlungen der Königl. schwedischen Akademie der Wissenschaften für's Jahr 1774, als eine eigene Erde, die sich, nach der damaligen Art sich auszudrücken, in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit dem Brennaren verbinden konnte, und J. Gottl. Gahn bewies später, daß diese Erde zu einem Metall reducirt werden konnte, welchem er den Namen Magnesium gab, weil man Braunstein in lateinischer Sprache *Magnesia nigra* zu nennen pflegte. Da man später eine Verwechslung mit dem Namen *Magnesia* befürchtete, nannte man es *Manganium*; aber da die Entdeckung der metallischen Basis

der Talkerde, Magnesium, seit dieser Zeit gemacht und bestätigt worden ist, so hat man den von deutschen Chemikern vorgeschlagenen Namen Manganium für den im Braunstein befindlichen metallischen Körper angenommen.

Mangan ist eins von den Metallen, die den Sauerstoff am stärksten zurückhalten. Nach Gahn geschieht seine Reduction mit Kohlenpulver in einem mit Kohle ausgefüllten und lutirten Tiegel. Es fordert eine äußerst strenge und anhaltende Hitze und gewöhnlich ein Blasen von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Es gehört zu den strengflüssigeren Metallen, so daß es schwer hält, es in einem wohlgeflossenen, größeren Korne zu erhalten. Nach Johns Vorschrift erhält man es auf folgende Art: Kohlensaures Manganoxydul wird in einem verschlossenen Gefäße geglüht, das davon erhaltene Oxydul mit Oel gemischt und in einem bedeckten Tiegel zu Kohle gebrannt, welches einige Mal wiederholt wird. Die kohlige Masse wird feingerieben und nachher mit etwas Oel zu einem harten Teige gebildet. Dieser wird in einen mit Kohle ausgefüllten Tiegel gelegt und der übrigbleibende Raum mit Kohlenpulver gefüllt. Der Tiegel wird eine halbe Stunde erhitzt, um die Masse zu trocknen und das Oel zu zersetzen, worauf er lutirt und dann während  $1\frac{1}{2}$  Stunden der heftigsten Hitze, die der Tiegel ertragen kann, ausgesetzt wird. Man bekommt dann eine zusammengeschmolzene Metallkugel, die jedoch mit Kohlenstoff und Kiesel von der Asche der Kohlen sehr verunreinigt ist. John empfiehlt, es mit Borax in einem Kohlentiegel umzuschmelzen, wovon das Manganmetall nur wenig oxydirt wird. Es wird dadurch leichtflüssiger, bekommt einen größeren Glanz und wird so von Kohle befreit, daß es, nach Auflösung in Säuren, kein schwarzes Pulver zurückläßt; aber es ist dabei nicht entschieden, ob das Metall statt dessen nicht eine kleine Menge von Bor enthalte. Mangan hat eine in's Graue fallende Silberfarbe, der des harten Gußeisens ähnlich, und es giebt in feuchter Luft, oder wenn es mit feuchten Fingern berührt wird, einen unangenehmen Geruch, dem ähnlich, der sich verbreitet, wenn Guß-

aufbeiben in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, und welcher sich lange an den Fingern hält. Es hat einen schwachen metallischen Glanz und einen feinkörnigen Bruch. Mit Borax geschmolzen, erhält es einen größeren Glanz und krystallinisches Gefüge. Es ist weniger hart, als Gusseisen, und läßt sich feilen, ist spröde und läßt sich zu einem eisen grauen, metallisch glänzenden Pulver zerreiben. Sein eigenthümliches Gewicht ist = 8,013. Vom Magnet wird es nicht angezogen, erlangt indessen diese Eigenschaft durch einen sehr geringen Eisengehalt.

Dieses Metall kommt dem metallischen Radikal der Alkalien in seinen Eigenschaften sehr nahe, sowohl in Ansehung seiner starken Verwandtschaft zum Sauerstoff, als der Beschaffenheit seiner Oxyde; es bildet also gerade den Uebergang von diesen zu den Metallen. Es oxydirt sich sowohl in der freien Luft als im Wasser, und ist also eben so schwer in metallischer Form zu verwahren, als Kalium und Natrium. An der Luft läuft es mit gelblicher oder violetter Farbe an und zerfällt in kurzer Zeit zu einem schwarzen Pulver. In Wasser entwickelt es Wasserstoffgas. In Alkohol verändert es sich wenig, obgleich es auch darin nach einiger Zeit zerfällt. In Quecksilber läßt es sich verwahren, aber es scheint davon zum Theil aufgelöst zu werden. Da das Metall auf dem Quecksilber schwimmt, so muß es in einem umgewandten Gefaße aufbewahrt werden. Am besten ist es jedoch, das regulinische Metall entweder unter Steinöl zu verwahren, oder in eine gläserne Röhre zu legen, welche man, dem Regulus so nahe wie möglich, an beiden Enden zubläst. Black empfiehlt, das Metall mit einem farbenlosen Harzfirmik zu überziehen.

## Oxyde des Mangans.

Von dem Mangan kennen wir vier verschiedene Oxydationsstufen, wovon zwei Oxyde sind, die dritte ein Superoxyd und die vierte eine Säure ist. Man war veranlaßt zu glauben, daß dieses Metall Suboxyde bilden könnte, wovon das eine das braune Pulver sein würde, in welches

das Metall verwandelt wird, wenn es sich an der Luft oxydirt, und das andere würde man, nach Johns Versuchen, erhalten, wenn das Metall unter reinem Wasseroxydirt wird. Das erste dieser Oxyde ist jedoch nicht anderes, als eine dem Eisenoxyd-Oxydul analoge Verbindung von Oxyd mit Oxydul, und diese ist mit glänzenden Schuppen von Kohlenstoffmangan vermenget, welche wenn sie mit Wasser übergossen werden, ein übelriechendes Wasserstoffgas langsam entwickeln. Setzt man hingegen Chlorwasserstoffsäure zu, so erhält man sogleich eine braune Auflösung, die Chlor ausstößt, während die Schuppen sich mit Entwicklung von Wasserstoffgas und mit einem Rückstande von Kohle auflösen. Das zweite dieser vermeinten Suboxyde ist grün von Farbe, und würde, nach Johns Angabe, auf 100 Th. Metall 15 Th. Sauerstoff aufnehmen, und wenn es in kohlensaurem Gas erhitzt wird, kohlensaures Oxydul geben, während ein Theil der Säure zu Kohlenoxydgas reducirt wird. Man hat Johns Versuche nicht wiederholt; aber es fehlt nicht an Gründen, dieses Oxyd für Manganoxydul zu halten, dessen Farbe durch eine größere Vertheilung heller ist.

a) Manganoxydul ist dasjenige Oxyd, welches hauptsächlich die Basis der Mangansalze ausmacht. Man bereitet das Manganoxydul, nach Faraday, am leichtesten aus Braunstein oder dem natürlichen Superoxyd, wenn dieses, nach vorhergegangenem strengen Glühen zu feinem Pulver gerieben, mit gepulvertem Salmiak gemengt und damit sehr langsam, zuletzt bis zum gelinden Glühen erhitzt wird. Das Manganoxyd wird vom Wasserstoff des Ammoniaks zu Mangan reducirt; welches mit dem Chlor des Salmiaks sich zu Chlormangan verbindet. Ist das Manganoxyd hierbei etwas im Ueberschuss zugesetzt, so verbindet sich das Chlor mit keiner andern Basis, und man zieht nach dem Abkühlen das Mangansalz mit Wasser aus und schlägt es mit kohlensaurem Alkali nieder. Man bekommt es auch, wenn das Mangansuperoxyd geglüht und hierauf mit concentrirter Schwefelsäure angerührt wird, wobei die Masse sich erhitzt und zu einem



Salze geseht, welches eine Weile geglüht wird. Das Salz wird in Wasser aufgelöst und, so lange sich Eisenoxyd niederschlägt, mit kaustischem Ammoniak versetzt. Wenn die Flüssigkeit farblos und der Niederschlag weiß wird, so ist nur Mangan übrig, welches man mit kohlensaurem Alkali niederschlägt. Man bekommt das Oxydul aus dem kohlensauren Salze, wenn dieses bei gelinder Glühhitze in einem Gefäße geglüht wird, durch welches man während der Operation Wasserstoffgas leitet, und dieses läßt man so lange hindurch streichen, bis der Apparat abgekühlt ist. Das so erhaltene Oxydul ist dunkelgraugrün. Es oxydirt sich allmählich in der Luft, und wenn es noch warm der Luft ausgesetzt wird, so entzündet es sich, verbrennt und läßt ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches ich weiter unten erwähnen werde. Wird das Oxydul mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so bekommt man einen weißen Niederschlag, welcher Oxydulhydrat ist, aber welcher durch Oxydirung auf Kosten der Luft augenblicklich in's Braune überzugehen anfängt, und welcher, wenn er auf das Filtrum genommen und gewaschen wird, sich endlich in ein schwarzbraunes Pulver verwandelt, welches das Hydrat der nächsten Oxydationsstufe ist. Das Manganoxydul hat dieselbe Eigenschaft, wie Talkerde und Eisenoxydul, daß es nur zum Theil von kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird, und daß es aus einer kieselsäurehaltigen Flüssigkeit diese mitnimmt; man bekommt also immer bei der Analyse manganhaltiger Fossilien viel Kieselsäure mit dem Mangan gehalt gemengt, welche erst nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und nach dem Eintrocknen abgeschieden wird. Das Manganoxydul besteht aus 78,06 Th. Mangan und 21,94 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Mangan nehmen darin 28,1 Th. Sauerstoff auf.

b) Manganoxyd erhält man, wenn das Hydrat des Oxyduls in der Luft oxydirt, oder wenn salpetersaures Manganoxydul durch gelindes Erhitzen zerlegt wird. Es ist schwarz von Farbe, oder, wenn es in einer Flüssigkeit niedergeschlagen und vertheilt ist, dunkelbraun. Zu den

Säuren hat es eine schwache Verwandtschaft, aber es kann in einigen aufgelöst werden, ohne daß es sich zersetzt, z. B. in kalter Chlorwasserstoffsäure und bei einer gelinden Digestion in Schwefelsäure, wobei es dunkel gefärbte Auflösungen giebt. In einer höheren Temperatur wird es durch Beihülfe der Säuren zu Oxydul reducirt. Es verbindet sich mit Wasser und giebt ein leberbraunes Pulver, welches in zusammengebackenen Stücken beinahe schwarz aussieht. Es wird durch die Oxydation des Oxydulhydrats in der Luft gebildet. Das Manganoxydhydrat kommt theils in feinen Strahlen krystallisirt, theils in Octäedern, theils in glänzenden Stücken von der Härte des Feuersteins, theils als blumenkohlähnliche, zusammengewachsene lose Massen, und theils als eine Erde (Wad) im Mineralreich vor. Das krystallisirte Hydrat ist dem Ansehen nach dem Superoxyd so ähnlich, daß die Mineralogen sie sehr lange mit einander verwechselten, bis Arfvedson bei der Untersuchung eines ungewöhnlich schönen, krystallisirten Braunsteins von den Braunsteingruben bei Udenäs in Westgothland fand, daß es kein Mangansuperoxyd, sondern mit Wasser verbundenes Manganoxyd enthielt. Da das Oxydhydrat nur in wenigen Fällen statt des Superoxyds angewandt werden kann, so ist es nützlich, sie leicht von einander unterscheiden zu können. Die sicherste Probe ist, sie zum Pulver zu reiben. Das Superoxyd bleibt schwarz, aber das reine Hydrat wird nach dem Reiben hell leberbraun. Die Natur bringt oft diese beiden zusammengemengt hervor. Man erkennt an der dunkleren Farbe des Pulvers eine Einmischung von Superoxyd im Hydrat, und wenn das Superoxyd in einer gläsernen Röhre erhitzt wird, sieht man an der Menge des erhaltenen Wassers, ob es mit Hydrat gemischt ist. Das Oxydhydrat enthält 10 Procent Wasser, dessen Sauerstoff  $\frac{1}{3}$  des im Oxyd befindlichen ausmacht. Das Manganoxyd wird vor dem Löthrohr in Boraxglas und in Phosphorsalz mit rother oder violetter Farbe, nach seinem größeren oder geringeren Gehalte, aufgelöst, und das Glas behält diese Farbe, so lange es in der äußeren Flamme gehalten wird. In der

inneren wird es dadurch farblos, daß das Oxyd in Oxydul verwandelt wird; aber es kann seine Farbe wieder bekommen, wenn es auf's Neue in der äußeren Flamme lange gehalten wird, wobei sich das Oxydul auf's Neue Oxydirt. Das Manganoxyd besteht aus 70,34 Th. Metall und 29,66 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 42,16 Th. Sauerstoff auf.

Das Mangan bildet eine ähnliche Verbindung von Oxyd und Oxydul, wie das Eisen, welche wir Manganoxyd-Oxydul nennen wollen, und die immer hervorgebracht wird, wenn irgend ein Oxyd des Mangans stark erhitzt wird. Es ist leberbraun von Farbe, und kann, dem Ansehen nach, vom Hydrat des Oxyds nicht unterschieden werden, wenn dieses fein gepulvert ist. Man bekommt es am gewöhnlichsten aus letzterem, entweder durch Weißglühen, wobei erst Wasser und dann etwas Sauerstoffgas entweicht, oder auch durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul in offenen Gefäßen. Wird es mit einer verdünnten Säure, besonders Salpetersäure, übergossen, so wird es zersetzt, das Oxydul löst sich in der Säure auf, und es bleibt, wie ich unten zeigen werde, ein Hydrat des Superoxyds zurück. Die Chemiker sahen dieses lange für Manganoxyd und das Hydrat des Manganoxyps für das auf dem nassen Wege bereitete Mangansuperoxyd an, bis Arfvedson zeigte, daß es aus Oxyd und Oxydul in einem solchen Verhältniß zusammengesetzt sei, daß das erstere 3 Mal so viel Sauerstoff als das letztere enthält. Sein Sauerstoffgehalt ist in 100 Th. 27,25, und besteht aus beinahe gerade 69 Th. Oxyd und 31 Th. Oxydul. Es ist wahrscheinlich, daß dieses die Ursache der Amethystfarbe ist, welche das Mangan einigen seiner Salze, der Kieselsäure im Amethyst und dem Glase im Amethystfluß giebt.

c) Mangansuperoxyd (Braunstein) ist das schwarze Fossil, durch dessen Glühen in verschlossenen Gefäßen wir auf die leichteste Art Sauerstoffgas erhalten. Das Superoxyd wird bei dieser Operation zum Oxyd, oder bei stärkerem Feuer in Manganoxyd-Oxydul verwandelt. So

wie es in der Natur vorkommt, ist es stahlgrau, metallischglänzend und in Nadeln krystallisirt, die sich zu einer dichten, schweren Masse zusammenfügen. Bisweilen kommt es rein vor, aber am gewöhnlichsten ist es mit anderen Mineralien, z. B. Flussspath, Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Quartz u. s. w., mechanisch gemengt. Es giebt dann im Glühen eine nicht unbedeutende Menge Wasser; aber je reiner das Superoxyd ist, um so weniger Wasser giebt es \*). Das Mangansuperoxyd bietet in elektrochemischer Hinsicht eine höchst merkwürdige Eigenschaft dar, die nämlich, die Elektrizität zu leiten und in Berührung mit anderen Metallen in einem besonders hohen Grade negativ elektrisch zu werden; und da das reducirte Metall selbst eins von denen ist, die in Berührung mit anderen weniger brennbaren Metallen die stärkste positive Ladung annehmen, so giebt sein Superoxyd dem Golde und dem Silber in der Eigenschaft, die entgegen-

---

\*) Bei der Bereitung von Sauerstoffgas bekommt man häufig, oder beinahe immer, eine Menge Stickstoffgas, welches sich noch vor dem Sauerstoffgas entwickelt und dem Wasser folgt. Verschiedene Chemiker behaupten, daß dieses nur dann statt findet, wenn man das Glühen in steinernen Gefäßen vornimmt; aber ich habe diese Operation immer in eisernen Gefäßen verrichtet, und dennoch stets Stickstoffgas erhalten. Bisweilen bekam ich ein saures Wasser, dann und wann hatte auch das entweichende Stickstoffgas einen deutlichen Geruch von Stickstoffoxydgas. Wie dieser Stickstoff sich im Fossil befindet, ist nicht ausgemittelt. Black giebt an, daß Manganmetall, welches in eingeschlossener Luft oxydirt wird, eine geringere Menge Stickstoffgas hinterläßt, als die Luft anfangs enthielt, und daß dieses Metall also auch Stickstoff würde absorbiren können. Wenn diese Bemerkung einigen Grund hat, so gehört diese Absorbition vermuthlich einer geringen Bildung von Salpetersäure zu; denn es widerspricht allem, was wir bisher von anderen Metallen kennen, daß sie sich mit dem Stickstoff, als Stickstoff, sollten verbinden können. Man würde also annehmen können, um, wenn es mir hier erlaubt ist, durch eine Vermuthung den Mangel einer Untersuchung zu ersetzen, daß in mehreren Braunsteinarten eine kleine Menge eines überbasischen, salpetersauren Salzes sich gebildet habe, welches bei dem Glühen zu Stickstoffgas zersetzt wird, denn es scheint nicht wahrscheinlich zu sein, daß der Stickstoff ein Bestandtheil des Superoxyds wäre.

gesetzte anzunehmen, nichts nach \*). Da vermuthlich alle Superoxyde dieselben elektrischen Eigenschaften haben, so sehen wir ein, wie die ursprünglichen elektrischen Verhältnisse der Metalle vom Sauerstoff verändert werden. In metallischem Zustande sind sie gute Leiter. Als Suboxyde fahren sie fort es einigermaßen zu sein, werden als Oxyde oder Salzbasen sehr schlechte Halbleiter, und bekommen als Superoxyde ihre leitende Eigenschaft wieder; aber sie erregen jetzt in der elektrischen Säule stets negative Electricität.

Das Mangansuperoxyd wird mit Entwicklung von Sauerstoffgas von den Säuren zersetzt, wobei es in der Kälte zu Oxyd, aber in der Wärme, unter Entbindung von noch mehr Sauerstoff, zum Oxydul reducirt wird, während die Säuren damit Oxydulsalze bilden. Werden vegetabilische oder animalische Stoffe, z. B. Zucker, Weinsäure oder Oxalsäure, zu einem Gemenge des Superoxyds mit einer Säure gesetzt, so werden diese vom Sauerstoff des Superoxyds zerstört, und dieses wird ohne Entwicklung von Sauerstoffgas zu Oxydul reducirt.

Berthier hat gezeigt, daß, wenn Manganoxyd-Oxydul mit concentrirter Salpetersäure digerirt wird, sich Manganoxydul auflöst, unter Zurücklassung eines schwarzen Pulvers, welches das Hydrat des Superoxyds ist. Es besteht aus 95,5 Th. Superoxyd und 4,5 Th. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt  $\frac{1}{4}$  von dem des Superoxyds beträgt. Berthier erhielt noch ein anderes Hydrat des Superoxyds, als kohlensaures Manganoxydul mit Wasser angerührt, einem Strom von Chlor ausgesetzt, und das dabei gebildete schwarze Pulver wohl gewaschen wurde. Dieses Hydrat besteht aus 88 Th. Superoxyd und 12 Th. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt  $\frac{1}{4}$  von dem des Superoxyds beträgt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß die Analyse hier ein in so fern fehlerhaftes Resultat ge-

---

\*) Scheiben von Brannstein passen jedoch nicht recht in der elektrischen Säule, weil sie porös sind und von der in den Pappscheiben befindlichen Flüssigkeit durchdrungen werden.

geben hat, daß der Sauerstoffgehalt des Wassers  $\frac{1}{4}$  von dem des Superoxyds hätte betragen sollen.

Das Mangansuperoxyd wird sehr häufig in chemischer Hinsicht angewandt, nämlich zur Bereitung von Sauerstoffgas, von Bleichwasser und von Chlorverbindungen; bei der Glasbereitung, um dem Glase die Eisenfarbe zu nehmen; durch Mischung mit Wasser, um dieses auf See-reisen gegen das Verderben zu schützen, wobei einige Pfund für jedes Fass hinreichend sein sollen u. s. w. Das Superoxyd enthält auf eine gegebene Menge des Metalls 2 Mal so viel Sauerstoff als das Oxydul, d. h. 100 Th. Metall nehmen 58,33 Th. Sauerstoff auf, und es besteht aus 64,01 Th. Metall und 35,99 Th. Sauerstoff, wovon es beim Glühen 9 Th. abgibt, wenn es zu Oxyd reducirt wird, und in der Reduction zu Manganoxyd-Oxydul giebt es 12 Th. ab.

d) Mangansäure. Seit längerer Zeit ist eine Verbindung bekannt gewesen, die man erhält, wenn Manganoxyd bei gelinder Hitze mit Salpeter oder mit kaustischem Alkali in einem offenen Gefäße geschmolzen wird, und man hat derselben den Namen *Chamaeleon minérale* deswegen gegeben, weil ihre Auflösung oft ohne sichtbare Ursachen die Farbe von Grün durch Violett zu Roth wechselt und endlich farblos wird. Mehrere Chemiker haben sich mit der Untersuchung über die Natur dieser Verbindung beschäftigt, die jedoch unbekannt geblieben ist, bis sie von Chevillot und Edwards im Jahre 1818 ausgemittelt wurde. Sie fanden, daß die Oxyde des Mangans, in verschlossenen Gefäßen mit kaustischem Kali erhitzt, kein Chamaeleon geben, aber daß sie, wenn sie der Luft ausgesetzt sind, Sauerstoffgas aufnehmen und diese Verbindung bilden. Ist überschüssiges Alkali vorhanden, so erhält man eine geschmolzene, schöne, grasgrüne Masse, worin die Farbe so hoch ist, daß die geringsten Mengen von Manganoxyd das Alkali färben; man bedient sich deswegen dieser Eigenschaft des Manganoxyps, um vor dem Löthrohr seine Anwesenheit in Mineralstoffen auf die Art zu entdecken, daß man auf einem

kleinen Platinbleche den Stoff, der geprüft werden soll, mit ein wenig kohlen saurem Kali oder Natron mengt, und ihn bis zum Schmelzen des Alkali's erhitzt, in welchem Falle er nach dem Abkühlen grün wird, wenn Mangan sich darin befand. Nimmt man eine größere Menge Manganoxyd, so erhält man, statt einer grünen Masse, eine ganz schwarze, welche sich mit einer schönen purpurrothen Farbe in Wasser auflöst, und aus welcher Auflösung man durch Abdampfung purpurrothe Krystalle erhält. Diese Krystalle sind ein neutrales Salz von Kali mit Mangansäure. Chevillot und Edwards, welche zuerst die Existenz dieser Säure bewiesen, glückte es nicht dieselbe isolirt zu erhalten; sie fanden aber, daß wenn mangansaures Kali mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wurde, sich ein purpurrothes Gas entwickelte, welches sich in rothen Streifen auf den Seiten des Gefäßes condensirte, sich aber in wenigen Augenblicken in Manganoxyd-Oxydul zersetzte. Forchhammer versuchte nachher diese Säure dadurch zu erhalten, daß er salpetersaures Bleioxyd mit mangansaurem Kali fällte, und den Niederschlag dann durch verdünnte Schwefelsäure zersetzte, wodurch er wirklich eine geringe Menge Mangansäure in Wasser aufgelöst erhielt. Die am besten geglückten Versuche, diese Säure abzuscheiden, sind von Frommherz. Nach seiner Vorschrift wird die Säure auf folgende Weise erhalten: Man vermischt sehr genau 2 Th. salpetersaure Baryterde mit 1 Th. Manganoxyd, und erhitzt dann das Gemenge bis zum Rothglühen. Nach dem Erkalten ist die Masse grün. Sie wird zu feinem Pulver gerieben, mit 24 bis 30 Mal ihres Gewichts Wasser vermischt, und hierdurch ein Strom von kohlen saurem Gas geleitet, während man fleißig umrührt. Es bildet sich kohlen saurer Baryt und eine tief violette Auflösung von Mangansäure in Wasser. Wenn das auf dem Boden liegende kein unzersetztes grünes Pulver mehr zu enthalten scheint, läßt man die Flüssigkeit klar werden und gießt sie dann von dem Niederschlage ab, welcher, außer kohlen saurer Baryterde, eine Portion Manganoxyd von zer-

setzter Säure enthält. Die klare Flüssigkeit wird  $\frac{1}{4}$  Stunde lang zur Verjagung der Kohlensäure gekocht, wobei kohlen-saure Baryterde und Manganoxyd, von wieder zersetzter Säure, niedergeschlagen werden. Man läßt die Flüssigkeit klar werden und dampft sie dann kochend bis zu  $\frac{1}{4}$  ein, worauf man sie wieder klar werden läßt, und hierauf dampft man sie bis zu einem geringen Rückstande ab. Während dieser Abdampfungen wird die Säure beständig zersetzt und läßt Manganoxyd fallen, so daß es schwer ist, die Flüssigkeit ganz frei von Oxyd zu erhalten. Beim Erkalten der zuletzt übrig gebliebenen Flüssigkeit schießt die Säure in einer Zusammenhäufung von kleinen nadelförmigen Krystallen an. — Man kann auch durch Schwefelsäure die Baryterde in dem mangansauren Salze abscheiden, aber die Säure wird dann beim Abdampfen bedeutend mehr zersetzt.

Die erhaltene krystallisirte Säure ist wasserhaltige Mangansäure. Sie kann nicht wasserfrei erhalten werden, und wird selbst bei gewöhnlicher Temperatur der Luft zersetzt, wenn man versucht, sie von ihrem Wasser im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu befreien. Die Farbe der Krystalle ist dunkel carminroth. Die Säure schmeckt erst süßlich, dann bitter und zusammenziehend. Die Krystalle haben keinen Geruch. Sie färben die Haut braun, dadurch, daß die Säure zersetzt wird und sich Manganoxyd abscheidet. Unter günstigen Umständen ist sie flüchtig. Wird das grüne mangansaure Kali (*Chamaeleon minerale*) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und bis zu  $+130^{\circ}$  erhitzt, so bildet sich ein violetter Dampf, und es destillirt mit der Schwefelsäure Mangansäure über. Diese Dämpfe haben einen ganz eigenthümlichen Geruch, welchen man auch an dem kohlen-sauren Gase wahrnimmt, welches bei der Darstellung der Säure weggeht. Die Auflösung der Mangansäure in Wasser ist in Refraction dunkel violett und in Reflection dunkel carminroth. Durch Verdünnung mit viel Wasser wird sie hell carminroth. Das Licht zersetzt die aufgelöste Säure allmählich. Auch Wärme zersetzt sie. Ist die Flü-



sigkeit sehr verdünnt, so fängt sie schon bei  $+50^{\circ}$  an sich zu zersetzen, dagegen kann die mehr concentrirte Auflösung Stunden lang ohne bemerkenswerthe Zersetzung gekocht werden. Die krystallisirte Säure verliert bei einer Temperatur, welche noch nicht zu vollen  $+100^{\circ}$  geht, ihr Wasser, und mit diesem auch einen Theil ihres Sauerstoffs, und verwandelt sich in Manganoxyd.

Die Mangansäure wird nicht von Sauerstoff, Stickstoff oder Chlor verändert. Jod wird auf ihre Kosten zu Jodsäure oxydirt. Schwefel, Phosphor und Kohle oxydiren sich zu Säuren in ihrer Auflösung. Ein Strom von Wasserstoffgas zersetzt dieselbe, so wie auch Phosphor- und Kohlenwasserstoffgas, alle Wasserstoffsäuren und Schwefelkohlenstoff. Von Sauerstoffsäuren mit einfachem Radikal wird sie nicht verändert, wohl aber von denen mit zusammengesetztem Radikal, so wie von allen niedrigeren Säurestufen. Sie oxydirt Metalle, selbst Silber. Sie wird von allen organischen Stoffen zersetzt, sie kann deshalb auch nicht filtrirt werden, weil sie vom Filtrirpapier zersetzt wird. — Mit Kali, Natron, Baryterde und Strontianerde giebt sie bestimmte Salze; mit den übrigen Basen bildet sie nicht einmal durch doppelte Zersetzung deutliche Verbindungen. Der von salpetersaurem Bleioxyd und mangansaurem Kali gebildete Niederschlag ist, nach Frommherz, ein Gemenge von Bleisuperoxyd und Manganoxyd, welcher beim Uebergießen mit Schwefelsäure wieder Mangansäure erzeugt. Die Mangansäure besteht aus 58,73 Th. Mangan und 41,27 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen darin 70,267 Th. Sauerstoff auf, in Folge dessen die Sauerstoffmengen in den bekannten Oxydationsstufen des Mangans sich verhalten wie 2, 3, 4 und 5. — Die wasserhaltige Säure enthält  $8\frac{1}{2}$  Procent Wasser, dessen Sauerstoff  $\frac{1}{2}$  von dem der Säure be trägt. Die Sättigungscapacität der Mangansäure ist 8,254 oder  $\frac{1}{2}$  von ihrem Sauerstoffgehalt.

Es ist gewiß ein sehr merkwürdiger Umstand, daß ein den Alkali bildenden Metallen so nahe verwandtes Metall, dessen Oxydul eine der stärksten Salzbasen ist,

auf seiner höchsten Oxydationsstufe eine Säure bildet. Gleichwohl liegt eine Tendenz dazu offenbar in der ganzen elektropositiven Metallreihe. Mit einer gewissen Portion Sauerstoff behält das Metall noch seine elektropositive Natur, mit einer vermehrten Menge wird jene vermindert, hört aber nicht auf; eine noch größere Menge zerstört dieselbe, und noch mehr darüber kehrt sie ganz um, d. h. in den niedrigsten Oxydationsgraden, worin das Radikal vorherrscht, werden die elektrischen Beziehungen des Oxyds von denen des Radikals bestimmt, und in den höchsten, worin der Sauerstoff die Oberhand hat, werden sie von denen des Sauerstoffs bestimmt. Die Alkali bildenden Metalle bleiben dabei stehen, daß ihre elektropositiven Beziehungen im Superoxyde zerstört sind; aber es wäre nicht unmöglich, daß man künftig noch höhere und elektronegative Oxyde dieser Metalle entdeckte. Bei anderen Metallen, z. B. bei dem Uran und dem Eisen, ist das erste Oxyd eine starke Salzbasis, und die zweite auf einmal eine schwache, und spielt gegen die stärkere Basis die Rolle einer schwachen Säure; und endlich finden wir beim Kobalt und Mangan ein Superoxyd, welches ein elektrischer Leiter mit bestimmten elektronegativen Beziehungen ist, ähnlich denen der elektronegativen Metalle, und die nächste Oxydationsstufe darüber ist eine Säure, gleichsam als wäre das Superoxyd ihr Radikal gewesen.

#### Schwefelmangan.

Bergman versuchte vergebens, Mangan mit Schwefel zusammenzuschmelzen. Mangan scheint also mit Zink und Eisen die gemeinschaftliche Eigenschaft zu haben, erst bei einer so hohen Temperatur mit Schwefel verbunden werden zu können, daß dieser vorher verflüchtigt wird. In der Natur kommt es bisweilen als ein schwarzes, dichtes, hellglänzendes Fossil, Manganglanz genannt, vor, welches, gerieben, ein grünes Pulver giebt. Künstlich wird Schwefelmangan auf dem trockenen Wege erhalten, wenn

Manganoxyd, mit Schwefel gemengt, erhitzt wird. Es entwickelt sich schwefelichte Säure, und es bleibt ein grünes Pulver zurück, welches unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren sich auflöst. Man hielt es lange für eine Verbindung von Manganoxydul und Schwefel. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelmangan, wenn essigsäures Manganoxydul mit Schwefelwasserstoffgas, oder wenn ein Manganoxydulsalz mit einem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalze gefällt wird. Der Niederschlag ist schön brandgelb, in's Rothe spielend, nimmt an der Luft erst eine ziegelrothe und dann eine weiße Farbe an. Auf's Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und in Destillationsgefäßen erhitzt, giebt er Wasser und wird grün. Man hat es als schwefelwasserstoffsaures Manganoxydul angesehen; aber nach dem, was wir über das Verhältniß des Schwefelwasserstoffs und im Allgemeinen über die Wasserstoffsäuren zu Salzbasen vorzugsweise angenommen haben, ist es wahrscheinlicher, daß es wasserhaltiges Schwefelmangan ist. Schwefelmangan enthält 36,12 Procent Schwefel und ist dem Oxydul proportional.

Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Auflösung von Schwefelkohlenstoff in kaustischem Kali vermischt, so bekommt man einen graugrünen Niederschlag, welcher, wenn man das Gemenge umrührt, so daß der Niederschlag auf die Oberfläche der Flüssigkeit kommt, eine schöne Purpurfarbe annimmt. Diese verschwindet allmählich, und es bleibt endlich nur das gewöhnliche blaß-ziegelrothe Schwefelmangan zurück.

Phosphormangan erhält man, nach den gewöhnlichen Methoden, sehr leicht. Es ist weiß, metallischglänzend, in der Luft unveränderlich, spröde, körnig im Bruch und leichtflüssig.

Im Schmelzen verbindet sich Mangan immer mit Kohlenstoff, und John hat es von einem so großen Kohlengehalt erhalten, daß es eine graphitähnliche, grobblättrige, krystallinische, schwarzgraue Masse gebildet hat, die, mit den gewöhnlichen äußeren Charakteren des Graphits, nur Kohlenstoffmangan, ohne Spuren von Eisen,

enthält; und nach Wollastons Untersuchung enthält der künstliche Graphit nicht selten viel Mangan.

Auch mit Kiesel kann das Mangan verbunden werden, wenn Kieselsäure zugleich mit dem Manganoxyd von Kohlenstoff reducirt wird.

Mangan kann mit mehreren Metallen, z. B. Gold, Silber, Kupfer, Zinn und Eisen zusammengeschmolzen werden. Von diesen verdient seine Verbindung mit dem Eisen die größte Aufmerksamkeit. Das Eisen verbindet sich leicht mit dem Mangan. Eine größere Menge Mangan giebt dem Eisen eine weißere Farbe, macht es hart und spröde; davon hängt die größere Anwendbarkeit des manganhaltigen Eisens zu Stahl ab. Ein wenig Eisen im Manganmetall macht es magnetisch und vermindert seine Oxydationsfähigkeit in der Luft. Mit Quecksilber, Zink, Antimon und Blei hat man es nicht verbinden können. Ob es sich mit den andern Metallen verbinden könne, ist noch nicht untersucht.

Im oxydirten Zustande wird das Mangan, wie schon erwähnt, zu verschiedenem chemischen Behufe, zur Amethystfarbe der Glasflüsse und zum Malen auf Fayance und Porzellan angewandt. Man bedient sich desselben bei den Glashütten, um durch einen angemessenen Zusatz bei der Glasbereitung die gelbgrüne Farbe, welche das Glas von eisenhaltigen Materialien annimmt, wegzunehmen. Diese Wirkung des Manganoxyds war schon in älteren Zeiten bekannt. Plinius d. Ä. sagt, daß man mit *Lapis magnes* vom Glase Eisen und Farbentrübungen wegnehme, und von dieser Namenverwechslung mit dem Magnetstein hat das Mangan vermuthlich seinen Namen erhalten.

#### 18. Cerium.

Dieses Metall kommt in einem Fossile von der Bastnäs-Grube in Westmanland in Schweden vor. Das Fossil ist sehr schwer und bekam deswegen von älteren Mineralogen den Namen Bastnäs Schwerstein. Es ist später, nach dem darin enthaltenen Metall, Cerit genannt

worden. Das Metall wurde im Jahr 1803 von Hisinger und von mir, und zu derselben Zeit von Klaproth entdeckt, welcher den unbekanntem Mineralkörper als eine Erde beschrieb, die er Ochroiterde nannte. Hisinger und ich gaben ihm den Namen Cerium; da wir diesen Namen von Ceres herleiteten, haben mehrere deutsche Verfasser später geglaubt, daß er nach der Declination von Ceres zu Cererium müßte gebildet werden; aber da die Derivation von keiner Bedeutung und der darnach geänderte Name unangenehmer und für die Aussprache schwerer ist, so habe ich geglaubt, das Wort Cerium beibehalten zu müssen. Dieses Metall ist seitdem von Ekeberg, Thomson und Wollaston in Mineralien von Grönland gefunden worden. Ich habe gefunden, daß es ein beständiger Bestandtheil des Gadolinitis ist, und daß es in der Gegend von Fahlun in Verbindung mit Flußsäure vorkommt und einen Bestandtheil mehrerer dort gefundener Mineralien ausmacht. Es ist auch ein Bestandtheil des Orthits, der ein im scandinavischen Granit nicht selten vorkommendes Mineral ist.

Das Cerium ist schwer zu reduciren. Vauquelin reducirte weinsaures Ceroxydul in einer Retorte von Porzellan mit Kienruß und Oel. Er bekam das Metall in kleinen Kugeln, von welchen sich ein Theil sublimirt hatte. Es war grau, spröde, härter als Gufseisen, und nur in Königswasser auflöslich. Nach Vauquelines Versuchen zu schließen, läßt sich das Metall bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigen. Wird das Ceroxydul mit Kalium zusammen erhitzt, so reducirt es sich nicht, und man bekommt ein nichtmetallisches, graues Pulver, welches größtentheils Oxydul ist. Es läßt sich aus seinen Auflösungen in Säuren weder von der elektrischen Säule, noch von Kalium reduciren. Aber durch Childrens große Batterie von 22 Paaren 2 Ellen langen Platten wurde es reducirt, verflog und verbrannte dabei mit lebhaftem Feuer. Mosander hat versucht, wasserfreies Chlorcerium (erhalten durch Erhitzen von Schwefelcerium in Chlorgas) mit Kalium zu reduciren, und fand da-

bei, daß das Cerium mit einer heftigen, fast einer Explosion nahe kommenden Entwicklung von Wärme reducirt, und eine graue Masse erhalten werde, die eine Legirung von Cerium mit Kalium ist, die in Wasser Wasserstoffgas entwickelt, während sich das Kalium auflöst und das Cerium als ein graues Metallpulver zurückläßt. Getrocknet und erhitzt verbrennt es mit Lebhaftigkeit zu Ceroxyd; von Wasser wird es nur schwer oxydirt, aber selbst von schwachen Säuren, z. B. Essig, mit Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst. Es bleibt demnach auszumitteln übrig, was die von Vauquelin erhaltenen sublimirten Metallkugeln gewesen sind.

#### Ceroxyde.

Das Cerium hat zwei bekannte Oxydationsstufen: Oxydul und Oxyd. *a*) Ceroxydul erhält man, wenn Cerit (welcher, nach Hisingers Versuchen, aus 68,6 T. Ceroxydul, 18 T. Kieselsäure,  $1\frac{1}{4}$  T. Kalkerde, 2 T. Eisenoxyd und  $9\frac{1}{2}$  T. Wasser besteht) mit Königswasser übergossen und gekocht wird. Die erhaltene Auflösung wird zur Trockne abgedampft und gelinde erhitzt, worauf die Masse auf's Neue in Wasser aufgelöst und mit benzoësaurem Ammoniak niedergeschlagen wird. Das Abgeschiedene ist benzoësaures Eisenoxyd. Die rückständige Auflösung wird mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen und der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Oxydul und Oxyd ist, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, abgedampft und in einer Retorte geglüht, so lange er nach Chlor riecht. Das rückständige Salz wird in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Kali niedergeschlagen. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag ist das Hydrat des Oxyduls, welches beim Zutritt der Luft schnell gelb zu werden anfängt. Man kann das Oxydul nicht in trockner oder wasserfreier Gestalt erhalten. Versucht man in Destillationsgefäßen kohlen-saures Ceroxydul zu glühen, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher Kohlensäure enthält, gebildet auf Kosten eines Theiles Kohlensäure. Auch wenn das Oxyd in Wasserstoffgas geglüht wird, erhält man denselben

ben gelben Körper, eine Verbindung der beiden Oxyde. 100 Th. Ceroxydul bestehen, nach Hisingers Analyse, aus 14,82 Th. Sauerstoff und 85,18 Th. Cerium, oder 100 Th. Metall nehmen 17,41 Th. Sauerstoff auf.

b) Ceroxyd erhält man, wenn salpetersaures Ceroxydul im Glühen zersetzt wird. Man erhält es auch, wenn das kohlensaure Oxydul in freier Luft geglüht wird. Das geglühete Oxyd ist ziegelroth und pulverförmig. Es wird in Säuren leicht aufgelöst. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt es beim Erwärmen Chlor. In der äußeren Flamme mit Borax oder phosphorsatrem Natronammoniak geschmolzen, wird das Oxyd zum klaren Glase aufgelöst, welches, noch heiß, tiefroth ist, aber beim Erkalten die Farbe verliert. In der inneren Flamme wird das Glas farbenlos. Werden klare Glaskugeln von Ceroxyd mit Borax und mit dem Phosphorsalze zusammengeschmolzen, so werden sie nachher undurchsichtig. Nimmt man mehr Oxyd, als der Fluß aufnehmen kann, so mischt es sich mit dem Glase zur gelblichen Emaile. Wird eine Auflösung eines Ceroxydsalzes durch kaustisches Kali gefällt, so wird eine schleimige hellgelbe Materie niedergeschlagen, welche das Hydrat des Oxyds ist, und beim Trocknen dunkelgelb wird. Wird ein Oxydsalz durch kaustisches Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag gewöhnlich ein basisches Salz. Das Hydrat wird weder auf dem nassen, noch auf dem trockenen Wege von kaustischen Alkalien aufgelöst, aber kohlensaure Alkalien lösen es etwas mit gelber Farbe auf. Das Ceroxyd besteht aus 79,9 Th. Metall und 20,7 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 26,115 Th. Sauerstoff, d. h.  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel als im Oxydul auf.

Ceroxyd - Oxydul wird erhalten, wenn Ceroxyd in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, oder wenn oxalsaures oder kohlensaures Ceroxydul durch trockne Destillation in strenger Weißglühhitze zersetzt werden. Es bildet ein citrongelbes Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure mit Entwicklung von Chlor auflöst, und welches sich durch Verbrennung in offener Luft in Oxyd

verwandelt. Das Verhältniß, worin beide Oxyde mit einander verbunden sind, ist noch nicht untersucht.

#### Schwefelcerium.

Dieser Körper wurde zuerst von Mosander dargestellt. Er kann auf zweierlei Art erhalten werden, und besitzt nach der verschiedenen Bereitungsart auch verschiedenes Ansehen. Leitet man in der Glühhitze Schwefelkohlenstoff über Kohlensaures Ceroydul, so erhält man ein Schwefelcerium, welches roth ist, ähnlich der Mennige, porös und leicht. Von Luft und Wasser wird es nicht verändert. Wird Ceroyd mit Hepar in großem Ueberschuß in einem bedeckten Gefäße und bei Weißglühhitze geschmolzen, und hierauf die Hepar mit Wasser ausgezogen, so bleibt Schwefelcerium in Form ganz kleiner, gelber, glänzender Schuppen zurück, welche mit gepulvertem Musivgold Aehnlichkeit haben und, unter dem Microscop betrachtet, mit gelber Farbe sich durchscheinend zeigen; — Diese beiden, dem Aeußeren nach ungleichen Arten von Schwefelcerium werden von Säuren leicht mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und ohne Rückstand von Schwefel aufgelöst. Von dem gelben erhält man bisweilen eine geringe Spur davon, welche jedoch nicht wesentlich zur Zusammensetzung zu gehören scheint. Das Schwefelcerium besteht aus 74 Th. Cerium und 26 Th. Schwefel.

Cerium hat noch eine höhere Schwefelungsstufe, welche in der Zusammensetzung dem Oxyde entspricht; sie konnte aber noch nicht in isolirter Gestalt erhalten werden, jedoch in Verbindung mit electronegativen Schwefelmetallen als ein Schwefelsalz. Versucht man, mit Schwefelkalium ein Oxydsalz niederzuschlagen, so erhält man ein Gemenge von Oxydulhydrat und Schwefel.

Man erhält ein Oxysulphuretum, wenn Kohlensaures Ceroydul mit Schwefel destillirt, oder in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas geglüht wird. Es ist ein grünliches Pulver, welches sich in Säuren mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung



von Schwefel auflöst. Es enthält gewöhnlich eine mechanische Einmischung von etwas basisch schwefelsaurem Ceroydul.

Phosphor, den man in eine neutrale und concentrirte Auflösung von Cerchlorür eingelegt hat, umkleidet sich nach und nach mit einem Häutchen, welches durch Schmelzen des Phosphors in warmen Wasser leicht abgetrennt werden kann. In der Luft wird es zersetzt, giebt phosphorige Säure und läßt phosphorsaures Ceroydul zurück. Phosphorsaures Ceroydul, in einem mit Kohle ausgefüllten Tiegel einer heftigen Hitze ausgesetzt, wurde, nach Mosander, zusammengebacken, aber weder geschmolzen noch zu Phosphorcerium reducirt. Ceroyd, in einer Porzellanretorte mit Oel destillirt, giebt, nach Laugier, ein schwarzes Pulver, welches Kohlenstoffcerium ist. Wird es noch warm herausgenommen, so entzündet es sich und verglimmt zu Ceroyd. Mosander fand, daß oxalsaures Ceroydul, in einer Porzellanretorte destillirt, bei der Auflösung in Säuren einen schwarzen Rückstand von Kohlenstoffcerium giebt, welches nicht von der Säure angegriffen wird, aber, getrocknet und erhitzt, mit Lebhaftigkeit verbrennt und Ceroyd hinterläßt. Die Verbindungen des Cermetalls mit anderen Metallen sind wenig bekannt. Gahn reducirte das Oxyd mit Kohle und mit Eisenoxydul, und bei einem anderen Versuche mit Bleioxyd gemischt. Das erstere Gemenge gab eine graue, poröse Masse, die sich vor der Feile metallisch zeigte, vom Magnet gezogen wurde, und welche sehr spröde war. Das Gemenge von Bleioxyd, Ceroyd und Kohle gab eine schwarze, wenig zusammenhängende Masse, die, mit einem polirten Blutstein auf Papier gerieben, metallischen Glanz annahm. Nur in einem zusammengefalteten Papier aufbewahrt, hat es sich, nach Verlauf von 19 Jahren, unverändert erhalten.

---

---

**Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.**

---

115  
K