

Löthrohr in der Boraxperle zu erkennen. Kleine Mengen davon, in die Boraxperle gebracht, und mit der Oxydationsflamme erhitzt, färben die Perle schön grün (borsaures Kupferoxyd). Durch Behandeln in der Reductionsflamme wird die Perle farblos und beim Erkalten undurchsichtig roth von ausgeschiedenem Kupferoxydul.

---

## Edle Metalle.

---

### Quecksilber.

(Chemisches Zeichen: Hg. — Atomgewicht: 200.)

Quecksilber ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall (vgl. indess Gallium, S. 526); es besitzt vollen Silberglanz, daher sein Name (aus Quick, beweglich, und Silber zusammengesetzt; lat. *hydrargyrum* oder *argentum vivum*). Es gehört zu den selteneren, d. h. wenig verbreiteten Metallen, aber da, wo es auftritt, findet es sich häufig in reichlicher Ablagerung. Es kommt im Mineralreich theils gediegen, theils und hauptsächlich an Schwefel gebunden, als Zinnober, vor. Seit Jahrhunderten bekannt sind die Quecksilberbergwerke von Idria in Oesterreich und die von Almaden in Spanien. Auch China liefert viel Quecksilber. Sehr bedeutende Mengen Quecksilbererz sind neuerdings in Californien entdeckt, von wo beträchtliche Quantitäten Quecksilber in den Handel gelangen.

Die Gewinnung des Quecksilbers aus dem Zinnober, d. i. Schwefelquecksilber, geschieht im Kleinen durch Glühen einer Mischung desselben mit Aetzkalk in eisernen Retorten, deren Hals in einen Behälter mit Wasser mündet. Dabei bilden sich Schwefelcalcium und Quecksilberoxyd, welches letztere bei Glühhitze in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Das Quecksilber sammelt sich in der Vorlage unter dem Wasser an, der Sauerstoff entweicht, aber nur theilweise, der grössere Theil dient zur Oxydirung des entstandenen Schwefelcalciums zu schwefelsaurem Kalk.

Im Grossen wird das Quecksilber durch Rösten des Zinnobers

in Flammöfen dargestellt. Der Schwefel verbrennt, und die Quecksilberdämpfe nebst der schwefligen Säure werden gezwungen, eine Reihe von Kammern zu passiren, in welchen das Quecksilber sich verdichtet und auf dem Boden ansammelt.

Das käufliche Quecksilber ist, auch wenn es destillirt war, nie ganz rein, es enthält entweder mechanische Verunreinigungen, oder kleine Mengen von Zink, Blei und anderen, mehr oder weniger flüchtigen Metallen aufgelöst. Die Gegenwart der einen wie der andern giebt sich dadurch zu erkennen, dass, wenn man mit der Hand durch ein solches Quecksilber hindurch fährt, schmutzige matte Metallfäden auf der Epidermis haften bleiben, wogegen reines Quecksilber vollkommen abfließt. — Mechanische Verunreinigungen werden durch Filtriren getrennt und zwar so, dass man das Quecksilber durch ein an die Trichterwand eng anschliessendes Papierfilter laufen lässt, dessen Spitze mit einer Nadel durchbohrt ist. Die Unreinigkeiten bleiben dann auf dem Filter haften. — Um das Quecksilber von darin aufgelösten Metallen zu befreien, wird es in einer flachen Schale mit einer Schicht von verdünnter Salpetersäure bedeckt und häufig umgerührt. Die Salpetersäure oxydirt das Quecksilber zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches unter Mitwirkung der Salpetersäure seinen Sauerstoff auf die beigemischten Metalle überträgt. Nachdem man das Ganze mehrere Stunden, nach Umständen einen Tag, sich überlassen hat, entfernt man die aufschwimmende saure Flüssigkeit so weit wie möglich durch Abschöpfen, bringt dann das Quecksilber auf einen Scheidetrichter, und filtrirt das ablaufende blanke Metall auf die angegebene Weise durch Papier. In der Regel genügt eine einzige derartige Operation, um das Quecksilber chemisch rein zu erhalten.

Das Quecksilber hat ein beträchtlich hohes Eigengewicht; dasselbe beträgt bei  $0^{\circ}$  13.6. Bei  $-40^{\circ}$  wird es fest, krystallinisch, hämmerbar, und hat in diesem festen Zustande ein spezifisches Gewicht von 14.4. — Obgleich es erst bei  $360^{\circ}$  siedet, verdunstet es doch schon bei gewöhnlicher Temperatur, was man leicht daran erkennt, dass ein Goldblech, in einem Gefäss mit Quecksilber über diesem frei schwebend aufgehängt, nach einiger Zeit sich mit Quecksilber bekleidet, amalgamirt, und weiss wird.

An der Luft hält sich das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Erst bei gegen  $300^{\circ}$  nimmt es Sauerstoff

daraus auf, und verwandelt sich damit in röthes Quecksilberoxyd, welches das Metall bedeckt. — Es ist in Wasser durchaus unlöslich, wird auch von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, auch concentrirte Schwefelsäure greift es bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, aber in der Hitze verbindet es sich damit zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd unter Entbindung von schwefliger Säure. — Das beste Lösungsmittel für Quecksilber ist die Salpetersäure, welche damit je nach Umständen salpetersaures Quecksilberoxyd oder das Oxydulsalz erzeugt.

Der Quecksilberdampf und die Quecksilberverbindungen, besonders die löslichen, sind sehr giftig, ersterer erzeugt Speichelfluss. Niedere Thiere gehen in einer Atmosphäre zu Grunde, welche Spuren von Quecksilberdampf enthält. Ein paar Tropfen Quecksilber in Kisten mit Käfer- oder Schmetterlingsammlungen gebracht, reichen hin, die Thiere daraus zu verjagen oder zu tödten, welche der Sammlung sonst so leicht verderblich sind.

---

### Verbindungen des Quecksilbers.

Das Quecksilber hat mit dem Kupfer in so fern Aehnlichkeit, als von ihm gleichfalls zwei Reihen von Verbindungen existiren, in deren einer das einfache Quecksilberatom als zweiwerthiges Radical fungirt, während in der anderen Reihe das Doppelatom Quecksilber die gleiche Rolle spielt. Wir unterscheiden sie durch die Bezeichnung: Quecksilberide und Quecksilberüre. Viele derselben sind sehr geschätzte, kräftig wirkende Arzneimittel.

---

### Quecksilberide.

Quecksilberoxyd:  $\text{Hg O}$ . — Wird Quecksilber an der Luft oder im Sauerstoff auf ungefähr  $300^{\circ}$  erhitzt (s. S. 61), so oxydirt es sich und bekleidet sich mit einer rothen Schicht von Quecksilberoxyd. Diese Vereinigung geht jedoch zu langsam von Statten, um erhebliche Mengen des Oxyds zu gewinnen. Leichter und in reichlicher Menge erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen einer

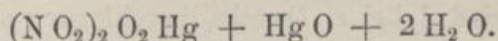
Mischung von trockenem salpetersaurem Quecksilberoxyd mit demselben Gewicht Quecksilber, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Es hinterbleibt als schweres krystallinisches rothes Pulver, von 11.2 specif. Gewicht, welches durch Reiben hellere Farbe annimmt, orangegelb wird.

Neben diesem rothen, krystallinischen giebt es noch ein zweites, amorphes, gelbes Quecksilberoxyd von gleicher Zusammensetzung; dasselbe wird durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Natronlauge erhalten. — Das Quecksilber, überhaupt die edlen Metalle werden aus ihren wässrigen Salzlösungen durch die Alkalien und die anderen stärkeren Basen zumeist nicht, wie die anderen Metalle, als Oxydhydrate, sondern als Oxyde gefällt. Ein Quecksilberoxydhydrat ist überhaupt nicht bekannt.

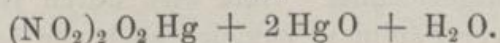
**Schwefelsaures Quecksilberoxyd:**  $\text{S O}_2 \text{O}_2 \text{Hg}$ , wird dargestellt durch Auflösen von Quecksilberoxyd oder von Quecksilber in Schwefelsäure. Im letzteren Falle entweicht schweflige Säure. Nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure hinterbleibt das Salz als weisse krystallinische Masse. Mit wenig Wasser vereinigt es sich zu einem krystallisirenden, 1 Molekül Wasser enthaltenden, weissen Salze. Durch viel Wasser wird es zersetzt in freie Schwefelsäure und ein basisches, in Wasser unlösliches Salz von der Zusammensetzung:  $\text{S O}_2 \text{O}_2 \text{Hg} + 2 \text{Hg O}$ , welches sich mit citrongelber Farbe abscheidet. Dieses Präparat war früher officinell und führte den Namen *Turpethum minerale*. — Das schwefelsaure Quecksilberoxyd wird in Fabriken dargestellt und zur Bereitung der beiden Chlorverbindungen des Quecksilbers (s. d.) benutzt.

**Salpetersaures Quecksilberoxyd:**  $(\text{N O}_2)_2 \text{O}_2 \text{Hg} + 8 \text{H}_2 \text{O}$ . Quecksilber wird so lange mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, bis ein Tropfen der Lösung durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird, Beweis, dass die Lösung kein Oxydulsalz mehr enthält.

Die durch Eindampfen hinlänglich concentrirte saure Salzlösung setzt beim Erkalten auf  $-15^\circ$  jenes salpetersaure Salz in grossen, farblosen, rhombischen Krystallen ab. Dasselbe ist unbeständig, schmilzt schon bei  $+7^\circ$  in seinem Krystallwasser und verwandelt sich, zugleich unter Freiwerden von Salpetersäure, in ein basisches Salz von der Zusammensetzung:



Dieselbe Verbindung krystallisirt aus der concentrirten heissen Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds beim Erkalten aus. Beide Salze, sowohl das neutrale, wie dieses basische, erfahren durch Wasser eine Zersetzung unter Abscheidung einer noch stärker basischen, in Wasser unlöslichen, gelben Verbindung:

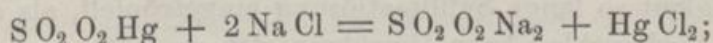


Durch Erhitzen werden jene Salze zersetzt, rothe Dämpfe entweichen und rothes Quecksilberoxyd hinterbleibt.

Chromsaures Quecksilberoxyd fällt aus einer Lösung von chromsaurem Kali durch Vermischen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd mit ziegelrother Farbe nieder.

**Quecksilberchlorid:**  $\text{HgCl}_2$ . Dieses, gewöhnlich Sublimat genannte Salz krystallisirt aus wässriger Lösung in farblosen Nadeln von 5.4 specif. Gewicht. Es schmilzt bei  $288^\circ$ , siedet bei gegen  $300^\circ$  und lässt sich unzersetzt verflüchtigen. Es bedarf die 16fache Gewichtsmenge kalten und nur 3 Theile heissen Wassers zur Lösung, wird noch leichter von Alkohol gelöst, wie auch von Aether.

Man gewinnt die Verbindung durch Auflösen des Metalls in Königswasser und Eindampfen der Lösung mit überschüssiger Salzsäure, woraus es dann beim Erkalten krystallisirt. Gewöhnlich wird sie auf trockenem Wege durch den Process der Sublimation dargestellt: Ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz wird in einer Retorte oder einem anderen passenden Glasgefässe im Sandbade stark erhitzt; das sich bildende Quecksilberchlorid sublimirt, und setzt sich an den kälteren Theilen der Gefässwand ab; es wird nach Zerschlagen des Gefässes abgelöst. Die Operation muss unter einem gut ventilirenden Dampfzuge vorgenommen werden, weil die Dämpfe des Sublimats, wovon dabei unvermeidlich etwas in die Luft gelangt, sehr giftig sind. Der Process verläuft nach der Gleichung:



schwefelsaures Natron bleibt zurück.

Das Quecksilberchlorid giebt an verschiedene Stoffe, welche sich gern mit Chlor verbinden, beim Erhitzen die Hälfte seines

Chlors ab, und wird dabei zu Quecksilberchlorür reducirt. So wird Arsen, mit Sublimat innig gemengt, von diesem durch Erhitzen in Dreifach-Chlorarsen übergeführt (s. d. S. 292).

Das Sublimat ist ein wichtiges Arzneimittel, aber sehr giftig, weshalb es immer nur in kleinen Dosen verabreicht werden darf. Seine Lösung coagulirt Eiweiss und ist durch stark antiseptische Eigenschaften ausgezeichnet. Holz wird durch Imprägniren mit Sublimatlösung vor Fäulniss, zugleich auch vor jeglicher Schädigung durch Insecten geschützt. — Man hat vorgeschlagen und mit Erfolg versucht, das Holz der Betten mit Sublimatlösung zu bestreichen, um daraus Ungeziefer, namentlich Wanzen, zu vertreiben; doch ist diese Procedur wegen der Giftigkeit des nach dem Trocknen der Lösung leicht verstaubenden Präparats nicht anzurathen.

Aus der wässrigen Lösung des Quecksilberchlorids schlägt Natronlauge gelbes Quecksilberoxyd nieder. Nicht eben so verhält sich Ammoniak.

Dieses, im geringen Ueberschuss angewendet, bewirkt die Fällung einer weissen, Stickstoff und Wasserstoff enthaltenden Verbindung von der Zusammensetzung:  $\left. \begin{array}{l} \text{Hg}_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{Cl}_2$ . Dieselbe ist als das Dichlorid eines Diammoniums aufzufassen, welches die Hälfte seiner acht Wasserstoffatome durch äquivalente Mengen, d. h. zwei Atome Quecksilber ersetzt enthält (Diquecksilber-Diammonchlorid). Sie ist ein officinelles Präparat und führt als solches den Namen unschmelzbarer weisser Präcipitat, weil sie beim Erhitzen nicht, wie der andere, ähnliche weisse Präcipitat, schmilzt.

Der schmelzbare weisse Präcipitat (*Mercurius praecipitatus albus*) von ähnlicher, aber wechselnder Zusammensetzung, entsteht durch Fällen eines Gemisches von Sublimat- und Salmiaklösung mit kohlensaurem Natron. Das weisse Pulver schmilzt beim Erhitzen zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Wird in eine siedende Mischung von Salmiak- und Ammoniakflüssigkeit so lange Sublimatlösung eingetröpfelt, als der entstehende Niederschlag beim Umrühren sich noch löst, so scheidet sich beim Erkalten eine in farblosen Rhomboëdern krystallisirende Verbindung ab von der Zusammensetzung:  $\left. \begin{array}{l} \text{Hg} \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{Cl}_2$  (Quecksilber-

Diammonchlorid). Sie steht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in naher Beziehung zu obigem unschmelzbaren weissen Präcipitat.

Das Quecksilberbromid:  $\text{HgBr}_2$ , gleicht dem Chlorid, ist aber schwerer löslich in Wasser, als dieses.

Quecksilberjodid:  $\text{HgJ}_2$ , fällt durch Vermischen der Lösungen von Sublimat und Jodkalium als erst gelber, hernach schnell roth werdender Niederschlag aus, der sich sowohl im Ueberschuss von Sublimat, wie von Jodkalium löst. Aus der warm gesättigten Jodkaliumlösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in schönen, rothen Quadratocäedern aus, eben so aus Alkohol. In Wasser ist es unlöslich. — Durch Erhitzen verändert es seine Farbe und wird gelb, bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und sublimirt später in schönen gelben Krystallen, in Farbe wie in der Form von der rothen Verbindung verschieden. Die Berührung der gelben Krystalle mit einer spitzen Nadel genügt, um zu bewirken, dass sie sich durch die ganze Masse hindurch in die rothen Krystalle der andern Modification verwandeln.

Quecksilbercyanid:  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . — Rothcs Quecksilberoxyd, mit verdünnter Blausäure im Ueberschuss digerirt, löst sich darin auf; aus der klar filtrirten Lösung krystallisirt das Cyanquecksilber in farblosen, glänzenden, quadratischen Säulen, ohne Krystallwasser, aber mit viel Decrepitationswasser. Es ist eine ausserordentlich giftige Substanz. — Durch starkes Erhitzen zersetzt es sich in Quecksilber und Cyan, welches sich theilweise in braunes Paracyan umwandelt (s. S. 370). — Ist bei der Bildung des Cyanquecksilbers aus Blausäure und Quecksilberoxyd, von letzterem ein Ueberschuss vorhanden, so resultirt eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten ein basisches Cyanquecksilber von der Zusammensetzung:  $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgO}$ , in Krystallnadeln absetzt.

Einfach-Schwefelquecksilber (Zinnober):  $\text{HgS}$ . — Diese durch ihre schön rothe, Zinnoberroth genannte Farbe ausgezeichnete Verbindung findet sich im Mineralreich und ist das Erz, woraus in der S. 623 angegebenen Weise die grösste Menge des käuflichen Quecksilbers bereitet wird.

Es kommt krystallisirt vor in rothen, hexagonalen Säulen,

zuweilen auch in carminrothen, durchscheinenden Krystallen, meist aber derb, in compacten, dunkelrothen Massen. — Der Zinnober ist in der Hitze flüchtig und lässt sich unverändert sublimiren, verhält sich also in dieser Beziehung anders, wie das gleichfalls rothe Quecksilberoxyd. Er lässt sich künstlich aus Quecksilber und Schwefel zusammensetzen durch anhaltendes Reiben eines Gemisches von Quecksilber (25 Thle.) und Schwefelblumen (4 Thle.). Dabei entsteht zunächst ein amorphes, schwarzes Schwefelquecksilber, welches in der Medicin Anwendung findet und den Namen *Aethiops mineralis* führt. Beim Erhitzen desselben in einem passenden Gefässe sublimirt rother Zinnober als durchscheinende, faserig krystallinische Substanz.

Auf nassem Wege gewinnt man das Einfach-Schwefelquecksilber als schwarzes, amorphes Pulver durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine wässrige Quecksilberidsalzlösung. Diese schwarze Substanz hat gleiche Zusammensetzung, wie der rothe Zinnober und geht durch Sublimation in diesen über. — Beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs sieht man zuerst einen weissen, hernach einen gelbrothen Niederschlag entstehen, und darnach erst die schwarze Fällung eintreten. Die weisse und rothe Substanz sind Doppelverbindungen von Schwefelquecksilber mit dem zur Fällung benutzten Quecksilbersalz, dieses in verschiedenen Verhältnissen enthaltend.

Das Schwefelquecksilber wird weder von Salzsäure noch von Salpetersäure, sondern nur von Königswasser gelöst, lässt sich daher von anderen Schwefelmetallen, welche in Salpetersäure löslich sind, leicht trennen. — Es ist eine sehr geschätzte, beständige Malerfarbe, welche durch anhaltendes Reiben an Schönheit zunimmt. Die Farbe gewinnt auch dadurch, dass man den käuflichen, fein gepulverten Zinnober längere Zeit bei 50° mit einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium in Berührung lässt.

### Q u e c k s i l b e r ü r e .

Quecksilberoxydul:  $\text{Hg}_2\text{O}$ . — Diese Sauerstoffverbindung ist viel weniger beständig, als das Quecksilberoxyd. Es fällt als schwarzer, amorpher Niederschlag aus, wenn eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Natronlauge in geringem



Uebermaass versetzt wird. Durch Reiben oder Erwärmen auf  $100^{\circ}$  zerlegt es sich in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber. Dieselbe Veränderung bewirkt auch das Licht, weshalb die Verbindung im Dunkeln filtrirt und getrocknet werden muss. Das unzersetzte Quecksilberoxydul wird von Salpetersäure ganz gelöst.

**Salpetersaures Quecksilberoxydul:**  $(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Hg}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .  
Wird überschüssiges Quecksilber mit mässig verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur überschichtet, so sieht man nach einiger Zeit ein farbloses Salz in rhombischen Tafeln sich abscheiden. Diese sind jenes salpetersaure Quecksilberoxydul. Es löst sich bei gelindem Erwärmen in der Mutterlauge auf, und krystallisirt nach dem Erkalten in farblosen Tafeln aus. Es erleidet durch Wasser eine Zersetzung unter Abscheidung eines gelblichen basischen Salzes:  $(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Hg}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . — Ein anderes basisches Salz, weniger Quecksilberoxydul enthaltend, entsteht, wenn Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber erhitzt wird; dasselbe krystallisirt nach dem Erkalten in wasserhellen Säulen.

In der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls bewirkt Ammoniak eine schwarze Fällung vom Aussehen des durch Natronlauge daraus gefällten Quecksilberoxyduls. Doch ist der Niederschlag nicht Quecksilberoxydul, sondern enthält noch die Bestandtheile des Ammoniaks. Die Zusammensetzung ist eine wechselnde. Wahrscheinlich ist der Hauptgemengtheil der Verbindung salpeter-

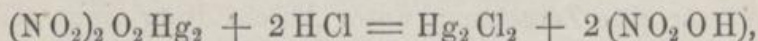
saures Diquecksilberür-Diammon:  $\left. \begin{array}{l} \text{Hg}_2 \\ \text{Hg}_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$ , d. i. salpeter-

saures Diammon, in welchem vier Atome Wasserstoff durch zwei zweiwerthige Quecksilberüratome ersetzt sind. Dieses Präparat war früher officinell, und führt den Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni*.

**Chromsaures Quecksilberoxydul:**  $\text{CrO}_2\overset{\text{O}}{\text{O}} \left. \vphantom{\text{CrO}_2\overset{\text{O}}{\text{O}}} \right\} \text{Hg}_2$ , fällt durch Vermischen der Lösungen von chromsaurem oder dichromsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul mit rother Farbe aus, ist in Wasser ganz unlöslich, und wird benutzt, um Chromsäure aus ihren Salzlösungen zu entfernen, auch quantitativ zu bestimmen. Das getrocknete chromsaure Quecksilberoxydul zerlegt sich durch Glühen in Quecksilber und Sauerstoff, welche

sich verflüchtigen, und in zurückbleibendes, grünes Chromoxyd, aus dessen Menge sich die der Chromsäure leicht berechnen lässt.

Quecksilberchlorür (Calomel):  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . — Dieses, eben so wie das Quecksilberchlorid, geschätzte Arzneimittel unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es in Wasser ganz unlöslich ist. Es findet sich im Mineralreich als Quecksilberhornerz, und lässt sich künstlich, auf sogenanntem nassen wie auf trockenem Wege, durch Fällen oder durch Sublimation darstellen. Wir gewinnen es als käsigen Niederschlag durch Zusatz von Salzsäure oder einem löslichen Chlormetall zu der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul:



welcher nach dem Trocknen ein schweres, weisses Pulver giebt; oder durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Quecksilberchlorid und Quecksilber. Es ist rathsam, bei dem Mischen etwas Alkohol zuzusetzen, um dem Stäuben des so giftigen Sublimats vorzubeugen. Die Sublimation des Calomels wird zweckmässig in gewöhnlichen Medicinflaschen vorgenommen, welche, nachdem sie bis etwa zu einem Drittel mit jener Mischung gefüllt sind, in ein Sandbad gestellt und darin erhitzt werden. Die heissen Gase von Quecksilber und Sublimat vereinigen sich zu Calomel, welcher dann in dem oberen kälteren Theile der Flasche sich verdichtet. Die Operation muss wegen der Giftigkeit jener Gase, von denen immer etwas in die Luft entweicht, unter einem gut ventilirenden Dampfzuge vorgenommen werden.

Der Calomel wird jetzt meist in chemischen Fabriken dargestellt, und da nicht aus Sublimat und Quecksilber, sondern auf die Weise bereitet, dass man dem Gemisch von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz, welches durch Erhitzen für sich Sublimat liefert, eben so viel Quecksilber hinzufügt, wie im schwefelsauren Quecksilber schon enthalten ist. Durch Erhitzen dieser Mischung sublimirt Quecksilberchlorür, und schwefelsaures Natron bleibt zurück.

Der auf die eine oder andere Weise dargestellte Calomel muss, fein gepulvert, sorgfältig mit heissem Alkohol digerirt werden, um ihm beigemengtes Quecksilberchlorid zu entziehen, was namentlich

dann, wenn das Präparat zu medicinischen Zwecken benutzt wird, wegen der Giftigkeit des Sublimats unerlässlich nothwendig ist. In Folge seiner Unlöslichkeit in Wasser ist der Calomel viel weniger giftig als Sublimat, und kann deshalb in weit grösseren Dosen verabreicht werden.

Beim Uebergiessen mit Ammoniak färbt sich der Calomel schwarz, ohne sich zu lösen, und unterscheidet sich dadurch von dem, äusserlich dem Calomel sehr ähnlichen Chlorsilber, welches von Ammoniak gelöst wird.

Quecksilberbromür:  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , ist dem Chlorür ganz ähnlich. Das Quecksilberjodür:  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , fällt als schwerer, schmutzig grüner Niederschlag aus, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul und Jodkalium gemischt werden; es lässt sich auch durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod in dem richtigen Verhältnisse darstellen. Es schwärzt sich am Licht und zerfällt durch Erhitzen in Quecksilber und Quecksilberjodid. — Quecksilbercyanür hat noch nicht dargestellt werden können.

Halb-Schwefelquecksilber:  $\text{Hg}_2\text{S}$ . — Man gewinnt dasselbe als schwarzen Niederschlag durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es ist wenig beständig, verwandelt sich durch Erwärmen leicht in Einfach-Schwefelquecksilber und metallisches Quecksilber.

Quecksilberlegirungen. — Wir nennen die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen Amalgame. Es geht mit den meisten Metallen leicht derartige Verbindungen ein, oft genügt blosser Berührung bei gewöhnlicher Temperatur, um die Vereinigung zu bewirken, so mit den Alkalimetallen, mit Silber und Gold. Die meisten Amalgame lassen sich im festen Zustande, krystallisirt, darstellen; sie sind in überschüssigem Quecksilber löslich. Eisen widersteht der Einwirkung des Quecksilbers hartnäckig, weshalb zur Versendung und zum Aufbewahren des Quecksilbers eiserne Gefässe benutzt werden.

Natriumamalgam, eine feste krystallinische Masse, gewinnt man, indem man zu 100 Thln. in einer Reibschale befindlichem, etwas erwärmtem Quecksilber gegen 4 Thle. Natrium in kleinen Portionen nach und nach zubringt, und jedes Stück mittelst des Pistills in das Quecksilber hineindrückt. Die Vereinigung erfolgt unter Zischen und mit so starker Wärmeentwicklung, dass

immer etwas Quecksilber sich verflüchtigt. Das, so lange es heiss ist, flüssige Amalgam erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Im überschüssigen Quecksilber löst es sich auf. — Noch kräftiger wirken Kalium und Quecksilber auf einander ein.

Ein Gegenstand von Gold, in Quecksilber getaucht, bedeckt sich augenblicklich mit einer weissen Schicht von Goldamalgam und löst sich sehr bald ganz darin auf. Auch mit Silber verbindet sich das Quecksilber schnell. Man bedient sich deshalb des Quecksilbers, um aus Gold oder Silber führenden Erzen, nach gehörigem Zerkleinern, jene Metalle durch Schütteln auszuziehen. Aus solchem Amalgam wird hernach das Quecksilber abdestillirt; Gold und Silber bleiben zurück (Amalgamationsverfahren). — Zu den bekanntesten Amalgamen gehört das des Zinns, welches als Spiegelbeleg dient.

Das Quecksilber wird noch zu mancherlei anderen Zwecken verwendet: zum Füllen der Barometerröhren, zur Herstellung von Thermometern, zur Erzeugung eines luftleeren Raumes mittelst der Quecksilberluftpumpe, in dem Laboratorium zum Auffangen und Sammeln von Gasen, welche von Wasser absorbirt werden, aber das Quecksilber nicht afficiren, z. B. von Salzsäure und Ammoniakgas. — Chlor lässt sich nicht über Quecksilber auffangen, weil es sich damit sofort zu Quecksilberchlorür chemisch vereinigt.

**Erkennung der Quecksilbersalze.** — Alle Quecksilberverbindungen werden, wenn man sie mit Aetzkalk oder entwässertem kohlen-sauren Natron innig mischt und in einem Röhrchen erhitzt, in der Weise zersetzt, dass daraus metallisches Quecksilber frei wird, welches sublimirt und sich an den oberen kälteren Theilen des Röhrchens als spiegelnde Tröpfchen absetzt.

Die löslichen Quecksilberidsalze sind dadurch zu erkennen, dass Natronlauge daraus gelbes Oxyd, Ammoniak aber einen weissen Niederschlag abscheidet, den weissen Präcipitat, und dass das mittelst Schwefelwasserstoff erzeugte Schwefelquecksilber von Salpetersäure nicht, wie die anderen Schwefelmetalle, gelöst wird. — Die löslichen Quecksilberürsalze, deren es nur wenige giebt, erzeugen mit Salzsäure oder löslichen Chlormetallen eine weisse, käsige Fällung von Quecksilberchlorür, welches sich in Berührung mit Ammoniak schwärzt. Natronlauge und Ammoniak geben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul schwarze Niederschläge, ebenso kohlen-saures Natron und kohlen-saures Ammon.

---

## S i l b e r.

(Chemisches Zeichen: Ag. — Atomgewicht: 108.)

Das Silber ist im Mineralreich ziemlich verbreitet, kommt aber selten in grossen Mengen vor. Es findet sich gediegen, und regulär krystallisirt, aber meist schwarz angelaufen von Schwefelsilber. Es kommt an Schwefel gebunden als Silberglanz vor, in Verbindung mit Chlor als Hornsilber, gleichfalls in Verbindung mit Brom und Jod, zuweilen mit allen drei Haloiden zugleich (in Mexiko und Chili), mit Schwefel, Arsen und Antimon verbunden im Rothgültigerz, auch als Amalgam.

Ein grosser Theil des Silbers wird aus dem, den meisten Bleiglanzen beigemengten Schwefelsilber gewonnen, nach dem bereits S. 586 besprochenen Verfahren. Aus Erzen, welche wenig Blei enthalten, wird das Silber durch den sogenannten Amalgamationsprocess dargestellt. Die Erze werden, mit Kochsalz gemischt, in Flammöfen geröstet, wodurch das Silber seinen Schwefel verliert, und sich mit dem aus dem Kochsalz frei werdenden Chlor zu Chlorsilber vereinigt. Der zweite Process bezweckt die Reduction des Chlorsilbers zu Silber. Das geschieht dadurch, dass die mit Kochsalz gerösteten; fein gepulverten Erze in rotirenden Fässern mit Eisen und Wasser in innige Berührung gebracht werden. Das Eisen macht das Silber frei, indem es selbst sich mit dem Chlor verbindet. Darauf wird metallisches Quecksilber in die Fässer, und durch Drehen derselben mit dem reducirten Silber in Berührung gebracht. Man lässt das entstandene flüssige Amalgam abfliessen, und destillirt davon das Quecksilber ab. Metallisches Silber bleibt zurück.

Chemisch rein gewinnt man das Silber durch Fällen einer Silbersalzlösung mit Salzsäure und durch Schmelzen des filtrirten trocknen, weissen Chlorsilbers mit nicht zu viel Soda. Nach dem Erkalten findet sich das Silber als glänzender Regulus auf dem Boden des Tiegels, von geschmolzenem Chlornatrium bedeckt.

Das reine Silber ist ein weisses, stark glänzendes Metall, von 10.6 specif. Gewicht, weich und sehr dehnbar, lässt sich zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen (Blattsilber), krystallisirt in Octaedern, schmilzt leichter als Kupfer, aber ohne sich an der Luft zu oxydiren. Dennoch besitzt es, aber nur das reine Silber, die Eigenschaft, beträchtliche Mengen Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, jedoch ohne sich chemisch damit zu verbinden. Im Augenblicke, wo das geschmolzene Silber, welches in diesem Zustande lange mit der atmosphärischen Luft in Berührung war, erstarrt, sieht man allen davon absorbirt gewesenen Sauerstoff plötzlich daraus entweichen, was zur Folge hat, dass unter Geräusch Silbertheile umhergeschleudert werden. Diese Erscheinung heisst das Spratzen des Silbers. Ein Volum Silber soll das 22 fache Volum Sauerstoff absorbiren können. Ein geringer Bleigehalt des Silbers verhindert die Absorption des Sauerstoffs und demnach auch das Spratzen.

Viel weniger als dem Sauerstoff widersteht das Silber der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs. Es zerlegt denselben und bedeckt sich oberflächlich mit einer erst bräunlichen, hernach schwarzen Schicht von Schwefelsilber; man sagt, das Silber läuft an. — Salzsäure vermag das Silber nicht zu lösen, leicht aber wird es unter Entbindung rother Dämpfe von Salpetersäure gelöst zu salpetersaurem Silberoxyd. Concentrirte Schwefelsäure löst das Silber eben so wie das Kupfer; es entstehen schweflige Säure und schwefelsaures Silberoxyd. — Das Silber wird aus seinen Salzlösungen durch die Wasser zersetzenden Metalle, Zink, Eisen, auch durch Kupfer, metallisch niedergeschlagen, und noch durch andere reducirend wirkende Stoffe gefällt. Manche der letzteren bewirken dabei gleichförmige Ablagerung des spiegelnden Silbers an der Oberfläche des Gefässes, in welchem die Reduction vorgenommen wird. Man erzeugt auf diese Weise schöne Spiegelbelege von metallischem Silber.

Die käuflichen Silberwaaren jeglicher Art, auch die Silbermünzen, bestehen nicht aus reinem Silber, sondern enthalten Kupfer beigemengt. Um hieraus chemisch reines Silber zu gewinnen, löst man das käufliche Silber in Salpetersäure auf, fällt das gelöste Silber mit Salzsäure oder Kochsalz als Chlorsilber aus, und reducirt aus diesem das Metall durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron. Chlorsilber und kohlen-saures Natron setzen sich

*Handwritten notes:*  
 6 FeSO<sub>4</sub> + 6 AgNO<sub>3</sub> = 2 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2 Fe + 6 AgNO<sub>3</sub>  
 (Misch- u. Eisen-Sulfat) (Ferro-sulfat) (Misch- u. Eisen-Nitrat) (Silber-Nitrat)  
 6 FeSO<sub>4</sub> + 6 AgNO<sub>3</sub> = 2 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2 Fe + 6 AgNO<sub>3</sub>  
 (Misch- u. Eisen-Sulfat) (Ferro-sulfat) (Misch- u. Eisen-Nitrat) (Silber-Nitrat)

*Handwritten notes:*  
 Metall-Oxydation  
 von Chlorsilber  
 Silberoxyd  
 Bismut  
 um?

*Handwritten note:*  
 Fertige Spiegel-fabrikation! Wie?

um in Chlornatrium und kohlen-saures Silberoxyd, welches in Glüh-hitze nicht bestehen kann, und sich in Kohlensäure, Sauerstoff und Silber zerlegt. Der unter der geschmolzenen Kochsalzschicht lie-gende Regulus ist chemisch reines Silber.

### Verbindungen des Silbers.

Das Silber ist ausser den Alkalimetallen und ausser Thallium das einzige Metall, welches in seinen Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel und den Haloiden als einwerthiges Element fungirt. Nur mit Sauerstoff vermag dasselbe, eben so wie das Kalium, noch in einem zweiten Verhältnisse sich zu verbinden; im Silbersuperoxyd fungirt es als zweiwerthiges Element. — Ungeachtet dieser Aehn-lichkeit mit den Alkalimetallen (und mit dem Thallium) vermag das Silber diese doch nicht in den Alaunen zu ersetzen. Ein Silberalaun hat bis jetzt nicht dargestellt werden können, vielleicht weil das Silberoxyd eine viel schwächere Base ist, als die Oxyde der Alkalien und des Thalliums sind.

**Silberoxyd:**  $Ag_2O$ . — Es fällt beim Vermischen einer Lö-sung von salpetersaurem Silberoxyd mit reiner Natronlauge oder einer anderen in Wasser löslichen Base als brauner, amorpher Nie-derschlag aus. Da die gewöhnliche Natronlauge stets Chlornatrium enthält, und dann dem damit bereiteten Silberoxyd Chlorsilber beigemengt ist, so geschieht die Fällung besser mit Barythydrat. Das Silberoxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich, es ertheilt demselben einen metallischen Geschmack und schwach alkalische Reaction. — Es erleidet durch das Licht schon bei gewöhn-licher Temperatur, aber langsam, eine Zersetzung in Silber und Sauerstoff, welche sich rasch durch Erhitzen vollzieht. Wasser-stoff vermag es schon bei 100° vollständig zu reduciren. — Es verbindet sich leicht mit allen Säuren; nur wenige seiner Salze sind löslich.

Frisch gefälltes Silberoxyd, mit concentrirter Ammoniak-flüssigkeit digerirt, verwandelt sich in ein schwarzes Pulver. Man gewinnt dasselbe auch durch Fällen einer ammoniakalischen Lö-

metall-  
mit  
salpeters  
silberoxyd  
Bismut  
um?

H<sub>2</sub>O  
H<sub>2</sub>O

sung von salpetersaurem Silberoxyd mit Kalilauge. Dieses Product ist eine der explosivsten Verbindungen, die wir kennen. Es explodirt schon im feuchten Zustande durch geringen Druck. Es führt den Namen Berthollet'sches Knallsilber. Ueber seine Zusammensetzung weiss man nichts. Vielleicht ist es Silberamid:  $\text{AgH}_2\text{N}$ , oder Stickstoffsilber:  $\text{Ag}_3\text{N}$ .

Silbersuperoxyd:  $\text{AgO}$  oder  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . — Dieses wenig studirte Oxyd wird in kleinen, schwarzen, glänzenden Octaëdern erhalten, wenn auf feuchtes Silberblech Ozon einwirkt, oder durch Elektrolyse einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Es scheidet sich am positiven Pol ab, wozu man am besten einen starken Platindraht nimmt. — Die Verbindung ist weniger beständig, als das Silberoxyd. Schon bei einer,  $100^0$  wenig übersteigenden Temperatur zerfällt es in Sauerstoff und Silberoxyd. Brennbare Körper, wie Phosphor und Schwefel, oxydirt es unter Explosion. Von Wasserstoffsuperoxyd wird es unter lebhafter Sauerstoffentwicklung zu Silber reducirt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure löst es sich unter Entbindung von Sauerstoff zu salpetersaurem Silberoxyd. Von kalter Salpetersäure wird es ohne Gasentwicklung zu einer tief braunen Flüssigkeit gelöst.

Schwefelsaures Silberoxyd:  $\text{SO}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$ . — Wird metallisches Silber mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so löst es sich unter Freiwerden von schwefliger Säure, und setzt sich hernach als krystallinisches Pulver (kleine, glänzende Krystalle) ab. Es ist schwer löslich in Wasser, und kann deshalb auch durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit schwefelsaurem Natron erhalten werden. Da das Salz von heissem Wasser viel leichter aufgenommen wird, als von kaltem, so setzt es sich, wenn man jene Salzlösungen heiss zusammengiesst, beim Erkalten in kleinen, rhombischen Krystallen ab. Dieselben sind mit denen des wasserfreien schwefelsauren Natrons isomorph. In schwacher Glühhitze schmilzt es, ohne sich zu verändern, bei noch höherer Temperatur zerfällt es in Silber, Sauerstoff, schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid.

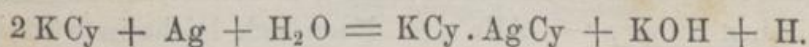
Salpetersaures Silberoxyd:  $\text{NO}_2\text{OAg}$ . — Man gewinnt es aus chemisch reinem Silber, dessen Bereitung aus dem gewöhnlichen kupferhaltigen Silber zuvor besprochen ist, durch Auflösen



in Salpetersäure und Abdampfen der sauren Lösung. Es krystallisirt in farblosen, grossen, rhombischen Tafeln, ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt neutral. Auch von Alkohol wird es in reichlicher Menge aufgenommen. Durch gelindes Erhitzen schmilzt das salpetersaure Silber und erstarrt während des Erkaltens krystallinisch. Bei steigender Temperatur verliert es Sauerstoff, und verwandelt sich erst in salpetrigsaures Silber, welches in noch höherer Temperatur weiter zersetzt wird, und metallisches Silber hinterlässt.

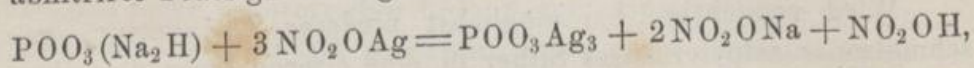
Wird vorsichtig, bei möglichst niedriger Temperatur, geschmolzenes salpetersaures Silber in eine eiserne Form derselben Art eingegossen, wie S. 411 abgebildet ist, so gewinnt man es als weisse, feste Stäbchen, welche in der Chirurgie als Aetzmittel Anwendung finden und (wohl deshalb, weil sie organische Stoffe schwärzen) den Namen „Höllenstein“ führen. Das salpetersaure Silber zerstört Fäulniss und Zersetzung bewirkende Stoffe und coagulirt Eiweiss, in Folge dessen sich nach Aetzen mit Höllenstein auf den damit berührten Stellen eine Kruste (Schorf) bildet. — Die Schwärzung, welche nicht bloss der Höllenstein, sondern eben so die Lösung von salpetersaurem Silber durch Berührung mit organischen Stoffen bewirkt, rührt von reducirtem Silber her. Diese Reduction wird durch das Sonnenlicht wesentlich gefördert. Man macht von diesem Verhalten Gebrauch, um Zeuge, leinene und baumwollene Gewebe zu zeichnen. Die zu zeichnende Stelle wird zunächst mit etwas Gummiwasser bestrichen und, wenn dasselbe getrocknet ist, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber beschrieben. Kurze Zeit dem Licht ausgesetzt, lässt die beschriebene Stelle die Schriftzüge deutlich erkennen. Das reducirte Silber haftet an der dadurch geschwärzten Faser so fest, dass es durch Waschen, auch mit Seife oder Soda, nicht zu entfernen ist. Um die mit der chemischen Dinte, wie die zu jenem Zwecke benutzte Höllensteinlösung genannt ist, hervorbrachten schwarzen Schriftzüge zu entfernen, betupft man die Stellen mit Cyankaliumlösung, was wegen der grossen Giftigkeit des Cyankaliums mit Vorsicht geschehen muss. Dieses Salz löst Silber bei Gegenwart von Wasser zu löslichem Silbercyan- kalium, indem gleichzeitig etwas Kalihydrat und Wasserstoff entsteht:

(Katalyse)



Das salpetersaure Silberoxyd findet mehrfache Verwendung. Ausserordentlich grosse Quantitäten davon werden von den Photographen verbraucht zur Erzeugung der Lichtbilder mittelst der Haloidverbindungen des Silbers.

**Phosphorsaures Silberoxyd:**  $\text{POO}_3\text{Ag}_3$ , bildet sich durch Vermischen des einfach-sauren (gewöhnlichen) phosphorsauren Natrons mit salpetersaurem Silber als eigelber Niederschlag. Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirt sauer von freier Salpetersäure:



und hält deshalb noch Silber als saures phosphorsaures Silberoxyd gelöst.

**Das arsenigsaure Silberoxyd:**  $\text{AsO}_3\text{Ag}_3$ , gleicht dem gelben phosphorsauren Salze. — Das arsensaure Salz:  $\text{AsOO}_3\text{Ag}_3$ , ist ein rothbrauner, gleich jenen anderen Salzen in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag.

**Kohlensaures Silberoxyd:**  $\text{COO}_2\text{Ag}_2$ , fällt auf Vermischen der Lösung des salpetersauren Salzes mit kohlensaurem Natron als gelblich-weisser, am Licht schnell dunkelnder Niederschlag aus. Durch Erhitzen, nicht weit über  $100^\circ$ , verliert das trockne Salz leicht seine Kohlensäure.

**Chromsaures Silberoxyd:**  $\text{CrO}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$ , scheidet sich durch Vermischen von salpetersaurem Silber mit chromsaurem Kali als dunkelrother Niederschlag ab.

**Chlor-, Brom- und Jodsilber.** — Diese drei Haloidverbindungen sind einander sehr ähnlich, sie unterscheiden sich bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften in nur wenigen Punkten. Alle drei finden sich im Mineralreich, oft zusammen. Als weisse, käsige, in Wasser und in verdünnten Säuren unlösliche Niederschläge, fallen sie durch Vermischen von salpetersaurem Silber mit löslichen Haloidsalzen oder den Haloidsäuren aus. Das Jodsilber ist stets schwach gelblich gefärbt. Sie lassen sich schmelzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Die geschmolzenen, wie auch die mit Wasser angerührten, pulvrigen drei Haloidsalze werden durch Zink bei Gegenwart von Salzsäure leicht reducirt, mit Hinterlassung reinen metallischen Silbers. — Alle drei lösen sich leicht in wässrigem

unterschwefligsaurem Natron, auch in Cyankalium. Sie weichen aber durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Ammoniak von einander ab. Chlorsilber, frisch gefällt, löst sich leicht in wenig Ammoniak, Bromsilber schwieriger, es erfordert einen beträchtlichen Ueberschuss von Ammoniak zur Lösung; Jodsilber ist in Ammoniak fast unlöslich. Letzteres wird von Jodkalium aufgelöst, dabei entsteht ein Doppelsalz von der Zusammensetzung:  $KJ.AgJ$ , welches nach Eindampfen der Lösung krystallisirt. — Während Chlor- und Bromwasserstoffsäure metallisches Silber kaum afficiren, wird dieses von starker Jodwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung leicht in Jodsilber verwandelt.

Man ist gewohnt, dem Chlor stärkere chemische Affinität zuzuschreiben, als dem Brom, und diesem wieder stärkere, als dem Jod. Damit stimmt die Wahrnehmung überein, dass aus dem trocknen Brom- und Jodsilber das Brom und Jod durch Erhitzen in einem Strome von Chlor ausgetrieben und durch Chlor ersetzt werden kann. Dem zu Folge sollte man meinen, aus einer wässrigen Flüssigkeit, welche Chlor- und Jodkalium gelöst enthält, müsse auf Zusatz von einer ungenügenden Menge salpetersauren Silbers zuerst Chlorsilber ausfallen und Jodkalium gelöst bleiben. In Wirklichkeit beobachten wir gerade das Gegentheil: zunächst bemächtigt sich das Silber des Jods und hernach erst fällt Chlorsilber nieder. — Dieser Fall lehrt, wie schwer, und gegenwärtig noch unmöglich, es ist, die Stärke der chemischen Verwandtschaft zu messen.

Die Empfindlichkeit der drei Haloidsilberverbindungen gegen das Licht, welches sie desto schneller und stärker reducirt, je intensiver die auffallenden Lichtstrahlen sind, macht dieselben geeignet zur Erzeugung von Lichtbildern. Die Flächen, auf welchen das Bild hervorgebracht werden soll, werden mit einer zarten Schicht von Chlor- und Jodsilber gleichmässig bedeckt und dann in der Camera obscura der Einwirkung des Lichtes, oder vielmehr dem Lichtreflex der beleuchteten Gegenstände, welche photographirt werden sollen, ausgesetzt, was je nach der Menge des auffallenden Lichtes eine stärkere oder schwächere Reduction des Jodsilbers zu metallischem Silber zur Folge hat. Das nicht reducirte Jodsilber wird mittelst unterschwefligsauren Natrons wegenommen.

Das Fluorsilber:  $AgF$ , unterscheidet sich von den anderen

Haloidsilbersalzen wesentlich dadurch, dass es in Wasser leicht löslich ist, und daraus mit 2 Mol. Wasser krystallisirt. Man erhält es durch Auflösen von kohlensaurem Silber in Flusssäure.

**Cyansilber:**  $\text{AgCy}$ , ist ein weisser, käsiger Niederschlag, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, leicht löslich in Ammoniak und in Cyankalium, womit es sich zu einem krystallisirenden Cyandoppelsalz von der Zusammensetzung:  $\text{KCy} \cdot \text{AgCy}$ , verbindet. Es unterscheidet sich vom Chlor-, Brom- und Jodsilber dadurch, dass es durch Erhitzen zersetzt wird unter Entbindung von Cyanogas. Die zurückbleibende graue Substanz ist ein Gemenge von Silber und Paracyansilber.

**Schwefelsilber:**  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Das Silber besitzt erhebliche Verwandtschaft zum Schwefel, so dass es bei Zutritt von Luft den Schwefelwasserstoff zersetzt. In reinem, luftfreiem Schwefelwasserstoffgas bleibt es unverändert. Man kann die Verbindung durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel oder durch Fällen einer Silberlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten. Im letzteren Falle gewinnt man dieselbe als schwarzen Niederschlag. Es wird leicht von Salpetersäure gelöst.

Das Schwefelsilber findet sich im Mineralreich als Silberglanz, ausserdem in Verbindung mit Schwefelarsen oder Schwefelantimon (Rothgültigerz).

**Legirungen des Silbers mit Kupfer.** Die mancherlei Geräte, welche aus Silber gearbeitet werden, und welche zum Theil in den täglichen Gebrauch kommen, so wie die Silbermünzen, werden nicht aus reinem Silber gefertigt, weil dasselbe zu weich ist und sich zu schnell abnutzen würde. Wenige Procente Kupfer, in dem schmelzenden Silber aufgelöst, ertheilen demselben beträchtliche Härte, und das ist hauptsächlich der Grund, weshalb statt des reinen Silbers Kupferlegirungen desselben verarbeitet werden. Beide Metalle schmelzen in allen Verhältnissen zusammen. Die Legirungen mit geringem Silbergehalt, wie die früheren, sogenannten Silbergroscen, welche nur 21 Proc. Silber enthielten, haben röthliche Farbe, solche mit hohem Silbergehalt, 80 bis 90 Proc., sind silberweiss. Unsere jetzigen Silber-Scheidemünzen enthalten 90 Proc. Silber und 10 Proc.

Kupfer. Der Silbergehalt in solchen Legirungen wurde bisher nicht in Procenten angegeben, sondern nach einem anderen Uebereinkommen bestimmt. Diesem gemäss hat man ein Gewicht, Mark genannt ( $= 233.855$  g), in sechszehn Theile (Loth) getheilt, und nennt das chemisch reine Silber sechszehnlöthig, ein solches aber, welches in einer Mark 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer enthält, vierzehnlöthig. Gewöhnlich wird zwölflöthiges Silber verarbeitet, worüber in den verschiedenen Ländern besondere gesetzliche Vorschriften bestehen.

Zur Bestimmung der in einer Legirung enthaltenen Menge Silber verfuhr man früher ausschliesslich so, dass man in einem aus Knochenasche verfertigten flachen Näpfchen (Capelle) eine gewogene Probe der Legirung mit Blei bei Luftzutritt zusammenschmolz, wozu die Muffelöfen dienen. Dadurch werden das Blei und Kupfer oxydirt, und ihre Oxyde zusammen von der Substanz der Capelle aufgesaugt. Reines Silber bleibt als glänzendes Korn zurück; dasselbe wird nach dem Erkalten abgenommen und gewogen, und aus den beiden Gewichten der Silbergehalt berechnet. Schneller gelangt man, auf sogenanntem nassem Wege, zum Ziele dadurch, dass man eine gewogene Menge der Legirung in Salpetersäure löst, und in dieser Lösung durch Eintröpfeln von Kochsalzlösung das Silber maassanalytisch bestimmt. Die Beschreibung der Einzelheiten dieser analytischen Methoden würde die Ziele dieses Lehrbuches überschreiten.

**Erkennung der Silbersalze.** — Die Eigenschaft des Silbers, sich aus seinen Verbindungen durch Zusammenschmelzen mit kohlen saurem Natron reduciren zu lassen, und auf der Kohle vor dem Löthrohr als glänzendes, sich nicht oxydirendes Metallkorn geschmolzen zu bleiben, seine Fällbarkeit aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff und vor Allem durch Salzsäure, machen es leicht, dieses Metall zu erkennen und von anderen Metallen zu trennen. Vom Chlorblei, welches durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Salzsäure erhalten wird, und welches sich leicht in kochendem Wasser löst, unterscheidet sich das Chlorsilber durch seine Unlöslichkeit auch in heissem Wasser, vom Quecksilberchlorür durch seine Löslichkeit in Ammoniak, welches die Quecksilberverbindung schwärzt, ohne sie zu lösen.

## G o l d.

(Chemisches Zeichen: Au. — Atomgewicht: 196.2.)

Das Gold kommt im Mineralreich hauptsächlich gediegen, zuweilen rein, auch wohl krystallisirt, gewöhnlich silberhaltig vor. Man findet es in Quarz eingewachsen, häufiger im Quarzsande, welcher durch Zertrümmerung krystallinischer, dem Urgebirge angehörender Felsarten entstanden und in die Niederungen fortgeschwemmt ist, oft ausgedehnte Strecken bedeckend. Es wird mechanisch durch einen Schlemmprocess, die sogenannte Goldwäsche, von dem grössten Theile des leichteren Sandes getrennt, und schliesslich mit Quecksilber ausgezogen, welches hernach durch Destillation wieder davon getrennt wird. — Chemische Verbindungen des Goldes sind selten gefunden. In Siebenbürgen kommt es, an Tellur gebunden, vor als Tellurgold. Ausserdem führen viele Silbererze, auch einige silberhaltige Bleierze, kleine Mengen Gold, welches bei Verarbeitung derselben auf Silber in dieses übergeht.

Das Gold gehört zu den wenigen Metallen, welche Farbe haben. Die schöne gelbe Farbe des Goldes ist nach ihm „goldgelb“ genannt. Es krystallisirt im regulären System, ist sehr weich, weicher als Silber, und zeichnet sich durch ausserordentliche Dehnbarkeit aus. Zu dünnen Blättchen ausgeschlagen (Blattgold), lässt es das Licht mit grüner Farbe hindurch. Es ist schwer schmelzbar, etwas schwerer als Kupfer. In sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich. Sein specif. Gewicht beträgt 19.3.

Es verbindet sich bei keiner Temperatur direct mit Sauerstoff, wohl aber mit Chlor. Salzsäure, Schwefelsäure, auch Salpetersäure wirken nicht darauf ein, nur von Königswasser wird das Gold (der König der Metalle, daher der Name Königswasser) zu Goldchlorid gelöst. Aus dieser gelben Lösung kann es durch verschiedene Stoffe, welche leicht oxydirbar sind, metallisch ausgeschieden werden, so durch Oxalsäure, schweflige Säure, metallisches Eisen u. a. m. Das beste Fällungsmittel ist kalte Eisenvitriollösung. Alle diese Reductionsmittel fällen aber das Gold nicht mit seiner goldgelben Farbe, sondern als braunes Pulver,

welches erst beim Reiben Goldglanz und -farbe annimmt. — Wir bedienen uns des Eisenvitriols, um das Gold aus kupferhaltigen Lösungen vollständig auszufällen und so dasselbe chemisch rein zu gewinnen.

### Verbindungen des Goldes.

Das Gold fungirt in seinen Verbindungen als ein- und als dreiwertiges Element; wir unterscheiden demnach Goldür- und Goldidverbindungen. Es besitzt geringe Affinitäten, und seine beiden Oxyde haben so schwach basischen Charakter, dass Salze derselben kaum bekannt sind. — Von den Goldidverbindungen ist die bekannteste das:

**Goldchlorid:**  $\text{AuCl}_3$ . — Es wird durch Auflösen von reinem Gold in Königswasser gewonnen, hinterbleibt nach dem Eindampfen der gelben Lösung zur Trockne als rothbraune, zerfliessliche Masse. Es ist auch in Alkohol und Aether löslich, in letzterem in dem Grade, dass er durch Schütteln mit der wässrigen Lösung des Goldchlorids dieses dem Wasser grösstentheils entzieht. — Die Lösung des Goldchlorids bewirkt auf der Haut einen purpurfarbenen Fleck von reducirtem Golde, und wird auch durch Zinnchlorür schön purpurn gefällt (Goldpurpur). — Durch Erhitzen zerfällt es in Chlor und Goldchlorür, resp. metallisches Gold.

Das Goldchlorid erzeugt mit Salzsäure und löslichen Chlormetallen krystallisirende, in Wasser lösliche Doppelsalze. Die Chlorwasserstoff-Verbindung:  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus der concentrirten sauren Lösung des Goldchlorids in langen, gelben Nadeln. Nach Vermischen der Goldchloridlösung mit Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium setzen sich aus der durch Abdampfen hinreichend concentrirten Flüssigkeit die Verbindungen:  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , resp.  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_4\text{NCl} + \text{H}_2\text{O}$ , in Krystallen ab.

**Goldoxyd:**  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , wird durch Digeriren der Goldchloridlösung mit Magnesia erhalten. Der braune Niederschlag besteht aus einer Verbindung von Goldoxyd mit Magnesia nebst über-

schüssiger Magnesia. Durch Behandlung desselben mit starker Salpetersäure wird alle Magnesia ausgezogen, und das Goldoxyd hinterbleibt als braunes Pulver, welches durch Licht und durch Erhitzen in seine Bestandtheile zerfällt. — Wird jener Magnesia-Goldniederschlag mit verdünnter Salpetersäure (statt mit concentrirter) behandelt, so hinterbleibt Goldoxydhydrat:  $\text{AuO}_3\text{H}_3$ , als röthlich gelbes Pulver.

Das Goldoxyd besitzt so wenig den Charakter einer Base, dass es sich eben so wenig, wie das Goldoxydhydrat, mit Sauerstoffsäuren, selbst nicht mit den stärkeren Säuren, zu Salzen vereinigt. Dagegen spielt es den Basen gegenüber die Rolle einer Säure, weshalb man es auch wohl „Goldsäure“ genannt hat.

Goldoxyd- (goldsaures) Kali:  $(\text{AuO})\text{OK} + 3\text{H}_2\text{O}$ . — Goldoxyd und Goldoxydhydrat lösen sich leicht in Kalilauge auf. Beim Verdunsten der Flüssigkeit, zuletzt im Vacuum, krystallisirt das Goldoxyd-Kali in hellgelben Nadeln aus. Seine Lösung reagirt alkalisch. Durch Vermischen derselben mit den Salzen der Erdalkali- und der schweren Metalle fallen unlösliche goldsaure Salze nieder.

Wird die Goldchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und digerirt, so entsteht eine gelbbraune feste Substanz, welche durch Erwärmen oder Reiben leicht und heftig explodirt. Die Zusammensetzung dieses Knallgoldes ist unbekannt.

Goldcyanid:  $\text{AuCy}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Fast alle Cyanverbindungen der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich. Eine Ausnahme davon macht, neben dem Quecksilbercyanid, das Goldcyanid. Wird Goldchloridlösung mit heisser concentrirter Cyankaliumlösung vermischt, so krystallisirt beim Erkalten Kalium-Goldcyanid:  $\text{AuCy}_3 \cdot \text{KCy} + \text{H}_2\text{O}$ , in farblosen Tafeln aus. Dieses Salz, in Wasser gelöst, erzeugt mit salpetersaurem Silber einen weissen, käsigen Niederschlag von Silber-Goldcyanid. Wird dieses durch Auswaschen sorgfältig gereinigte Salz mit Wasser angerührt, und unter Umrühren mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge Salzsäure versetzt, so entsteht Chlorsilber, Cyanwasserstoff und Goldeyanid, welches nach Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure als weisse Salzmasse hinterbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol ge-



winnt man es in grossen Blättern und Tafeln krystallisirt. — Durch Erhitzen wird es leicht zersetzt.

Schwefelgold:  $\text{Au}_2\text{S}_3$  (?). — Ob der schwarze Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in einer kalten Lösung von Goldchlorid erzeugt, aus Dreifach-Schwefelgold besteht oder eine Verbindung von Dreifach-Schwefelgold mit Einfach-Schwefelgold ist, darüber herrschen noch Zweifel. Der Niederschlag löst sich leicht in wässrigen Schwefelalkalien. — Schmilzt man Gold mit Mehrfach-Schwefelkalium, so entsteht Schwefelgold-Schwefelkalium. Dasselbe geht bei nachheriger Behandlung mit Wasser in Lösung. Säuren schlagen daraus Schwefelgold nieder.

Von den Goldürverbindungen kommen hier folgende wenige in Betracht:

Goldchlorür:  $\text{AuCl}$ . — Goldchlorid zersetzt sich beim Erhitzen in Chlorgas und in Goldchlorür oder in Gold. Wenn die Temperatur  $200^\circ$  nicht überschreitet, so hinterbleibt das Goldchlorür als schmutzig weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Durch Kochen mit Wasser wird es zerlegt in Goldchlorid und metallisches Gold.

Goldoxydul:  $\text{Au}_2\text{O}$ . — Goldchlorür verwandelt sich beim Uebergiessen mit Kalilauge in ein tief violettes Pulver von Goldoxydul. Es ist in Wasser unlöslich, und wird auch von Schwefelsäure und Salpetersäure nicht verändert. Salzsäure zersetzt es in Goldchlorid und Gold. — Salze des Goldoxyduls sind nicht bekannt, wenn nicht das krystallisirende Salz, welches Alkohol aus der mit unterschwefligsaurem Natron vermischten Lösung von Goldchlorid niederschlägt, als Doppelverbindung von unterschwefligsaurem Goldoxydul mit unterschwefligsaurem Natron anzusprechen ist.

Goldcyanür:  $\text{AuCy}$ . — Knallgold mit heisser Cyankaliumlösung übergossen, löst sich darin auf. Beim Erkalten schießt daraus Kalium-Goldcyanür:  $\text{KCy} \cdot \text{AuCy}$ , in grossen Prismen an. Aus der Lösung dieses Salzes scheidet Salzsäure Goldcyanür aus, welches nach dem Eindampfen im Wasserbade durch Behandeln des Rückstandes mit Wasser als gelbes, krystallinisches in Wasser unlösliches Pulver zurückbleibt. Es wird von Cyankalium leicht wieder gelöst. In der Hitze zerfällt es in Gold und Cyangas.

Goldpurpur ist eine aus Gold, Zinn und Sauerstoff be-

stehende Verbindung genannt, von wechselnder, noch unbekannter Zusammensetzung, welche auf Zusatz einer verdünnten Lösung von Goldchlorid zu einem Gemisch von Zinnchlorür und Zinnchlorid mit schöner Purpurfarbe niederfällt. Werden jene Salzlösungen concentrirt angewandt, so hat die sich abscheidende Verbindung braune Farbe. — Man gewinnt den Goldpurpur auch durch Behandeln einer Legirung von Gold, Silber und Zinn mit Salpetersäure. Das Silber geht in Lösung und Goldpurpur bleibt zurück. Man macht davon in der Porcellan- und Glasmalerei Anwendung zur Erzeugung schön rother Farben.

**Goldlegirungen.** Das chemisch reine Gold findet im fein vertheilten Zustande, so wie man es durch Fällen mit Eisenvitriol erhält, Verwendung in der Porcellanmalerei. Es wird mit einem passenden Bindemittel auf das zu vergoldende Porcellan aufgetragen, und brennt sich beim nachherigen Glühen in die Glasur ein. Zur sogenannten Feuervergoldung von Metallen dient Goldamalgam. Nachdem dasselbe aufgetragen ist, wird der betreffende Gegenstand bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt, und dann der matten Golddecke durch Bearbeitung mit dem Polirstahl Glanz gegeben.

Zur Vergoldung auf nassem Wege dient meist die wässrige Lösung von Goldcyankalium, aus welcher das Gold durch einen schwachen galvanischen Strom leicht reducirt und auf dem zur Elektrode genommenen Gegenstand homogen niedergeschlagen wird.

Die gewöhnlichen Goldwaaren und die Goldmünzen sind Legirungen des Goldes mit Kupfer, zuweilen auch mit Silber. Diese Legirungen sind nicht bloss leichter schmelzbar, als das reine Gold, sondern auch bedeutend härter, und deshalb der Abnutzung weniger ausgesetzt. — Die deutschen Goldmünzen enthalten auf 90 Thle. Gold 10 Thle. Kupfer. Zu Schmuckgegenständen pflegt 14karätiges Gold verwandt zu werden, d. h. eine Legirung, welche auf eine Gewichtsmark (= 24 Karat) 14 Karat Gold und 10 Karat Kupfer enthält.