

---

### Drittes Kapitel.

## V o n d e n M e t a l l e n .

---

### Erster Abschnitt.

#### Von dem Cererium.

**Z**u Vastås in Schweden wird ein Fossil gefunden, das für eine Varietät des Wolframs von Scheele und d'Elhuyart gehalten und als solche untersucht wurde, ohne daß jedoch diese Chemisten ein genügendes Resultat erhielten. Der erstere der genannten Naturforscher nannte es, da er seine Erwartung, Wolfram in demselben zu finden, getäuscht sah, falscher Wolfram. Die Herren Hisinger und Berzelius untersuchten dasselbe ebenfalls, und fanden ein neues metallisches Oxyd in demselben, dessen Eigenschaften und Verbindungen sie beschrieben. (Gehlen's Journal B. II. S. 303.) Gleichzeitig mit ihnen analysirte Klaproth dieses Fossil, fand den neuen Stoff ebenfalls, und nannte ihn, da er ihn für eine Erde hielt, Schrotterde. (Beitr. B. IV. S. 140.) Vauquelin bestätigte durch seine Untersuchung die Entdeckung der schwedischen Chemisten, und stellte das Oxyd im metallischen Zustande dar.

(Annales

(Annales de Chimie T. LIV. p. 28.) Das Metall wurde von seinen Entdeckern nach dem von *Piazzi* entdeckten Planeten *Ceres*, *Cerium*, richtiger *Cererium*, genannt; so wie das Fossil, in dem es als Dryd in Verbindung mit Eisenoryd, Kieselerde und Kalkerde gefunden wurde, *Cerit* (*Ceredit*). *Thomson* hat im *Allanit* ebenfalls eine ähnliche Verbindung aus *Ceritiumoryd* und den übrigen Bestandtheilen, und *Berzelius* im *Sadolinit* und einigen anderen Fossilien das *Cereroryd* in Verbindung mit *Ytterserde* und *Flusssäure* gefunden.

Um das *Cereroryd* rein darzustellen, kochte *Klaproth* den gepulverten *Cerit* mit fünf Theilen *Salzsäure*, verdunstete die Auflösung, um die Kieselerde abzuschreiben, zur Trockene, löste den Rückstand in Wasser auf, und neutralisirte ihn genau durch *Ammonium*. *Bernsteinsaures Ammonium* fällt daraus das *Eisenoryd*, worauf das *Cereroryd* durch *Ammonium* niedergeschlagen wurde.

Die Herren *Hisinger* und *Berzelius* lösten den gegläubten *Cerit* in salpétrichter *Salzsäure* auf, neutralisirten die Auflösung durch *Kali*, schlugen hierauf durch weinsteinsaures *Kali* das *Cereroryd* in Verbindung mit *Weinsteinsäure* nieder. Dieser Niederschlag wurde wohl ausgewaschen, gegläubt, und mit *Weinessig* digerirt, und so das *Cereroryd* erhalten.

Es ist schwierig, demselben allen Eisengehalt zu entziehen. Dieses bewirkt man durch das Verfahren von *Pauquier*. Man löst den *Cerit* in salpétrichter *Salzsäure* auf, fällt durch *Ammonium* und schüttet auf den wohl ausgewaschenen Niederschlag, während er noch feucht ist, eine Auflösung von *Kleesäure*. Das *Eisenoryd* wird aufgelöst; das *Kleesäure Cereroryd* bleibt unaufgelöst zurück. Bis zum

Kochglüben erhalt giebt es das reine Cereroryd. (Ann. de Chimie. T. LXXXIX. p. 317.)

1. *Vauquelin*, indem er das weinsteinfaure Cererium mit Lampenschwarz, Del und Borax einem heftigen Feuersgrade aussetzte, erhielt einige wenige metallische Körner, die noch nicht  $\frac{1}{5}$  von dem angewandten Cererium betrugten. Er schloß demnach, daß dasselbe in einer großen Hitze flüchtig sey. Die erhaltenen Körner waren zu klein, als daß die Eigenschaften des Metalles genau erkannt werden konnten.

*Davy* setzte das Oxyd der Einwirkung des Kalium aus, es wurde Kali gebildet, und ein dunkelgraues metallisches Pulver erhalten. *Herr Children*, der Cereroryd der heftigen Hitze aussetzte, welche durch seine große galvanische Säule hervorgebracht werden konnte, sah es schmelzen und zum Theil verflüchtigt werden; es brannte mit lebhafter weißer Flamme, wurde jedoch nicht reducirt. *Lau gier* hingegen fand das Metall und Oxyd in verschlossenen Gefäßen bei einem heftigen Feuersgrade nicht flüchtig. Indem er die Reduktion durch Kohlen versuchte, erhielt er einen schwarzen, glänzenden Körper, in welchem das Metall mit Kohle, in demselben Verhältnisse als dem des mit ihm verbundenen Sauerstoffes, vereinigt war.

2. Den Versuchen von *Hisinger* und *Verzelius* so wie von *Vauquelin* zufolge, verbindet sich das Cererium mit zwei verschiedenen Antheilen von Sauerstoff. Wird es aus seinen Auflösungen in Säuren durch Alkalien gefällt, so ist es weiß, nimmt aber, wenn es an der Luft getrocknet wird, eine Nuance von Gelb an; in einer anhaltenden Hitze wird es ziegelroth. Das weiße Oxyd befindet sich, nach *Vauquelin*, auf der niedrigsten Stufe der

Oxydation. Keines dieser Oxyde schmilzt an und für sich. Deyer befördert das Schmelzen derselben. Das Kügelchen, welches durch die äußere Lichtflamme erhitzt wurde, hat eine blutrothe Farbe, wird beim Erkalten gelblich grün, zuletzt farbenlos und durchsichtig, oder wenn das Verhältniß des Oxyds bedeutend war, undurchsichtig und perlfarben.

Aus der Analyse der Salze, welche die Cereroryde bilden, bestimmte Hisinger die Menge des Sauerstoffes, welche in diesen Oxyden enthalten ist, folgendermaßen.

Im mindest oxydirten Cererium sind 100 Theile Metall mit 17,41 Sauerstoff verbunden; oder 100 Theile desselben enthalten 85,1 Metall, 14,9 Sauerstoff.

Im höchst oxydirten Cererium sind 100 Theile Metall mit 26,1 Sauerstoff verbunden, oder 100 Theile Oxyd enthalten 79,3 Metall, 20,7 Sauerstoff.

3. Aus den früher angeführten Versuchen von Lavoigier ergiebt sich, daß das Cererium sich mit Kohlenstoff verbindet. Das kohlenstoffhaltige Cererium entzündete sich von selbst, wenn es warm auf Papier mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht wurde, und als Rückstand blieb höchst oxydirtes Cererium.

4. Wurde ein Stängelchen Phosphor in eine Auflösung des Cererium in Salzsäure gestellt, so bedeckten sich nach Verweilen von einigen Tagen in einer Warmstube der Boden und die Seitenwände des Gefäßes mit einer weißen Rinde, und der Phosphor wurde mit einer harten braunen Kruste belegt, die zähe war und im Dunkeln leuchtete. Wurde sie erhitzt, so entzündete sie sich, und es blieb eine geringe Menge Cereriumoxyd zurück. Bei der Wiederholung des Versuches wurde jedoch nicht dasselbe Resultat erhalten. (Hisinger und Berzelius.)

5. Eben diese Naturforscher fanden, daß das Schwefelwasserstoff-Ammonium anfänglich Cererium von brauner Farbe niederschlägt, es wurde aber, als fortgefahren wurde, das Reagens zuzusehen, dunkelgrün. Beim Trocknen wurde der Niederschlag hellgrün. Wurde er erhitzt, so brannte er, und es blieb gelbes Cereriumoxyd zurück; der Niederschlag war jedoch nach der Beschaffenheit des aufgelösten Cererium verschieden.

Vauquelin fand ein von dem angeführten abweichendes Ergebnis. Der Niederschlag, den er erhielt, war weiß und war nicht mit Schwefelwasserstoff verbunden.

6. Die kauftischen Alkalien lösen das Cererium, selbst wenn sie damit geschmolzen werden, nicht auf. Ammonium, welches damit digerirt wird, ertheilt ihm, ohne etwas davon in sich zu nehmen, eine gelbliche Farbe. Die kohlen sauren Alkalien lösen auf nassem Wege, und eben so beim Schmelzen, eine geringe Menge davon auf, und bilden damit dreifache Salze.

Das Cererium-Metall wurde, den Versuchen von Vauquelin zufolge, von den unvermischten Säuren nicht aufgelöst; die salpetrichte Salzsäure löste es, jedoch nur schwer, auf. Sein Oxyd verbindet sich hingegen leicht mit Säuren, und bildet damit Salze, welche einen süßlichen Geschmack haben.

Das Gewicht eines Massentheilschen Cererium ist, der Bestimmung von Berzelius zufolge, 1149,44.

## Zweiter Abschnitt.

## Vom Tantalum.

Im Jahre 1801 war Herr Hatchett mit Anordnung einiger Fossilien im brittischen Museum beschäftigt. Eine dunkelbraungraue, schwere Substanz zog seine Aufmerksamkeit auf sich, weil sie einige Aehnlichkeit mit chromsauren Eisen hatte. Sie war von Herrn Winkhroy aus Massachusetts eingesandt worden. Die Analyse überzeugte Herrn Hatchett, daß sie aus einem Theile Eisenoryd und etwas über drei Theilen einer weißgefärbten Substanz gebildet sey, welche die Eigenschaften einer Säure besaß, und unverkennbare Spuren an sich trug, daß sie aus einer metallischen, mit Sauerstoff verbundenen Grundlage bestehe. Da sich diese Säure von allen bekannten metallischen Säuren unterschied, so ließ sich auf eine eigenthümliche metallische Grundlage schließen. Diese wurde von ihm Columbitium genannt.

Bald nachher (1802) entdeckte Herr Ekeberg in zwei schwedischen Fossilien, in dem einen mit Mangan und Eisen, in dem anderen mit Eisen und Yttererde verbunden, einen neuen metallischen Körper, den er Tantalum nannte, und von jenen beiden Fossilien nannte er das erste Tantalit, das zweite Ytterotantalit.

Im Jahre 1809 verschaffte sich Dr. Wollaston Proben der schwedischen Fossilien, und überzeugte sich durch genaue Vergleichung des in ihnen und in dem angeführten Fossil aus dem brittischen Museum enthaltenen metallischen Körpers, daß das Columbitium mit dem Tantalum identisch sey.

Im Jahre 1815 entdeckten Afessor Gahn und Berzelius verschiedene neue Fossilien in der Nachbarschaft von Fahlun, die Tantalum enthielten. Berzelius zerlegte dieselben, stellte das Tantalum im regulinischen Zustande dar, und bestimmte mehrere Eigenschaften des neuen Metalles.

Herr Wollaston hat ein sehr einfaches Verfahren zur Abscheidung des Tantaloryds aus seinen Verbindungen angegeben. Ein Gemenge aus einem Theile gepulverten Tantalit, fünf Theilen kohlensaurem Kali und zwei Theilen Borax wird im Platintiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser aufgeweicht, und hierauf mit Salpetersäure digerirt. Das Eisen und Mangan, die in dem Fossil mit dem Tantaloryd verbunden waren, werden aufgelöst, und das Tantaloryd bleibt im Zustande eines weißen Pulvers zurück.

Indem Herr Berzelius das Oxyd im Kohlentiegel, der in einen hessischen Ziegel eingesetzt und mit ausgeglüheter Kohle umgeben wurde, dem Feuer einer Schmiedeeise eine Stunde lang aussetzte, erhielt er eine metallische Masse, welche die Gestalt der Höhlung des Ziegels hatte, aber nur drei Vierteltheile von dem Raume, den das Oxyd anfänglich füllte, einnahm. Die zur Reduktion nöthige Temperatur war eben so hoch, wie die, welche die Reduktion des Mangans erfordert, und es gelang nicht, das Metall zum Schmelzen zu bringen. Die Körner desselben haften jedoch fest zusammen; die Porosität der Masse verstattete übrigens nicht, das specifische Gewicht des Metalles genau zu bestimmen. Die Angabe von Wollaston, daß dasselbe gleich 5,6 sey, kann nur als annähernd betrachtet werden. Die kleineren Körner des Metalles waren so hart, daß sie Glas ritzten.

1. Die Farbe der metallischen Masse war dunkelgrau; wurde sie mit einem Hammer gerieben, so nahm sie metallischen Glanz an, der dem des Eisens ähnlich war. Gerührt zeigte sie diesen Glanz nicht. Zum vollkommenen Rothglühen erhitzt brannte sie schwach, ohne Flamme, und nahm eine grauweiße Farbe an; es gelang jedoch nicht, sie vollständig in das weiße Dryd zu verwandeln. Mit Salpeter erhitzt verbrannte sie schwach, und der Rückstand, welcher eine schneeweiße Farbe hatte, war eine Zusammensetzung aus Dryd und Kali.

2. Das Tantalum scheint nur eines Grades der Drydation fähig zu seyn. Das beste Verfahren, das Dryd rein darzustellen, ist, nach Berzelius, es im Platintiegel mit kohlensaurem Kali zu schmelzen, und die Masse mit Wasser auszulaugen. Das Uebermaaß der kohlen-sauren alkalischen Verbindung wird zuerst hinweggenommen; der Ueberrest löst sich in kochendem Wasser auf. Salzsäure, die der Auflösung zugesetzt wird, schlägt das Dryd mit weißer Farbe nieder. Wird dieses mit einem Uebermaaß von Säure digerirt, und nachmals mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis salpeterfaures Silber keine Trübung hervorbringt, so wird ein voluminöses Pulver erhalten, welches das Dryd im Zustande des Hydrates ist. Es röthet Lackmuskur, und dieß selbst, nachdem es trocken ist, wosfern nur das Papier angefeuchtet wurde. In einer Retorte erhitzt, wird das in ihm enthaltene Wasser ausgetrieben. Dieses Wasser zeigt keine Säure. Das Vermögen, das Lackmuspapier zu röthen, kommt demnach nicht einem fremden Körper zu, sondern muß dem Dryd selbst zugeschrieben werden. Das Dryd, welchem alles Wasser entzogen wurde, besitzt diese Eigenschaft einer Säure nicht.



Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd giebt Berzelius folgendermaßen an: 100 Theile Metall; 5485 Sauerstoff; 100 Theile Dryd sind demnach gebildet aus 94,8 Tantalum; 52 Sauerstoff. Das Hydrat enthält in 100 Theilen 10,5 Wasser. Da es in diesem Zustande die Lackmustrinktur röthet, sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet, so hat man dieses Dryd den metallischen Säuren beigesählt, und es Tantalssäure genannt.

3. Wird dieses Dryd mit Ammonium in Berührung gebracht, so absorbirt es einen Theil desselben. Bringt man diese Verbindung in die Auflösung einer Erde oder eines metallischen Dryds in einer Säure, so findet ein Austausch der Bestandtheile unter diesen Verbindungen statt. Auf die Art löst sich die Tantalssäure mit mehreren Grundlagen verbinden.

4. Das Kali löst das Tantaloxyd mit großer Leichtigkeit auf. Das Natrum bewirkt ebenfalls eine Auflösung desselben, jedoch selbst in dem Falle, wenn die Auflösung durch Wärme befördert wird, in nur geringer Menge, und der größte Theil des Dryds scheidet sich bei'm Erkalten in Verbindung mit einem Theile Natrum aus der Auflösung ab.

Die Auflösung des Dryds in Kali wird nicht durch Galläpfelaufguß, blausaures Kali oder Schwefelwasserstoff, Kali gefällt; wird jedoch eine hinreichende Menge Säure zugesetzt, um den Ueberschuß von Kali zu sättigen, und sieht man darauf, daß vollkommene Neutralisation eintritt, so bringt der Galläpfelaufguß einen orangefelben Niederschlag hervor; die beiden anderen Reagenzien erzeugen keinen Niederschlag. Der Galläpfelaufguß ist demnach das charakteristische

Fällungsmittel dieses Dryds, so wie das Kali sein eigentliches Auflösungs mittel ist. Schüttet man Galläpfelaufguss auf frisch gefälltes, noch feuchtes Dryd, so verbindet es sich damit, und stellt die orangefarbene Zusammensetzung dar.

Die Säuren wirken weder auf das metallische, noch auf das oxydirte Tantalum, und Berzelius fand bei Wiederholung der Versuche die Behauptung von Wollaston keinesweges bestätigt, daß die Keesäure, Weinsäure und Zitronensäure das Dryd auflösen. Das Dryd im Zustande des Hydrates wird in bedeutender Menge aufgelöst, wenn es mit dem sauren weinsäurehaltigen Kali gekocht wird.

### Dritter Abschnitt.

#### Von dem Titan.

Dieses Metall kommt häufiger in der Natur vor, als mehrere der übrigen neu entdeckten Metalle. Herr Gregor entdeckte es zuerst im Jahre 1791 in einem eisenhaltigen Sande, der in dem Thale von Menachan in Cornwallis gefunden wird, er versuchte jedoch vergebens, das gefundene Dryd zu reduciren. Dem metallischen Dryd gab er den Namen Menachine, so wie dem Fossil den Namen Menachanit.

Im Jahre 1795 machte Klaproth seine Analyse des rothen Schörls bekannt, die ihn ebenfalls zu der Entdeckung eines neuen metallischen Dryds, dem er den Na-



men Titanium gab, geföhrt hatte. Als er späterhin den Menachanit von Cornwall untersuchte, so erkannte er in ihm die Gegenwart desselben metallischen Körpers. Nachmals ist es in mehreren anderen Fossilien aufgefunden worden.

Die gewöhnlichste Art, dieses Dryd darzustellen, ist folgende. Der rothe Schörl oder Titanit wird gepulvert und mit dem doppelten Gewichte kaustischem Kali geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser digerirt, und dieses, nachdem es alles Auflösliche in sich genommen hat, abgegossen. Die braunrothe Masse, welche zurückbleibt, wird in Salzsäure aufgelöst und etwas Kleesäure oder klee-saures Ammonium zugesetzt. Es fällt ein weißer, flockiger Niederschlag zu Boden, und das Eisen, welches gewöhnlich das Titan begleitet, bleibt in der Auflösung. Der Niederschlag besteht aus klee-saurem Titan mit etwas salzsaurem Ammonium. Wohl ausgewaschen und geglühert, bleibt reines Titanoryd von gelber Farbe als Rückstand, das bei'm Erkalten weiß wird.

Laugier scheint den gelungensten Versuch gemacht zu haben, dieses Dryd zu reduciren. Er machte es mit Del zu einem Teige, und setzte es sechs Stunden lang dem heftigsten Feuer aus, das in einer Schmiedesse hervorgebracht werden konnte. Die Masse bestand nach dem Erkalten aus drei verschiedenen Lagen. Den Mittelpunkt nahmen glänzende Nadeln ein, die mit dem krystallisirten, schwarzen Manganoryd Aehnlichkeit hatten. Die Oberfläche bestand aus einer sehr dünnen, braunen Rinde, die dem Kupferoryd ähnlich war. Zwischen diesen beiden Schichten befand sich eine dritte voll Höhlungen von der gelben Farbe des Goldes. Diese letzte betrachtet Laugier als Titan im metallischen Zustande.

1. Es hat beträchtlichen Glanz, ist spröde, besitzt aber in dünnen Platten einen bedeutenden Grad von Elasticität. Es ist im hohen Grade unerschmelzbar.

2. An der Luft läuft es an, und wird leicht durch Wärme oxydirt, wo es eine blaue Farbe annimmt. Wird es in rothglühenden Salpeter geworfen, so detonirt es, den Erfahrungen von *Vampadius* zufolge.

3. Es scheint sich mit drei Verhältnissen Sauerstoff zu verbinden; die dadurch gebildeten Dryde lassen sich nach den Farben in blaues, rothes und weißes Dryd unterscheiden.

Das Titan, welches mit der mindesten Menge Sauerstoff verbunden ist, hat eine blaue oder purpurrothe Farbe. Es wird gebildet, wenn man erhitztes Titan der freien Luft aussetzt, offenbar in Folge der Absorption des Sauerstoffes aus der Atmosphäre.

Das zweite oder rothe Dryd wird in der Natur angetroffen. Oft ist es in vierseitigen Prismen krystallirt. Sein specifisches Gewicht beträgt 4,2, und es ist hart genug, um Glas zu ritzen. Wird es erhitzt, so wird es braun, und wenn man es einem sehr heftigen Feuersgrade aussetzt, so wird ein Theil desselben verflüchtigt.

Das mit der größten Menge Sauerstoff verbundene Titan wird erhalten, wenn man das rothe Dryd in einem Schmelztiegel mit seinem vierfachen Gewichte Kalt schmilzt, und das Ganze in Wasser auflöst. Es fällt sehr bald ein weißes Pulver zu Boden, welches das weiße Dryd des Titans ist. *Bauquelin* und *Hecht* haben gezeigt, daß es aus 89 rothem Dryd und 11 Sauerstoff gebildet ist.

4. Mit dem Phosphor verband *Herr Chenevix* das Titan durch folgendes Verfahren. Er setzte ein Ges

menge aus Kohle, phosphorsaurem Titan und etwas Borax in einem doppelten, wohl verklebten Schmelztiegel dem Feuer einer Schmiedeeise aus. Es wurde anfänglich eine gelinde Hitze angewandt, diese wurde drei Viertelstunden lang verstärkt, und eine halbe Stunde lang auf dem höchsten Grade erhalten.

Das Phosphor-Titan wurde in dem Schmelztiegel in Gestalt eines Metallkornes gefunden. Es hatte eine blaßweiße Farbe, war spröde und körnig, und schmolz nicht vor dem Löthrohre.

5. Die feuerbeständigen Alkalien, welche mit dem rothen Titanoryd geschmolzen werden, versehen es auf eine höhere Stufe der Oxydation. Mit Borax geschmolzen, giebt es ein Glas von hyacinthrother Farbe.

6. Die Säuren äußern keine ausgezeichnete Wirkung auf das Titan. Laugier fand, daß der gelbe metallische Körper kaum von Salpetersäure angegriffen wurde. Das natürliche rothe Oryd fand Klaproth in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und salpetrichter Salzsäure unlöslich. Wird es aber mit seinem doppelten Gewichte Kali geschmolzen, so scheint es, den Versuchen von Wauquelin zufolge, eine größere Menge Sauerstoff zu absorbiren, und sich mit Kohlensäure zu verbinden. Das Oryd ist in dieser Zusammensetzung in Säuren auflöslich, und es wird Kohlensäure mit Aufbrausen entwickelt.

7. Wird Titanhydrat über der Flamme der Weingeistlampe erhitzt, so schwärzt es sich, und wird glühend, gleich als ob ein Verbrennen statt gefunden hätte. Das Titanoryd, welches zurückbleibt, hat eine graugelbe Farbe. Herr Pfaß machte auf die große Uebereinstimmung aufmerksam, die er in Hinsicht des chemischen Verhaltens zwischen der

Zirkonerde und dem Titanoxyd zu bemerken glaubte. (Man sehe: Journal für Chemie u. Physik B. XXI. S. 233 ff.) Dadurch wurde Herr Chevreul zu einer vergleichenden Untersuchung dieser beiden Naturkörper veranlaßt, und von ihm sind mehrere Eigenschaften angegeben worden, in denen sich diese beiden Stoffe charakteristisch von einander unterscheiden. Man sehe: Annales de Chimie et de Physique T. XIII. p. 247 — 249.)

## Bierter Abschnitt.

### Von dem Uran.

Das Uran wurde von Klaproth in einem Fossil, das zu Johann Georgenstadt unter dem Namen Pechblende vorkommt, entdeckt, in welchem das neue Metall mit Schwefel verbunden ist. Er fand es nachmals in dem sogenannten Grünglimmer in dem Zustande eines Dryds und in einem anderen Fossil, das Uranocher genannt worden ist. Seinen Versuchen (Veitr. B. II. S. 197 ff.) so wie denen von Richter (über die neueren Gegenstände der Chemie. St. I. S. 124 ff. St. IX. S. 36 ff. und in Gehlen's Journal B. IV. S. 402 ff.) und Bucholz (Gehlen's Journal B. IV. S. 17 ff. S. 134 ff.) verdanken wir unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand.

Man erhält das Uranoxyd, indem man die Verbindung des Urans und Schwefels gepulvert mit Schwefelsäure digerirt, die Aufösung durch Ammonium fällt, den Nieders





schlag wieder in Salpetersäure auflöst, und die Auflösung bis zum Krystallisiren verdunstet. Die grünen Krystalle, welche erhalten werden, sind salpetersaures Uran. Der Glühhiße ausgefetzt, wird die Salpetersäure ausgetrieben oder zerlegt, und das gelbe Dryd bleibt als Rückstand.

1. Die Reduktion dieses Dryds ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Klaproth machte es mit Del zu einem Teige, und setzte es im Kohlentiegel dem Feuer des Porzellanofens aus, dessen Hiße gleich  $170^{\circ}$  Wedgwood zu setzen ist. In dem einen Versuche erhielt er ein Aggregat von zusammengestinterten metallischen Körnern, in einem anderen ein Metallkorn.

Bucholz setzte das reine Dryd mit  $\frac{1}{20}$  Kohlenpulver (dem Gewichte nach) dem heftigsten Feuer einer Schmiedesse drei Stunden lang aus, und erhielt eine zusammenhängende Masse, die bis auf den dritten Theil ihres anfänglichen Volumens zusammengesunken war. Sie hatte keinen metallischen Glanz, sondern sah nur erdig eisengrau aus, und unter dem Vergrößerungsglase zeigte sie sich als ein Haufwerk von feinen, schwach metallischglänzenden Nadeln. Das specifische Gewicht des reducirten Urans wurde gleich 9,000 gefunden. Klaproth giebt dasselbe gleich 8,10; Richter gleich 6,94 an.

2. Das Uran scheint zweier Oxydationsstufen fähig zu seyn.

Wird das dem metallischen Zustande möglichst genäherte Uran unter dem Zutritt der Luft erhitzt, so entglimmt das Metall, wenn der Tiegel kaum anfängt zu glühen, wie brennende Kohle, es schwillt auf und zerfällt zu einem zarten Pulver, das nach dem Erkalten sich graulich schwarz zeigt. Auch durch Zersetzung des schwefelsauren, salzsauren, salpeter-

sauren Urans durch Glühhitze erhält man dieses Dryd, das, nachdem die Hitze schwächer oder stärker war, noch einen größeren oder geringeren Hinterhalt von Säure hat.

Die Bestandtheile dieses Dryds sind nach Schdubert:

Uran	100,000
Sauerstoff	6,373

Bucholz fand das Verhältniß der Bestandtheile etwas abweichend, nämlich:

Uran	100,00
Sauerstoff	5,17

Mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden oder als gelbes Dryd erhält man das Uran, wenn das mindeste oxydirte Uran in Salpetersäure aufgelöst, und durch Alkalien gefällt wird, oder wenn man das aus der Auflösung in Schwefelsäure oder Salzsäure durch Alkalien gefällte Dryd feucht der Luft aussetzt.

Nach Schdubert sind die Bestandtheile dieses Dryds:

Uran	100
Sauerstoff	9,6

Herr Chevreul machte die Bemerkung, daß sowohl das natürliche höchst oxydirte Uran, als das, welches aus der salpetersauren Verbindung durch Zersetzung derselben vermittelst Wärme erhalten wird, das Lackmuspapier röthet.

3. Klaproth mischte das höchst oxydirte Uran mit seinem doppelten Gewichte Schwefel, und erhitzte es in einer Retorte, bis der größte Theil des Schwefels fortgetrieben worden. Der Rückstand war eine schwärzlichbraune, dichte Masse. Bei verstärkter Hitze wurde aller Schwefel verflüchtigt, und das Uran blieb im metallischen Zustande als ein schwarzes, schweres, grobes Pulver zurück.

Bucholz bewirkte diese Verbindung, indem er eine Mischung aus Schwefel und Uranoxyd in einer alkalischen Auflösung bis zur Trockene kochte; der Rückstand wurde hierauf bis zum Glühen erhitzt, und mit destillirtem Wasser behandelt. Es blieb ein schwärzliches Pulver zurück, und in der Auflösung fanden sich rothgefärbte Krystalle ein.

4. Es fehlt uns an Versuchen über die Wirkung der Säuren auf das metallische Uran. Klaproth bemerkte, daß die Salpetersäure davon zersetzt und das Metall aufgelöst werde.

5. Nach Chevreul löst sich das höchstoxydirte Uran in den basischen, alkalischen, kohlen-sauren Salzen auf, und bildet mit dem des Kali ein regelmäßig krystallisiertes Salz. Es wird keine Kohlensäure dabei entbunden. Die Farbe der Auflösung ist schön citronengelb, der des chromsauren Kali nicht unähnlich, und giebt, wenn sie gehörig concentrirt wird, Krystalle von derselben Farbe.

6. Das Oxyd des Urans verbindet sich mit den verglasbaren Substanzen, und ertheilt denselben eine braune oder grüne Farbe. Auf Porzellan giebt es mit dem gewöhnlichen Fluß, im Emailofen geschmolzen, eine oraniengelbe Farbe. Mit phosphorsaurem Natrum vor dem Löthrohre in der inneren Flamme erhitzt, bildet es ein durchsichtiges Kügelchen von grasgrüner Farbe, welches bei dem Zusatz von Salpeter grün wird.

Das Gewicht eines Massentheilschen Urans ist nach Berzelius 3146,86.

Man sehe bei diesem Abschnitte: Klaproth's Beitr. B. II. S. 197 ff. Bucholz Beitr. Heft I. S. 60 ff. Chevreul im Bulletin des sciences 1818. p. 20. Journal für Chemie und Physik. B. XV. S. 285. B. XVI. S. 471.

Fünfter

## Fünfter Abschnitt.

## Von dem Molybdän.

Man gab den Namen Molybdän, Wasserblei, einem metallischen Körper, den man längere Zeit wegen Ähnlichkeit in mehreren äußeren Merkmalen mit dem Graphit verwechselte. Scheele zeigte zuerst die Eigenthümlichkeit desselben im Jahre 1778 durch Entdeckung einer bis dahin nicht gekannten metallischen Säure in demselben, der Molybdänsäure, von der er glaubte, daß sie als solche mit Schwefel verbunden in dem Molybdän enthalten sey (Phys. chem. Schr. V. II. S. 185 ff.). Bergmann vermuthete 1781, daß die Säure ein Produkt der Analyse seyn möchte, und veranlaßte Hielm, diesen Gegenstand näher zu untersuchen. Es gelang ihm auch wirklich, aus dem von Scheele entdeckten sauren Körper das Metall zu reduciren, dem man den Namen Molybdänum, Molybdän gegeben hat. (Bergm. Opusc. Vol. III. p. 109; Crell's Annalen 1790. V. I. S. 21, 104. — 1791. V. I. S. 179, 353. V. II. S. 59. — 1792. V. I. S. 260. V. II. S. 358. — 1794. V. I. S. 238.) Ilsemann, Pelletier, Klaproth u. a. m. bestätigten und erweiterten diese Versuche; besonderer Erwähnung verdient Bucholz Untersuchung dieses Gegenstandes. (Gehlen's Journal V. IV. S. 598.)

Man findet dieses Metall 1) durch Schwefel vererzt im Molybdänglanz; in diesem sind 60 Theile Molybdän mit 40 Schwefel verbunden; 2) mit Sauerstoff verbunden als Molybdänocker und 3) in Verbindung mit Blei, als molybdänsaures Blei (Selbbleierz).

Das einfachste Verfahren, das Molybdän aus seiner Verbindung mit Schwefel, welche die am häufigsten in der Natur vorkommende ist, abzuscheiden, ist das von Hielm zuerst befolgte, von Bucholz in einigen Stücken verbesserte. Das natürliche gepulverte Schwefelmolybdän wird in einem offenen Schmelztiegel unter stetem Umrühren in einem starken Feuer heftig geglühet; gegen das Ende des Processes wird die Hitze vermindert, um das Schmelzen der Molybdänsäure so wie ihre Verbindung mit etwas Alaunerde und Eisen, die in dem Erze enthalten sind, zu verhindern. Der Rückstand wird wiederholt mit tropfbarflüssigem Ammonium digerirt, mit dem sich die Molybdänsäure verbindet, während die anderen Substanzen unaufgelöst zurückbleiben. Die Auflösungen werden mit einander vermischt und zur Trockene verdunstet. Die Hitze wird bis zum Glühen verstärkt; dadurch wird das Ammonium ausgetrieben, und die Molybdänsäure bleibt allein zurück, mehr oder weniger durch die durch die Hitze unterstützte Wirkung des Ammonium reducirt.

Es ist ungemein schwierig, die Molybdänsäure vollständig zu reduciren, oder sie zu einem Metallform zu geflossen zu erhalten. Scheele erhielt kein gelungenes Resultat; auch Peltier war nicht glücklicher, denn ungeachtet er sie dadurch reducirte, daß er sie mit Kohlenpulver und etwas Oel vermischt einem heftigen Feuer aussetzte, so erhielt er doch eine nur schwach zusammengesinterte Masse, die ihm unter den Fingern zerbrach. (Memoires de Chimie, T. I. p. 213.)

Hielm, ungeachtet ihm mehrere Versuche mißlingen, erhielt doch einige glücklichere Resultate, wenn er ein durch ein sehr heftiges Gebläse verstärktes Feuer anwandte. Die

Molybdänsäure wurde zu einer Art Schlacke reducirt, die bei der Reduktion ungefähr 25 Procent am Gewichte verloren hatte, und in einigen Fällen erhielt er metallische Kügelchen. Der Erfolg von Bucholz war der gelungenste. Er setzte molybdänsaures Ammonium oder Molybdänsäure mit Kohlenpulver umgeben dem heftigsten Feuer einer Schmeldeesse aus. Nach mehreren Versuchen erhielt er eine aus zusammengefügten Schuppen bestehende Masse und kleine metallische Kügelchen, die beide metallischen Glanz hatten. Bei Wiederholung des Versuches erhielt er zu einem Korne geflossene Massen, die metallischen Glanz und eine sphärische Oberfläche hatten, von einer bis zwei Drachmen Gewicht.

1. Das reducirte Molybdän hat nach Bucholz eine stahlgraue Farbe, die durch Reiben fast silberweiß wird, es ist stark glänzend, härter als Silber, welches es ritzt; hat einen körnigen Bruch, ist spröde und zerreiblich, läßt sich jedoch in einem geringen Grade strecken. Hielm fand das specifische Gewicht desselben gleich 7, und wenn die Zwischenräume durch vollkommenes Schmelzen oder Zusammendrücken vermindert wurden, gleich 7,4; nach Bucholz ist dasselbe 8,611.

2. Es gehört zu den strengflüssigsten Metallen. Bei dem Zutritt der Luft heftig geglühet, verdampft es, und legt sich in Form kleiner Krystalle an kalte Körper an, welche eine Verbindung des Metalles mit Sauerstoff auf der höchsten Stufe der Oxydation sind.

In trockener Luft und bei der gewöhnlichen Temperatur ist es beständig; allein in feuchter Luft und in Wasser oxydirt es sich, und es wird ein blaues Hydrat gebildet.

3. Hachert folgerte aus seinen Versuchen, die er mit dem natürlichen molybdänsauren Blei anstellte, daß dies

ses Metall vier verschiedener Grade der Oxydation fähig sey. Das auf der niedrigsten Stufe der Oxydation befindliche Molybdän hat nach ihm eine schwarze, das auf der zweiten eine blaue, das auf der dritten eine grüne, und auf der vierten eine gelbe Farbe.

Nach Bucholz lassen sich drei Oxyde des Molybdäns bestimmt von einander unterscheiden. Das erste Oxyd ist ein geschmackloses Pulver, die beiden anderen besitzen die Eigenschaften einer Säure.

Das Molybdän auf der niedrigsten Stufe der Oxydation hat eine braune Farbe, und läßt sich durch nachstehendes Verfahren darstellen. Man erhitzt Molybdän in der freien Luft, bis aller Schwefel weggebrannt und das Metall in Molybdänsäure verwandelt worden ist. Die Säure wird in Ammonium aufgelöst, das molybdänsaure Ammonium zur Trockene verdunstet, und die trockene Masse mit Kohlenpulver im Schmelztiegel bis zum Weißglühen erhitzt. Man findet das braune Oxyd auf dem Boden des Schmelztiegels. Es hat ein krystallinisches Ansehn, eine kupferbraune Farbe und ein specifisches Gewicht gleich 5,666. Es bildet mit den Säuren keine Salze. Aus Gründen der Theorie hat man gefolgert, daß in diesem Oxyd 100 Molybdän mit 16,6 Sauerstoff verbunden sind.

Das blaue Molybdänoxyd wird auf folgendem Wege erhalten. Man mengt einen Theil gepulvertes Molybdän mit zwei Theilen Molybdänsäure, und macht daraus durch Zusammenreiben mit heißem Wasser in einem porzellanenen Mörser einen Teig. Das Reiben wird so lange fortgesetzt, bis die Masse eine blaue Farbe annimmt. Hierauf setzt man zu ihr 8 bis 10 Theile Wasser und kocht sie wenige Minuten lang. Die Auflösung

wird filtrirt und in einer 120° übersteigenden Temperatur verdunstet. Das blaue Dryd bleibt im Zustande eines feinen Pulvers zurück.

Wird nicht das ganze Gemenge aus Molybdän und Molybdänssäure aufgelöst, so wiederholt man das beschriebene Verfahren mit dem Rückstande so oft, als es nöthig ist. Dieses blaue Dryd besitzt wirklich die Eigenschaften einer Säure. Es röthet blaue Pflanzenfarben, ist in Wasser auflöslich, verbindet sich mit den salzfähigen Grundlagen, und bildet mit ihnen Salze. Das Molybdän scheint stets, wenn es in Berührung mit Luft und Wasser gesetzt wird, in dieses Dryd verwandelt zu werden; auch wenn es mit Wasser gemischt und dieses langsam verdunstet wird. Das blaue Dryd scheint aus ungefähr 100 Theilen Metall und 34 Sauerstoff gebildet zu seyn.

Das weiße Dryd oder die Molybdänssäure wird am leichtesten erhalten, wenn man das natürliche Molybdän einige Zeit röstet und den grauen Rückstand in Ammonium auflöst. Wird Salpetersäure in diese Auflösung getropfelt, so fällt Molybdänssäure im Zustande der Reinheit zu Boden.

Die durch dieses Verfahren dargestellte Säure erscheint als ein gelblich weißes Pulver. Sie hat einen scharfen, metallischen, nicht sauren Geschmack. Ihr specifisches Gewicht ist gleich 3,4. Am Tageslicht färbt sie sich bläulich oder grünlich, indem sie Sauerstoff verliert. Sie wird von 500 bis 600 Theilen kaltem, und von einer weit geringeren Menge siedendem Wasser aufgelöst. Die Auflösung röthet das Lackmuspapier.

Wird die Molybdänssäure in einem bedeckten Tiegel geglühet, so schmilzt sie und erstarrt nach dem Erkalten zu einer grauweißen, strahligen Masse. Während des Glühens



wird ein Theil der Säure verflüchtigt, der sich an eine über den Tiegel gehaltene Eisenplatte in kleinen, glänzenden, gelblichweißen Schuppen oder Nadeln anlegt. Man muß diesen Umstand bei Bereitung der Säure durch Kalcination wohl berücksichtigen. Bei anhaltendem Schmelzen durchbohrt sie den Tiegel.

Die Sonnenstrahlen, das Wasserstoffgas, der Weingeist wirken desoxydierend auf diese Säure. Taucht man ein Papier in eine Auflösung derselben, und setzt es dem Sonnenlichte aus, so wird es blau. Sie wird ferner zersetzt, wenn man sie mit kohlehaltigen Substanzen erhitzt; auch wird sie von mehreren Metallen desoxydirt, und in den Zustand des blauen Oxyds zurückgeführt. Molybdän selbst bewirkt diese Veränderung, und dieses giebt das beste Mittel an die Hand, sich das blaue Oxyd zu verschaffen.

Nach Bucholz sind in dieser Säure 100 Molybdän mit 48 Sauerstoff verbunden.

4. Mit den Säuren geht die Molybdänsäure, wie die metallischen Oxyde überhaupt, Verbindungen ein. Aus diesem Grunde zählen einige Chemiker sie den Grundlagen, nicht aber den Säuren bei. Die reine Salpetersäure wirkt am wenigsten auf sie.

5. Mit den salzfähigen Grundlagen verbindet sie sich, und stellt Salze dar. Den Versuchen von Herrn Hatchet zufolge, scheint es, daß indem die Säure in diese Verbindung eingeht, ein Theil derselben zersetzt und in Oxyd verwandelt werde, indem eine flockige Substanz, die sich durch Salpetersäure in Molybdänsäure verwandeln läßt, abgesetzt wird, so wie die Auflösung vorschreitet.

Das Molybdän verbindet sich mit Schwefel, und die Zusammensetzung, welche dadurch erhalten wird, besitzt

die Eigenschaften des natürlichen Schwefelmolybdäns. Man kann das künstliche Schwefelmolybdän dadurch darstellen, daß man unmittelbar Molybdän und Schwefel zusammenschmilzt, oder auch daß man Molybdänsäure mit Schwefel erhitzt, in welchem Falle sich schweflichte Säure entbindet.

Nach Bucholz und Klaproth ist es, wie bereits bemerkt wurde, aus 60 Molybdän und 40 Schwefel gebildet.

Auch mit dem Phosphor läßt sich nach Pelletier das Molybdän vereinigen; die Zusammensetzung unterscheidet sich im Aeußern wenig von dem Metalle.

Nach Berzelius ist das Gewicht eines Massentheils des Molybdän gleich 596,8; des ersten Oxyds gleich 696,8; des zweiten gleich 796,8 und der Molybdänsäure gleich 896,8.

## Sechster Abschnitt.

### Vom Scheelium.

Im Jahre 1781 machte Scheele die Entdeckung, daß das in Schweden unter dem Namen Lungsten oder Schwerstein bekannte Fossil\*) aus Kalkerde und einer

\*) Die Bestandtheile des Lungstens, der auch welches Scheelerz genannt wird, sind:

	nach Klaproth		Bucholz	Berzelius
	Erz aus Cornwall	Erz aus Schlackenwalde	Erz von Schlackenwalde	Erz von Bittsberg in Schweden
Scheeloryd	75,25	77,75	78,00	80,417
Kalk	18,70	17,60	19,06	19,400
Eisenoxyd	1,25			
Manganoryd	0,75			
Kieselerde	1,50	3,00	2	
	97,45	98,35	99,06	99,817



eigenthümlichen Substanz bestehe, die er für eine Säure erklärte. (Scheele phys. chem. Schr. B. II. S. 291.) Bergmann vermuthete, daß die Grundlage dieser Säure ein Metall sey (a. a. O. S. 298.), welches von den Brüdern d'Elhuyart durch unmittelbare Versuche im Jahre 1783 vollkommen bestätigt wurde, indem es ihnen gelang, das Metall aus dem Wolfram \*) darzustellen. Schon früher (1770) hatte Keim aus dem Wolfram einen eisenschüssigen König erhalten, den er mit dem Braunsteinkönig verglich; auch zeigte Rapsy 1785, daß Wolfram und Zungen dasselbe Metall enthalten.

Die Versuche der Brüder d'Elhuyart wurden im Jahre 1796 von den Herren Wauquelin und Berthollet, es wollte ihnen jedoch nicht gelingen, das Metall vollkommen geschmolzen zu erhalten; welches jedoch den spanischen Chemisten geglückt war. Früher hatten Dr. Pearson und Klaproth dasselbe versucht, und ebenfalls kein gelungenes Resultat erhalten. Die Herren Allen und Aiken zu London bemerkten jedoch die Schmelzung dieses Metalles (Aiken's Dictionary of Chemistry. II. 445.), indem sie eine Verbindung aus dem Oxyd des Mes-

\*) Die Bestandtheile des Wolframs, der auch schwarzes Scheelerz genannt wird, sind:

	von Rinowalde nach d'Elhuyart	v. Pyrites Mines nach Wauquelin und Berthollet	aus Schweden nach Berzelius
Scheeloryd	65	66 bis 67,00	78,775
Manganoryd	22	6,25	6,220
Eisenoxyd	13,5	18,06	18,320
Kieselerde		1,50	1,250
	100,5	92,81	104,565

tafles und Ammonium einer heftigen Hitze aussetzen. Seit dem haben Bucholz (Journal für Chemie und Physik B. III. S. 1 ff. B. IV. S. 32 ff.) und Berzelius (Annals of Philosophy. III. 244.) Versuche über dieses Metall bekannt gemacht.

Um dieses Metall darzustellen, scheidet man das Oxyd aus dem Lungsten oder weißem Scheelerz dadurch aus, daß man es fein pülvert, und mit drei Theilen Salpetersäure digerirt. Es bleibt ein gelbes Pulver zurück, das, nachdem es mit Wasser ausgewaschen worden, mit Ammonium wiederholt digerirt wird, so lange dieses noch etwas auflöst. Die ammonische Flüssigkeiten, die man vereinigt, bestehen aus dem Oxyd mit Ammonium verbunden. Aus dieser Verbindung schlägt man es durch Salpetersäure nieder, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, und glühet ihn in mäßiger Hitze, um das noch anhängende Ammonium fortzutreiben.

Aus dem Wolfram schieden die Herren d'Elhuyart das Oxyd auf die Art aus, daß sie den fein gepülverten Wolfram mit Salzsäure digerirten, welche das Eisen und Mangan auflöst. Das gelbe Pulver, welches zurückbleibt, wird wie in dem kurz vorher beschriebenen Prozeß mit Ammonium behandelt, und durch Zusatz von Salpetersäure zu der ammonischen Auflösung das Alkali gesättigt. Das Scheeloryd wird niedergeschlagen. In noch reichlicherer Menge erhält man es, wenn man die ganze Masse zur Trockene verdunstet, und sie unter der Muffel glühet, wodurch das salpetersaure Ammonium zerseht wird.

Die zuletzt genannten Chemisten bewirkten die Reduktion des Scheeloryds dadurch, daß sie es mit Del angefeuchtet in einem mit Kohlenpulver ausgefütterten Schmelztiegel

einem heftigen Feuer aussetzten. Nach Verlauf von zwei Stunden fanden sie ein Metallkorn, das 40 Gran wog und aus schwach zusammengefeuerteten Theilen bestand, auf dem Boden des Tiegels. Klaproth und andere Chemisten waren bei Wiederholung dieses Versuches weniger glücklich. Sie konnten nie ein geflossenes Korn erhalten, sondern es war eine mehr oder weniger stark zusammengebackene Masse, häufig eine Art metallischen Sandes. Nuyrecht stellte durch einen, dem beschriebenen ähnlichen Prozeß das Scheelium in kleinen metallischen Kügelchen dar. Bucholz erhielt bei seinen Reduktionsversuchen das Scheelium im Zustande kleiner, sandartiger, stark metallisch glänzender Körner von hell eisen grauer Farbe, und nur wenige waren zu größeren Massen zusammengebacken. Guyton hingegen so wie die Herren Allen und Aiken erhielten es als eine wohlgeflossene Masse. Herr Childern schmolz es durch den hohen Grad von Hitze, den er durch seine Batterie hervorbringen konnte.

1. Das Scheelium hat im metallischen Zustande eine hell stahlgraue Farbe. Bucholz fand, daß das bei seinen Reduktionsversuchen erhaltene Metall mit einem harten und glatten Körper stark gedrückt einen ziemlich starken Metallglanz annahm, und zugleich eine ungemeyne Härte und Sprödigkeit hatte.

2. Sein spezifisches Gewicht fanden die Herren d'Elshuyart gleich 17,6; Allen und Aiken gleich 17,22; Bucholz 17,4, welches das arithmetische Mittel aus jenen beiden Angaben ist.

3. Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß es im hohen Grade unschmelzbar ist. Die zum Schmelzen desselben erforderliche Temperatur wird gleich  $170^{\circ}$  Wedg.

wood geschägt. Es scheint so wie die übrigen Metalle die Eigenschaft zu besitzen, bei dem Erkalten zu krystallisiren, denn das unvollkommene Metallorn, welches Bauquelin und Hecht darstellten, enthielt eine große Menge kleiner Krystalle.

4. Mit dem Sauerstoffe verbindet sich das Scheelium in mehreren Verhältnissen.

Auf der höchsten Stufe der Oxydation hat das Scheeloryd eine gelbe Farbe. Man erhält dieses Oxyd, wenn man einen Theil fein gepulverten Wolfram mit drei Theilen Salzsäure kocht. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Säure abgeseigt, man läßt sie setzen, wo dann ein gelbes Pulver sich niederschlägt. Dieses wird in Ammonium aufgelöst, die Auflösung zur Trockene verdunstet, und einige Zeit der Rothglühitze ausgeföhrt. Der Rückstand ist das gelbe Oxyd im Zustande der Reinheit.

Oekonomischer ist das Verfahren, welches Bucholz angegeben hat, um dieses Oxyd darzustellen. Er mengt einen Theil fein gepulverten Wolfram mit zwei Theilen basischem, kohlenisaurem Kali, erhält die Mischung eine Stunde lang in einem Schmelztiegel in Fluß, und röhrt sie von Zeit zu Zeit um. Sie wird alsdann in einen kugelförmigen Ausguß gegossen. Ehe die Masse völlig erkaltet ist, wird sie gepulvert und wiederholt mit Wasser gekocht, bis dieses keinen Geschmack mehr annimmt. Die wässrigen Auflösungen werden vereinigt, und so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt, mit Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in kochendem, kohlenisaurem Kali aufgelöst, durch Salpetersäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und auf Föschpapier getrocknet. Er ist reines höchst oxydirtes Scheelium.

Dieses hellgelbe Pulver ist ohne Geschmack und reagirt nicht im mindesten sauer. In Wasser, Weingeist und Säuren ist es unauflöslich. Für sich ist es unschmelzbar, wird durch starkes Glühen auf eine niedrigere Stufe der Oxydation gebracht, und erscheint von blauer Farbe. Wird es mit Borax oder phosphorsaurem Ammonium geschmolzen, so ertheilt es ihnen eine blaue Färbung; mit Glasflüssen geschmolzen veranlaßt es die Bildung gelber oder blaugefärbter Gläser.

Von den ährenden Alkalien wird dieses Oxyd leicht aufgelöst. Es werden krystallisirbare Verbindungen gebildet, aus deren Auflösungen die Säuren ein weißes Pulver niederschlagen. Dieses ist eine dreifache aus Scheeloryd, dem auflösenden Alkali und der fällenden Säure bestehende Verbindung. Eine solche war Scheele's Säure, die er für rein hielt, und an der er von der vorherrschenden Säure einen sauren Geschmack so wie Auflöslichkeit in Wasser bemerkte. Wird Scheele's vermeinte weiße Säure mit einer Säure gekocht, und das gelbe Pulver, welches dadurch erhalten wird, geglühet, so wird das reine gelbe Oxyd erhalten.

Bringt man in die Auflösung der dreifachen Salze Eisen, Zink oder Zinn, und setzt man wenige Tropfen Salzsäure zu, so wird eine sehr reiche, blaue Farbe hervorgebracht.

Die Verbindungen des gelben Scheeloryds mit Alkalien und Erden sind farbenlos, und besitzen ein beträchtliches specifisches Gewicht. Sie sind feuerbeständig, wenn die Grundlage feuerbeständig ist. Vier dieser Verbindungen sind im Wasser auflöslich: die Verbindung des Scheeloryds mit Ammonium, Kali, Talkerde und Natrum. Sie haben



einen bitter metallischen Geschmack. Aus ihren Auflösungen schlagen Säuren die dreifache, früher erwähnte Verbindung nieder. Die Verbindung des Scheeloryds mit Kalkerde wird in der Natur angetroffen als Lungstein.

Auch mit den Metalloxyden verbindet sich das gelbe Scheeloryd.

Die krystallisirte Verbindung des gelben Oxyds mit Ammonium ist von Berzelius untersucht worden. Er fand in 100 Theilen derselben

Scheeloryd	88,80
Ammonium	5,63
Wasser	5,57
	<hr/>
	100,00

Die Eigenschaft, sich mit Alkalien zu verbinden, hat dieses Oxyd mit mehreren anderen Metalloxyden gemein, und es berechtigt uns nichts, dasselbe für eine Säure zu erklären.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Oxyd fanden

	d'Elhuyart	Aiken	Bucholz	Berzelius
Scheelium	76	86,2	80	80,16
Sauerstoff	24	13,8	20	19,84
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	100,0	100	100,00

Bucholz bemerkte die Erzeugung eines flohbraunen Oxyds, wenn das mit Ammonium verbundene Oxyd zum Theil reducirt wurde. Berzelius erhielt dasselbe Oxyd, indem er einen Strom Wasserstoffgas über das in einer Röhre bis zum Glühen erhitzte gelbe Oxyd streichen ließ.

Dasselbe hat eine flohbraune Farbe, ist sehr entzündlich, so daß es bei einer Temperatur, die weit unter dem Rothglühen ist, Feuer fängt, und dadurch in gelbes

Dryd übergeheth. Weder die Säuren noch Alkalien lösen es auf.

Nach Berzelius ist das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd:

Scheelium	85,84
Sauerstoff	14,16
	<hr/>
	100,00

Das Scheelium auf der niedrigsten Stufe der Drydation hat eine bläulich schwarze Farbe, und wird bei der Reduktion des Metalles, wenn diese nicht weit genug fortgesetzt wurde, z. B. wenn die Verbindung des Scheeloryds mit Ammonium durch Hitze in einer Retorte zersetzt wird; ferner bei Behandlung des gelben Dryds mit salzsaurem, mindest oxydirtem Zinn u. s. w. erhalten. D'Elhuyart erhielt es, indem er das gelbe Dryd mit Schwefel in einem bedeckten Tiegel schmolz.

Nach Berzelius ist das blaue Dryd von dem gelben nicht verschieden, und bildet mit den Grundlagen eben dieselben Verbindungen wie dieses.

5. Die Herren d'Elhuyart bewirkten zuerst eine Verbindung des Scheeliums mit Schwefel. Berzelius erhielt dieselbe, indem er einen Theil gelbes Scheeloryd mit vier Theilen Schwefelquecksilber unter einer Decke von Kohlenpulver in einem Schmelztiegel eine halbe Stunde lang einem heftigen Feuer aussetzte. Das Schwefelscheelium, welches gebildet wurde, war ein grauschwarzes Pulver, das mit polirtem Blutstein gerieben einen schön metallischen Glanz annahm.

Das Verhältniß der Bestandtheile fand Berzelius:

Scheelium	100,00
Schwefel	33,26

6. Die Verbindung des Scheelliums mit Phosphor hat Pelletier zwar dargestellt, allein nicht näher untersucht.

7. Wird Scheelium in gasförmiger Chlorine erhitzt, so verbrennt es mit dunkelrothem Lichte, und verwandelt sich (nach F. Davy) in eine orangengelbe flüchtige Substanz, die durch Wasser in gelbes Scheeloryd und in Salzsäure zerlegt wird.

8. Die Schwefelsäure und Salzsäure wirken auf das metallische Scheelium nicht; die Salpetersäure verwandelt es in gelbes Oxyd, ohne jedoch etwas davon aufzulösen.

Berzelius bestimmte das Gewicht eines Massentheils Scheelium gleich 1207,69; das des zweiten Oxyds gleich 1407,69 und das des höchstoxydirten Scheelium gleich 1507,69.

## Siebenter Abschnitt.

### Von dem Mangan.

Lange Zeit scheint man die Manganerze mit den Eisenerzen verwechselt zu haben. Pott (misc. Berol. N. VIII.) machte bei seiner Untersuchung des Braunsteins oder natürlichen Manganoxyds im Jahre 1740 zuerst die Bemerkung, daß oft kaum eine Spur von Eisen in ihm enthalten sey, und Kaim (de metallis dubiis, Viennae 1770. S. 48.) behauptete 1770 das Daseyn eines eigenthümlichen Metalles in diesem Erze. Durch die musterhaften



Untersuchungen von Bergmann (Opusc. Vol. II. p. 184. Vol. III. p. 464; Vol. IV. p. 371.) und Scheele (phys. chem. Schr. B. II. S. 35.) wurde es jedoch außer Zweifel gesetzt, daß der Braunstein ein eigenthümliches Metall enthalte; die ersten gelungenen Versuche, es im metallischen Zustande darzustellen, verdanken wir einem anderen schwedischen Chemisten Gahn. Unter denen, die in neueren Zeiten zur genaueren Kenntniß dieses Metalles beigetragen haben, verdient besonders Professor John (Gehlen's Journal der Chemie B. III. S. 452; B. IV. S. 134.) genannt zu werden.

Man findet das Mangan in der Natur in Verbindung mit Schwefel als Mangandinde, Manganglanz von eisenschwarzer, nur wenig in's Stahlgraue fallender Farbe. Es kommt derb, eingesprengt und in geschobenen, vierseitigen Säulen krystallisirt vor. Sein specifisches Gewicht ist 3,95.

Seine Bestandtheile fanden

	Klaproth	Bauquelin
Mindest oxydirtes Mangan	82	85
Schwefel	11	15
Kohlensäure	5	2
	<hr/> 98	<hr/> 102

Mit Sauerstoff verbunden findet man es im grauen Braunstein; im schwarzen Braunstein; im piemontesischen Braunstein (Epidote manganosifere); im Manganspath; im rothen Braunstein. In letzterem ist das oxydirte Mangan der Analyse von Lampadius zufolge mit Kohlensäure verbunden. Mit Phosphorsäure verbunden, scheint nach Bauquelin das Manganoxyd zugleich mit Eisenoxyd im Eisenpecherz  
oder

oder Phosphormangan vorzukommen. Endlich trifft man es in Verbindung mit Kupfer im Kupfermanganerz an.

Sahn stellte das Mangan im metallischen Zustande durch nachstehendes Verfahren dar. Er wählte ein reines, natürliches Manganoryd, pülverte es, machte es mit etwas Del zu einem Teige, und setzte diesen mit Kohlenpulver in einem bedeckten Schmelztiegel einem stufenweise verstärkten sehr hohen Feuersgrade aus.

Um einen etwa vorhandenen Eisengehalt zu entfernen, löst Hatchet das Manganoryd in Salzsäure auf, und versetzt die Auflösung mit Ammonium, bis dieses schwach hervorsteht, wodurch das Eisenoryd schnell niedergeschlagen wird. (Annals of Philosophy. Vol. II. p. 344.)

John empfiehlt, die Auflösungen des Manganoryds in Schwefelsäure oder Salzsäure mit blausaurem Eisenkali zu versuchen. Fällt ein schneeweißer Niederschlag, so ist dies eine Anzeige, daß das Mangan rein ist. Ist aber der Niederschlag blau, so enthält die Auflösung Eisen, ist sie roth, Kupfer.

In diesen Fällen wird die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt, so lange eine verdünnte Auflösung des kohlensauren Kali unter beständigem Umrühren zugetropfelt als der Niederschlag noch gefärbt erscheint, und die rückständige Flüssigkeit noch jene Niederschläge mit der blausauren Verbindung bewirkt. Bringen beide Reagenzien einen weißen Niederschlag hervor, so filtrirt und zersetzt man die Auflösungen durch kohlensaures Kali, und trocknet den dadurch gebildeten schneeweißen Niederschlag.

Ein Theil desselben wird mit  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  des reinsten Kohlenstaubes zusammengerieben, mit Del zu einem Teige geknetet.

tet, in eine Kugel geformt, in einen mit Kohlenpulver ausgefütterten, leicht bedeckten, hessischen Schmelztiegel gelegt, und unter einer Decke von Kohlenstaub  $\frac{1}{2}$  Stunde im Windofen geglühet. Der Tiegel wird hierauf verklebt und in einen zweiten, ebenfalls vollkommen zu verschließenden Tiegel eingesetzt, und anderthalb Stunden lang in der stärksten Weißglühhitze des Gebläsefeuers erhalten.

1. Das reine metallische Mangan hat eine in 'das Graue fallende Silberfarbe, einen unebenen, feinkörnigen Bruch, geringen Metallglanz, ist etwas weniger hart, als Roheisen, ist so spröde wie dieses, und läßt sich etwas seilen und leicht zersprengen. Durch Schmelzen mit Borax erhält es einen lebhaften Glanz und ein krystallinisches Korn.

2. Sein specifisches Gewicht wurde zu 6,850 angegeben, allein den Wägungen zufolge, welche John in Verbindung mit Karsten gemacht hat, ist dasselbe gleich 8,013.

3. Es gehört zu den strengflüssigsten Metallen. Nach Guyton wird zum Schmelzen desselben eine Temperatur von wenigstens  $160^{\circ}$  Wedgwood erfordert.

4. An der Luft entwickelt es einen höchst stinkenden Fettgeruch. Es läuft gelb und violett an, und zerfällt zu einem braunen Pulver, das bald dunkler wird. Man muß es daher, da es so leicht Sauerstoff anzieht, in luftdicht verschlossenen Gefäßen oder unter Quecksilber aufbewahren. Wenn einige Chemisten dem Mangan eine größere Beständigkeit an der Luft beilegen, so scheint dieses daher zu rühren, daß ihr Mangan nicht rein, sondern durch fremde Beimischungen verunreinigt war.

Auch wenn es mit Wasser, Weingeist u. s. w. in Berührung gebracht wird, zerfällt es in Pulver.

Das Mangan scheint sich in verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoffe zu verbinden. Erhitzt man es unter dem Zutritte der Luft, so geht es rasch durch verschiedene Stufen der Oxydation hindurch. Es nimmt eine graue Farbe an, welche in Gelb, Roth und Braun übergeht, und zuletzt schwarz wird. Fällt man es aus einigen seiner Auflösungen in Säuren durch ein Alkali, so erhält man einen Niederschlag von weißer oder gelblich weißer Farbe, der ebenfalls ein Oxyd oder vielmehr ein mit Wasser verbundenes Oxyd (Hydrat) zu seyn scheint. Man betrachtete das schwarze Oxyd als das mit dem Maximum von Sauerstoff verbundene Metall, die anderen hingegen als mit geringeren Antheilen Sauerstoff verbunden. Das Verhältniß der Bestandtheile im weißen Oxyd gab Bergmann gleich 80 Mangan und 20 Sauerstoff an, in dem schwarzen, Fourcroy 60 Mangan, 40 Sauerstoff.

John nimmt vier verschiedene Oxydationsstufen des Mangans an.

Das mit dem Minimum von Sauerstoff verbundene Mangan wird nach ihm erhalten, wenn man Mangan in Wasser, unter Anwendung des pneumatischen Quecksilberapparates behandelt (wobei der Wasserstoff im gasförmigen Zustande entweicht) und den Rückstand, sorgfältig gegen den Zutritt der Luft geschützt, trocknet. Noch zweckmäßiger ist das Verfahren, wenn man dasselbe durch Glühen des kohlen-sauren Mangans in vollkommen luftdicht verschlossenen Gefäßen bereitet. Es wird ferner bei Auflösung des Mangans in einigen Pflanzensäuren und in Kohlen-säure gebildet. In diesen Fällen läßt es sich jedoch nicht isolirt darstellen, indem es beim Auslaugen stärker oxydirt wird. In diesem Zustande der Oxydation befindet sich



das Mangan ebenfalls in den Mangansalzen, aus denen es durch Alkalien weiß gefällt wird. Seine Farbe ist graugrün, und das Verhältniß seiner Bestandtheile fand John:

Mangan	87
Sauerstoff	13
	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
	100

Das zweite Dryd des Mangans wird erhalten, wenn das erste Dryd einige Zeit der Luft ausgesetzt und dann luftdicht verschlossen geglühet wird, um die Feuchtigkeit zu entfernen. Die Farbe dieses Dryds ist hellbraun, etwas in's Grünliche spielend. Nach John ist das Verhältniß der Bestandtheile in demselben:

Mangan	80
Sauerstoff	20
	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
	100.

Das dritte Dryd, welches eine schwarze Farbe hat, wird bei Behandlung des Mangans mit Salpetersäure erhalten. Dieses Dryd giebt einen ins Kaffeebraune sich ziehenden Strich, ist in Säuren nicht ganz unauflöslich, wobei sich gasförmiger Sauerstoff nur langsam entwickelt.

Das Verhältniß seiner Bestandtheile ist nach John:

Mangan	71,33
Sauerstoff	28,67
	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
	100,00

Endlich betrachtete John das im natürlichen Graus Manganeerz enthaltene Mangan als auf einer noch höhern Stufe der Drydation stehend, und mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden. Das Verhalten dieses Dryds gegen Säuren unterscheidet sich von dem der anderen Dryde, es giebt einen in das Schieferblaue fallenden Strich.

Nach ihm ist das Verhältniß der Bestandtheile im höchst oxydirten Mangan:

Mangan	65,64
Sauerstoff	34,36
	<hr/>
	100,00

Dieser Gegenstand muß jedoch noch genauer untersucht werden.

Berzelius nimmt fünf Manganoxyde an. Das erste Oxyd ist, nach ihm, das graue Pulver, in welches das metallische Mangan zerfällt, wenn dasselbe auf eine unvollkommene Art mit der Luft in Berührung ist. Er fand in demselben 100 Theile Metall mit 7,026 Sauerstoff verbunden; sein zweites Oxyd kommt mit dem grünen Oxyd von John überein; es ist nach ihm aus 100 Metall, 14 Sauerstoff gebildet. Das dritte ist ein Oxyd, das der Analyse des schwefelsauren Mangans zufolge aus 100 Metall, 28 Sauerstoff besteht; das vierte ist nach ihm aus 100 Metall, 42,16 Sauerstoff, das fünfte, das natürliche Oxyd, ist der Berechnung zufolge aus 100 Mangan und 56,215 Sauerstoff zusammengesetzt.

In dem Essai sur la théorie des proportions chimiques etc. (Paris 1819.) Seite 145 äußert sich Herr Berzelius über die Manganoxyde folgendermaßen: „Es giebt wenigstens drei Manganoxyde, in denen die Mengen des Sauerstoffes sich wie 2, 3 und 4 verhalten, welches uns zu der Annahme berechtigt, daß sie 2, 3 und 4 Massentheilen Sauerstoff enthalten. Hundert Theile Mangan nehmen, wenn sie in den mittleren Zustand der Oxydation übergehen, 42,16 Sauerstoff in sich. Dieses Metall scheint noch einer Oxydationsstufe fähig zu seyn, die zwischen der ersten und zweiten der angegebenen Oxyde liegt. Man

findet sie in der Kastanienbraunen Masse, die erhalten wird, wenn man das Dryd stark erhitzt, welches dann einen kleinen Antheil Sauerstoff fahren läßt“ u. s. w.

Nach Herrn Davy giebt es nur zwei Manganoryde. Das eine von dunkelolivengrüner Farbe wird erhalten, wenn man das weiße Hydrat, das aus den Mangansalzen durch ein Alkali gefällt wird, gegen den Zutritt der Luft geschützt, der Rothglühhitze aussetzt. Es entzündet sich, wenn man es an der Luft erhitzt, nimmt an Gewicht zu, wird braun, und absorbirt selbst bei niedrigen Temperaturen langsam Sauerstoff. Das andere, von dunkelbrauner Farbe wird erhalten, wenn man das erste einer mäßigen Hitze bei dem Zutritt der Luft aussetzt. In diesem Zustande der Drydation befindet sich ferner das natürliche Dryd; dieses geht bei der Einwirkung einer heftigen Hitze, indem es einen Theil seines Sauerstoffes fahren läßt, in den Zustand des ersten Dryds über. Das erste ist nach ihm aus 100 Metall, 26,58 Sauerstoff; das zweite aus 100 Metall, 39,82 Sauerstoff gebildet. (Man sehe: Davy Elemente der Chemie, übers. v. F. Wolff S. 338.)

Gay Lüssac nimmt drei Manganoryde an. Das erste wird gebildet, wenn man Mangan in verdünnter Schwefelsäure auflöst, und, ohne der Luft Zugang zu verstaten, es durch ein Alkali fällt; das zweite wird durch Glühen des höchst oxydirten Mangans oder des größeren Theiles der Mangansalze erhalten; endlich wird das höchst oxydirte Mangan in der Natur angetroffen, und auch durch Einwirkung der Chlorine auf eines der beiden anderen Dryde erhalten. Von diesen Dryden ist nur das erste und dritte in Säuren auflöslich; das zweite wird durch die Einwirkung der Säuren in seiner Zusammensetzung verändert, und

wird in die anderen verwandelt. (Annales de Chimie et de Physique. T. I. p. 38.)

Nach Herrn Arfwedson giebt es drei verschiedene Oxyde des Mangans.

Das erste Oxyd, welches grün ist, wird erhalten, wenn das schwefelsaure erste Manganoxyd durch Alkalien gefällt wird. In demselben sind 100 Theile Metall mit 28,105 Sauerstoff verbunden.

Um das zweite Oxyd, das eine schwarze Farbe hat, sich zu verschaffen, muß man das salpetersaure Mangan bis zum rothbraunen Glühen erhitzen, oder das erste Oxyd so lange an der Luft liegen lassen, bis es braun wird. In ihm sind 100 Theile Mangan mit 42,16 Sauerstoff verbunden.

Das höchst oxydirte Mangan wird in der Natur angetroffen; in ihm sind 100 Theile Mangan mit 56,21 Sauerstoff verbunden.

Es giebt zwar noch ein Manganoxyd, welches roth erscheint, dieses hält jedoch Herr Arfwedson für ein Gemisch aus dem zweiten und dritten. Es wird stets erhalten, wenn das höchst oxydirte Mangan stark geglühet wird. In ihm sind 100 Theile Mangan mit 37,47 Sauerstoff verbunden.

Wird das rothe Oxyd mit schwacher Schwefelsäure behandelt, so wird es nicht in erstes und höchst oxydirtes Mangan, sondern in erstes und zweites Oxyd umgeändert. (Ann. de Chimie et de Phys. T. VI. p. 203.)

Der weiße Niederschlag, der erhalten wird, wenn man Auflösungen von Mangansalzen durch ein Alkali fällt, ist ein Hydrat, das nach Davy ungefähr 24 Procent Wasser enthält. Herr Arfwedson, welcher das krystallisirte

Manganoryd von Udenas in Westgothland untersuchte, fand, daß es ein Hydrat des zweiten Dryds sey, das 10 Procent reines Wasser enthält. Diese Menge Wasser ist in dem Verhältniß, daß wenn man den Wasserstoff des selben abzieht, der übrigbleibende Sauerstoff eben hinreicht, das zweite Dryd in das dritte zu verwandeln; oder der in diesem Quantum Wasser enthaltene Sauerstoff verhält sich zu dem Sauerstoffgehalt des zweiten Dryds wie 1 zu 3. (a. a. D.)

4. Das Mangan scheint sich mit dem Kohlenstoffe verbinden zu können. Diese Zusammensetzung bildet sich zufällig in den Eisengießereien, und wird in England Keesch genannt. Man findet sie zuweilen in kleinen Höhlungen in der Masse des Gußeisens, und sie scheint das Resultat der Krystallisirung während dem Abkühlen der Masse zu seyn. Sie besteht aus dünnen Schuppen, welche das Ansehn und den Glanz des Strahles haben, und ist ungemein spröde. Sie wurde sonst für Graphit gehalten; sie besitzt aber, der Untersuchung von Dr. Wollaston zufolge, die Eigenschaft, daß Säuren etwas Eisen von ihr abscheiden, wo dann als Rückstand eine Zusammensetzung aus Kohlenstoff und Mangan bleibt.

5. Bergmann versuchte vergebens, das Mangan mit Schwefel zu verbinden; doch gelang es ihm, das Dryd des Mangans mit Schwefel zu vereinigen. Acht Theile schwarzes Manganoryd nahmen, in einer Retorte gelinde erhitzt, drei Theile Schwefel auf, und es wurde eine gelblich grüne Masse gebildet, auf welche Säuren wirkten. Sie lösten das Dryd mit Aufbrausen und Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf.

Wauquelin stellte, indem er Mangan mit Schwefel

erhitzte, Schwefelmangan dar. Dasselbe ist, seiner Angabe zufolge, gebildet aus

Mangan	74,5	100,00
Schwefel	25,5	34,22
	<u>100,0</u>	

Proust fand in dem Tellurerze, welches Nagagers Erz genannt wird, eine natürliche Verbindung des Mangans mit Schwefel. (Journ. de Phys. LVI. 1.)

6. Pelletier bewirkte die Verbindung des Mangans mit Phosphor indem er gleiche Theile Phosphorsäure und Mangan mit etwas Kohlenpulver erhitzte; auch indem er Phosphor auf rothglühendes Mangan warf.

Das Phosphormangan hat eine weiße Farbe, Metallglanz, ein körniges Gefüge, ist geneigt zu krystallisiren, ist spröde, wird an der Luft nicht verändert. Die Hitze zersetzt es. Es ist leichtflüssiger als das Metall.

7. Die Verbindung der Chlorine mit dem Mangan ist zuerst von Herrn John Davy beschrieben worden. Er erhielt sie, indem er schwarzes Manganoxyd in Salzsäure auflöste, die Auflösung zur Trockne verdunstete, und das weiße Salz, welches zurückblieb, in einer Glasröhre mit sehr enger Mündung bis zum Rothglühen erhitzte.

Das Chlorine-Mangan hat eine rein hell nelfensbraune Farbe, und ein blätteriges Gefüge, das aus breiten, dünnen Platten besteht. Es schmilzt in der Rothglühhitze ohne Veränderung in verschlossenen Gefäßen; bei dem Zutritt der Luft wird es hingegen zersetzt, es entweicht Salzsäure, und als Rückstand bleibt Manganoxyd. In einem offenen Gefäß zerfließt es und wird in salzsaures Mangan verwandelt.

Den Versuchen (von Davy zufolge) ist das Verhältniß seiner Bestandtheile:

Chlorine	54	100,00
Mangan	46	85,18.
	<hr/>	
	100	

8. Die feuerbeständigen Alkalien äußern auf trockenem Wege eine kräftige Wirkung auf das Manganoxyd. Wird das schwarze Manganoxyd mit seinem doppelten Gewichte trockenem Natrum oder Kali erhitzt, so wird eine Zusammensetzung von dunkelgrüner Farbe gebildet, welche in Wasser auflöslich ist. Während ihrer Auflösung findet rasch ein Wechsel mehrerer Farben statt; aus diesem Grunde ist sie mineralisches Chamäleon genannt worden. Wird eine geringe Menge davon in eine große Menge Wasser geworfen, so hat die Auflösung eine schön grüne Farbe, diese verändert sich in wenigen Minuten in Purpur und dann in Roth. Nach Verlauf einiger Stunden wird es farbenlos, und es setzt sich ein rother Niederschlag ab. Die Entfärbung läßt sich plötzlich bewirken, ohne daß ein Niederschlag erfolgt, wenn man wenige Tropfen Salpetersäure oder Salzsäure in die Auflösung tröpfelt.

Man hielt diese Veränderungen der Farbe für auf einander folgende, schnelle Veränderungen im Oxydationszustande, die zum Theil durch den Sauerstoff bewirkt werden könnten, welchen das Wasser lose mit sich verbunden hält. Vielleicht konnten sie von der Wirksamkeit des Wassers selbst herrühren, das wasserhaltige Oxyd (Hydrate) in dieser Verbindung erzeugt.

Nach Herrn Chevreul ist dieses Präparat in zwei verschiedenen Zuständen vorhanden, als rothes und grünes Chamäleon, diese bilden durch ihre Mischung in verschiedenen Verhältnissen die anderen Farbenschattirungen. Die grüne Auflösung des Chamäleons ist die Verbindung

des kaustischen Kali mit Manganoryd; diese grüne Auflösung wird durch Kohlensäure roth, und ist dann eine dreifache, aus Kohlensäure, Manganoryd und Kali bestehende Zusammensetzung.

Die Herren Chamillot und Edwards haben gezeigt, daß diese Verbindung sich aus jedem reinen Manganoryd und Kali bereiten lasse, daß während der Bildung desselben Sauerstoffgas absorbiert werde, und daß diese Absorption ein Maximum sey, wenn gleiche Mengen Manganoryd und Kali genommen werden. In letzterem Falle bemerkten sie, daß bei'm Verdunsten der Auflösung sich rothe Krystalle bildeten. Sie bereiteten zu dem Ende das Chamäleon dadurch, daß sie gleiche Theile (dem Gewichte nach) reines Kali und schwarzes Manganoryd erhitzten. Dieses wurde mit Wasser übergossen, und die Auflösung vom Bodensatz abgetlärt. Die Flüssigkeit wurde hierauf rasch verdunstet, bis sich kleine Nadeln bildeten. Wurde hierauf das Verdunsten bei einer Temperatur, welche niedriger als der Siedpunkt des Wassers ist, fortgesetzt, so bildeten sich rothe Krystalle von zwei bis acht Linien Länge.

Diese hatten anfänglich einen süßen, hernach einen bitteren, zusammenziehenden Geschmack, das andere Chamäleon hat nur einen bitteren, zusammenziehenden Geschmack. Diese Krystalle bleiben an der Luft unverändert. Im Wasser aufgelöst, ertheilen sie der Flüssigkeit die schönste Purpurfarbe.

Die Krystalle enthalten eine geringere Menge Kali, als das Chamäleon. Letzteres befindet sich aber im neutralen Zustande, während im rothen, durch Feuer bereiteten Chamäleon sich ein Ueberschuß von Kali vorfindet.

Die Krystalle werden zum Theil durch das Feuer zersetzt, wobei sich zugleich viel Sauerstoffgas entwickelt; das



rothe Chamäleon hingegen absorbirt Sauerstoff, wenn es nicht damit gesättigt ist, und wird nicht durch das Feuer zerlegt. (Man sehe: Journ. de Chim. et de Phys. T. IV. p. 42 etc. p. 287 etc. vergl. Schweiggers Journ. D. XX. S. 324 ff. S. 332 ff.)

9. Läßt man Ammonium über rothglühendes Mangan gehen, so wird es zerlegt. Sein Wasserstoff verbindet sich mit einem Theile des im Dryd enthaltenen Sauerstoffes, während der Stickstoff desselben mit einem andern Antheile dieses Sauerstoffes sich verbindend, Salpetergas darstellt.

10. Das Manganoxyd verbindet sich mit einigen Erden und mit den verglasbaren Zusammensetzungen, welche sie darstellen, und bildet damit gefärbte Gläser. Es erteilt ihnen eine violette Färbung, und man bedient sich desselben zuweilen als Zusatz zu den Pasten, durch welche man Edelsteine nachahmt.

11. Eine ähnliche Färbung erteilt es dem Borax, dem phosphorsauren Natrum und andern verglasbaren Salzen; die Farbennüance ist nach dem Grade der Oxydation verschieden. Bergmann machte zuerst in dieser Hinsicht folgende interessante Bemerkung. Wird eine geringe Menge des schwarzen Dryds mit dem sogenannten microcosmischen Salze (phosphorsaurem Natrum und Ammonium) auf der Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, so wird eine durchsichtige Glasperle von violetter oder, wenn die Menge des Dryds bedeutend ist, von beinahe rubinrother Farbe gebildet. Setzt man das Kügelchen einige Zeit der inneren blauen Flamme aus, so verschwindet die Farbe, kommt aber schnell wieder zum Vorschein, wenn man die äußere gelbe Flamme darauf wirken läßt. Dieses läßt sich so oft wiederholen,

als man nur will. Der Zusatz von einer geringen Menge Salpeter stellt augenblicklich die rothe Farbe wieder her.

Diese Wirkungen hängen offenbar von dem Zustande der Oxydation ab. Der innere blaue Theil der Flamme giebt eine hinreichende Menge brennbarer Substanz her, um die Verbindung auf den Zustand der Oxydation zurückzuführen, welcher die Farbe hervorbringt, während die äußere Flamme diese nicht giebt, und bloß durch ihre Temperatur einen höheren Grad der Oxydation durch die Wirkung der atmosphärischen Luft begünstigt.

12. Das metallische Mangan zersetzt das Wasser bei der Temperatur des Glühens. Es entweicht Wasserstoffgas, das einen eigenthümlichen Geruch hat, und mit grüner Flamme brennt.

13. Die Wirkung der Säuren auf das metallische Mangan ist wenig untersucht worden, da es sich nur schwer in diesem Zustande darstellen läßt; und da es sich oxydiren muß, bevor es in die Verbindung mit denselben eingehen kann, so lassen sich diese Versuche leichter anstellen, wenn man die Säuren auf das oxydirte Mangan wirken läßt. Auf das metallische Mangan wirkt die Schwefelsäure kaum; ist sie mit Wasser verdünnt, so wird Wasserstoffgas entwickelt, indem das Wasser zersetzt wird, und das Metall wird oxydirt und aufgelöst. Salpetersäure löst es mit Aufbrausen auf, indem sich Salpetergas entwickelt. Die Auflösung durch Salpetersäure ist von der Entwicklung von Wasserstoffgas begleitet.

Von der Wirkung der Säuren auf das Manganoryd wird an einem andern Orte geredet werden. Es scheint, daß das schwarze Manganoryd sich auf einer zu hohen Stufe der Oxydation befindet, als daß es in diesem Zustande von

Säuren aufgelöst werden könne, und daß es zum Theil de-  
sorydirt werden müsse.

14. Nach Berzelius muß das Gewicht eines Mas-  
sentheilschen Mangan gleich 711,575 gesetzt werden. Hier-  
aus findet man das Gewicht der Massentheilschen der ver-  
schiedenen Dryde.

15. Von dem schwarzen Manganoryd werden mehrere  
Anwendungen gemacht. Man bedient sich desselben, um sich  
auf eine wohlfeile Art Sauerstoffgas zu verschaffen. Eine  
bedeutende Menge wird in den künstlichen Bleichereien zur  
Darstellung der Chlorine verbraucht. Mit Del angerieben  
bedient man sich desselben als Pigment zum Anstreichen von  
Holzwerk. Man sollte hiebei jedoch eine Bemerkung, die  
Black (Vorlesungen über die Grundlehren der Chemie, B.  
III. S. 311.) mittheilt, nicht unbeachtet lassen; daß diese  
Verbindung, auf eine der Milchwärme gleiche Temperatur  
gebracht, Feuer fängt. Dem Glase wird das schwarze Man-  
ganoryd zugefetzt, um es zu entfärben. Diese Anwendung  
ist wahrscheinlich den Alten schon bekannt gewesen. Black  
macht (a. a. O. S. 328 Anm.) auf eine Stelle im Pli-  
nius aufmerksam, wo dieser von der Vollkommenheit spricht,  
zu welcher die Glasbereitung gebracht worden, und bemerkt,  
daß dasjenige Glas, welches hell und farbenlos wie Kry-  
stall ist, das schätzbarste sey. Er fügt hinzu: *mox ut est astuta  
et ingeniosa solertia, non fuit contenta nitrum miscuisse.  
Coeptus addi et Magnes lapis, quoniam in se liquo-  
rem Vitri quoque ut ferrum trahere creditur.* Sehr  
richtig bemerkt Black, daß hier von keinem Eisenerze —  
dem eigentlichen Magnete — die Rede seyn könne; weil  
dadurch die Färbung des Glases nur vermehrt worden wäre,  
und daß wahrscheinlich Plinius den Braunstein meine,

auch schlägt er vor, statt *liquorem livorem* oder *colorem* zu lesen.

In großer Menge dem Glase zugesetzt, ertheilt der Braunstein den Glasflüssen eine purpurrothe Farbe. Wird er der Masse des irdenen Geschirres, ehe dieses gebrannt wird, zugesetzt, so ertheilt er diesem eine schwarze Farbe.

Man sehe: Scheele phys. chem. Schriften. B. II. S. 35 ff. Bergmann, Opusc. II. 201 sq. Hielm's Versuche mit dem Braunstein in Crell's Annalen Jahrg. 1787. B. I. S. 158 ff. S. 446 ff. John in Gehlen's Journal der Chemie. B. III. S. 452; B. IV. S. 134 ff. Berzelius in den Annales de Chimie. Vol. LXXXVI. p. 225. Fuchs Geschichte des Braunsteins. Jena 1791.

## Achter Abschnitt.

### Von dem Chrom.

Im Jahre 1766 theilte Lehmann in einem Briefe an Buffon diesem die erste Beschreibung eines Fossils von schdnrother Farbe, das in vierseitigen Prismen krystallisirt vorkommt, mit, welches in den Goldbergwerken zu Veresofsk am Ural in Sibirien gefunden wird. Man bediente sich dieses Fossils, welches rothes sibirisches Bleierz genannt wurde, als Pigment.

Pallas unternahm eine Untersuchung desselben, und erklärte es für eine Zusammensetzung aus Blei, Arsenik und Schwefel. Macquart, der im Jahre 1783 eine *minera*:



logische Reise nach dem Norden von Europa gemacht hatte, brachte Proben von diesem Körper mit, und zerlegte ihn im Jahre 1789 in Verbindung mit Bauquelin. Diese Naturforscher hielten ihn, ihrer Analyse zufolge, für eine Zusammensetzung aus Blei- und Eisen-Oxyd. Auf der andern Seite gab Herr Windheim, der ebenfalls eine Zerlegung desselben gemacht hatte, als Bestandtheile desselben Blei, Molybdänsäure und Nickel an.

Diese Widersprüche veranlaßten Bauquelin im Jahre 1797 zu einer neuen Untersuchung dieses Gegenstandes. Er fand, daß das rothe sibirische Bleierz aus Blei und einer Säure mit metallischer Grundlage, die sich von allen bekannten Metallen unterscheidet, bestehe. Indem er diese Säure in Verbindung mit Kohlenpulver erhitzte, gelang es ihm, sie in den metallischen Zustand zurückzuführen. Dem erhaltenen Metalle gab er den Namen Chromium, von *χρῶμα* Farbe, weil es die Eigenschaft besitzt, anderen Körpern in einem ausgezeichneten Grade Färbung zu ertheilen.

Klaproth, durch Windheims Analyse veranlaßt, beschäftigte sich um dieselbe Zeit mit der Untersuchung des rothen sibirischen Bleierzes. Er überzeugte sich, daß die in demselben enthaltene Säure von der Molybdänsäure verschieden und eine eigenthümliche metallische Säure sey. Er hatte jedoch einen zu kleinen Vorrath des Erzes zu seiner Untersuchung, so daß er diesen Punkt nicht entscheiden konnte.

Smelin, Moussin-Puschkin, Richter haben sich mit der Reduktion des Chromiums beschäftigt und mehrere seiner Eigenschaften kennen gelehrt. Bauquelin hat in einer zweiten Abhandlung die Eigenschaften der Chromsäure

säure und mehrerer Verbindungen, die sie eingeht, untersucht (Ann. de Chimie. LXX. 70.), und Berzelius hat das Verhältniß der Bestandtheile der Oxyde dieses Metalles genauer zu bestimmen gesucht.

Außer in dem rothen sibirischen Bleierz, das zu den seltensten, theuersten Fossilien gehört, und das nach Berzelius aus 31,5 Chromsäure und 68,5 Bleioryd besteht, hat man das Chrom als Säure auch im braunen Bleierz von Zimepan, ferner im chromsauren Eisen oder Eisenchrom als Bestandtheil angetroffen. Man findet dieses Erz in Nordamerika, Frankreich, Norwegen, Sibirien, Schlesien, der Schweiz. In dem in Frankreich vorkommenden Eisenchrom fand Wauquelin: Chromsäure 43; Eisenoryd 34,7; Alaunerde 20,3; Kiesel-erde 2. Laugier: grünes Chromoryd 53; Eisenoryd 34; Alaunerde 11. Klaproth im sibirischen Chromoryd: 55,5; Eisenoryd 33; Alaunerde 6; Kiesel-erde 2. Außerdem hat man das Oxyd dieses Metalles im Rubin, Spinell, Smaragd, im grünen Serpentinsteine, in mehreren grünen Talksteinen, in den Meteorsteinen u. a. m. wiewohl in nur geringer Menge angetroffen. Im metallischen Zustande ist dasselbe bis jetzt allein im rohen Platin, sowohl in dem von St. Domingo als dem von Peru, angetroffen worden.

Um das Chrom im metallischen Zustande darzustellen, wird das chromsaure Eisen gepulvert, mit gleichen Theilen Salpeter gemengt, und einige Zeit in einem Schmelztiegel geglühet. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit abgeschieden, und der Rückstand mit Salpetersäure behandelt. Die saure Auflösung wird schnell abgeseigt, und der Rückstand, welcher unzersetztes chromsaures Eisen ist, wird zum zweiten Male mit dem vierten Theile seines Ges

wichtiges Salpeter geglüheth, und wie beschrieben wurde, behandelt.

Ist das Erz vollständig zerseht, so schüttet man die wässerigen Auflösungen, welche das Chromiumoxyd enthalten, zusammen, sättigt sie mit Salpetersäure, und bringt sie, um einige Unreinigkeiten abzuscheiden, zum Krystallisiren. Das Salz wird hierauf in Wasser aufgelöst, mit einer Auflösung des salpetersauren Quecksilbers, die einen so geringen Ueberschuß von Säure, als nur irgend möglich ist, enthält, vermischt. Es fällt ein rother Niederschlag zu Boden, der aus Chromsäure mit Quecksilber verbunden besteht. Er wird sorgfältig ausgewaschen, und in einer irdenen Retorte erhitzt, wo dann das Chromoxyd rein zurückbleibt. Dieses wird mit Kohle gemengt in einem mit Kohlenstaub ausgefütterten Schmelztiegel einem heftigen Gebläsefeuer eine Stunde lang ausgeseht. Nicht er fand, daß die Kohle, die durch Verbrennen des Zuckers erhalten wurde, sich am besten zu dieser Reduktion eignet.

1. Die Farbe des metallischen Chroms ist weiß, etwas in's Graue fallend. Sie hält das Mittel zwischen der des Zinnes und Stahles. Sein specifisches Gewicht wurde gleich 5,9 gefunden.

2. Es ist ungemeln spröde, nimmt eine gute Politur an, und ist, den Beobachtungen von Ritter zufolge, magnetisch, jedoch in minderm Grade, als Eisen, Nickel und Kobalt. Sein Bruch ist feinkörnig.

3. Zu seinem Schmelzen wird ein sehr hoher Feuergrad erfordert; die eigentliche Temperatur, bei der es in Fluß kommt, ist jedoch noch nicht ausgemittelt. Nicht er vermochte, kleine Körner desselben im Feuer des Porzellansofens zu schmelzen. Vor dem Löthrohre schmilzt es nicht.



In dem zu seiner Reduktion erforderlichen Feuergrade bilden sich auf seiner Oberfläche krystallinische Fäden, die sich über die metallische Masse erheben.

4. Der Luft ausgesetzt, wird das Chromium nicht verändert; wird es aber erhitzt, so oxydirt es sich nach und nach.

Es scheint, daß sich das Chrom mit drei verschiedenen Antheilen Sauerstoff verbinden, und drei Oxyde, das grüne, braune und gelbe oder die Chromsäure darstellen könne.

a) Das grüne Oxyd oder erste Oxyd des Chroms wird erhalten, wenn man Chrom unter dem Zutritt der Luft erhitzt. Es wird ebenfalls gebildet, wenn Chromsäure in verschlossenen Gefäßen erhitzt wird. Es entweicht in diesem Falle Sauerstoff, und als Rückstand bleibt grünes Oxyd. Wird dieses Oxyd aus seinen Auflösungen in Säuren gefällt, so hat es eine dunkelgrüne Farbe, und enthält Wasser, das man ihm jedoch leicht durch Hitze entziehen kann. Von den Säuren wird es mit Leichtigkeit aufgelöst. Wird es einer Hitze, die unter dem Rothglühen ist, ausgesetzt, so fängt es zu glühen an, nimmt am Volumen ab, und seine Farbe wird schön hell lichtgrün. Jetzt ist es in Säuren unauflöslich, man bemerkt jedoch keinen Gewichtsverlust an demselben.

Das Verhältniß der Bestandtheile ist in diesem Oxyd nach

	Richter	Berzelius
Chrom	70,42	70,24
Sauerstoff	29,58	29,76
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	100,00	100,00

b) Das zweite oder braune Oxyd befindet sich auf einer mittleren Oxydationsstufe zwischen dem grünen

Dryd und der Chromsäure. Mouffin Puschkin, der dasselbe zuerst beschrieben hat, vergleicht es mit dem braunen Eisenoryd. In der Folge ist dasselbe von Bauquelin genauer untersucht worden. Es läßt sich auf folgendem Wege darstellen. Man löst das erste Dryd in Salpetersäure auf, verdunstet die Auflösung zur Trockene, und setzt die trockene Masse der Hitze so lange aus, bis sie nicht mehr Dämpfe von salpetrichter Säure ausstößt. Es bleibt ein braunes glänzendes Pulver zurück, das sich kaum in Alkalien auflöst, und in Säuren gar nicht. Wird es mit Salzsäure erhitzt, so entweicht gasförmige Chlorine, und es wird in erstes Dryd verwandelt. John erhielt dieses Dryd bei der Digestion der Chromsäure mit Weingeist.

Nach Berzelius ist das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd:

Chrom	63,895
Sauerstoff	<u>36,105</u>
	100,000

c) Die Chromsäure, von welcher unter den Säuren besonders geredet werden soll, hat eine dunkelrothe Farbe und einen scharfen, metallischen Geschmack. Sie löst sich in Wasser auf, und krystallisirt, wiewohl schwer, in kleinen rubinrothen Krystallen, die langsam aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffgas, der schweflichten Säure, des ersten Eisenoryds, so wie der ersten Dryde des Kupfers und Zinnes, wird sie in grünes Dryd verwandelt. Mit den salzfähigen Grundlagen vereinigt sie sich zu Salzen.

Das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Säure fanden:

	Berzelius	Richter	Vauquelin
Chrom	54,13	63,3	33
Sauerstoff	45,87	36,7	67
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,0	<hr/> 100

5. Die Säuren haben eine nur geringe Wirkung auf das metallische Chrom. Nach Richter wird es weder von der Salzsäure noch Salpetersäure bei der Siedhitze aufgelöst; die salpetrichte Salzsäure verwandelt es jedoch, wiewohl langsam, in salzsaures Chrom.

6. Das Gewicht eines Massentheilschen Chrom ist nach Berzelius 703,638. Das Gewicht eines Massentheilschen ersten Dryds gleich 1 Massentheilschen Chrom und drei Massentheilschen Sauerstoff 1003,64; und das der Chromsäure gleich einem Massentheilschen Chrom und sechs Massentheilschen Sauerstoff 1303,64.

7. Die Verbindungen des Chroms geben sehr schöne und dauerhafte Pigmente. Das chromsaure Blei wird bei'm Miniaturmalen angewandt, nicht allein wegen Schönheit der Farbe, sondern auch wegen Dauerhaftigkeit derselben. Das Chromoryd dient in der Porzellanmalerei zur Hervorbringung einer schön grünen Farbe; auch giebt es schön gelb und grüne Emails und Lacke.

Man sehe: Vauquelin *Annales de Chimie*. T. XXIV. p. 21, 194. T. XXV. p. 21. T. XXVI. p. 155. T. LXX. p. 70. Klaproth in *Crell's Annalen* 1798. B. I. S. 183. S. 276 ff. Richter über die neueren Gegenstände der Chemie. St. X. S. 30. St. XI. S. 37. Muffin Puschkin in *Crell's Annalen* J. 1798. B. I. S. 335. B. II. S. 444. Godon de St. Menin *Annales de Chim.* T. LIII. p. 222. Berzelius in *Thomson's Annals* N. XIV. p. 104 etc.

## Neunter Abschnitt.

## Von dem Arsenik.

Die Alten scheinen unter Arsenik die Verbindung des Arsenikmetalles mit Schwefel verstanden zu haben. Das Wort Arsenik (*arsenikon*) kommt zuerst in den Schriften des Dioscorides und einiger anderen Schriftsteller, die im Anfange der christlichen Zeitrechnung schrieben, vor. Sie scheinen dieselbe Substanz damit zu bezeichnen, welche Aristoteles *συνδαραχην*, und sein Schüler Theophrast *arsenikon* nennt. Sie hatte eine röthliche Farbe, wurde von den Alten als Pigment, auch in der Arzneikunde gebraucht, und bestand aus Arsenik und Schwefel. Plinius scheint jedoch bereits den Sandarach und Arsenik zu unterscheiden.

Des weißen Dryds des Arseniks oder was man im gemeinen Leben Arsenik nennt, erwähnt Avicenna; allein in welchem Jahre zuerst das metallische Arsenik aus diesem Dryd dargestellt wurde, ist unbekannt. Paracelsus scheint es gekannt zu haben, und Schröder beschreibt in seiner Pharmacopoe, die im Jahre 1649 erschien, einen Prozeß, es darzustellen. Eine genauere chemische Untersuchung des metallischen Arseniks wurde jedoch erst im Jahre 1733 von Brandt veranstaltet. In seiner Abhandlung, die in den Schriften der naturforschenden Gesellschaft von Upsala für das Jahr 1733 erschien, beschreibt er Seite 39 ff. nicht allein die Eigenschaften des weißen Arsenikoryds mit Genauigkeit, sondern giebt auch zuerst ein richtiges Verfahren an, das Arsenik im metallischen Zustande darzustellen. Er mengte weißes Arsenikoryd mit Kali und Ammonium,

und schmolz das Gemenge in einem wohl verklebten Schmelz-  
tiegel.

Späterhin wurden die Eigenschaften desselben von Mac-  
quer (1746); von Monnet (1773) und von Bergmann  
(1777) untersucht. Den Arbeiten dieser Chemisten, so wie  
denen von Scheele verdanken wir den größten Theil un-  
serer Kenntnisse von diesem Metalle. Seine Verbindun-  
gen mit dem Sauerstoffe sind mit großer Genauigkeit von  
Proust, Rose, Bucholz, Berzelius u. a. untersucht  
worden.

In der Natur kommt das Arsenik 1) gediegen vor. In  
älteren Zeiten hieß das gediegene Arsenik fast durchgehends  
Scherbenkobold, von seinen scherbenähnlichen abgefon-  
derten Stücken und von seinem Zusammenvorkommen mit  
Kobalterzen. Nach dem Gebrauche, den man von ihm  
macht, wurde es Fliegenstein, auch Fliegengift, ge-  
nannt. 2) Ferner in Verbindungen mit Schwefeleisen, als  
Arsenikkies, von dem man zwei Arten kennt, a) den  
gemeinen, welcher nach Stromeyer 60,33 Arsenikeisen  
und 39,17 Schwefeleisen enthält, und b) das Weißerz. Von  
dem gemeinen Arsenikkies unterscheidet sich das Weißerz im  
Aeußern wenig; im chemischen Verhalten und dem Mi-  
schungsbestande ist es ebenfalls der vorhergehenden Art fast  
gleich; es zeichnet sich aber noch durch einen Silbergehalt aus,  
welcher im Zentner von 6 Loth bis zu 1 Pfund und dar-  
über abwechselt. 3) Mit Schwefel verbunden findet man  
das Arsenik a) von zitronengelber Farbe, als gelbes  
Käufchgelb. In einer Abänderung desselben aus der  
Türkei fand Klaproth: Schwefel 38; Arsenik 62;  
b) von morgenrother Farbe: rothes Käufchgelb.  
Aus einer Abänderung aus dem Dannat erhielt Klap

roth: Arsenik 69, Schwefel 31. 4) Mit Sauerstoff verbunden im Zustande des Dryds a) Arsenikblüthe, einen Ueberzug auf anderen Erzen traubenartig oder in kleinen Krystallen bildend. Bestandtheile: Arsenik, Sauerstoff, Wasser. Im Zustande der Arseniksäure, die an Kalk gebunden ist, kommt es in dem Pharmakolith vor. Als Bestandtheile desselben vom Andreasberge fand Klaproth: Arseniksäure 46,5; Wasser 22,5; Kalkerde 23; Kobaltoryd 0,5; thonige Kiesel Erde 6. John: Arseniksäure 45,68; Wasser 23,86; Kalkerde 27,28.

Da von dem metallischen Arsenik keine Anwendung gemacht wird, so scheidet man es nicht unmittelbar aus den Erzen ab, sondern erhält es bei anderen metallurgischen Arbeiten gewöhnlich als Nebenprodukt im Zustande des weißen Dryds, weißes Arsenik genannt, vorzüglich bei'm Rösten der Kobalterze. Das Rösten geschieht in Reverberiröfen, deren Rauchfang auf eine große Strecke horizontal fortgeführt wird. Hundert Fuß ist er gemauert, dann ist er noch mit einem 150 bis 200 Fuß langen hölzernen Ansaß, den sogenannten Giftfängen, versehen. Das Dryd, das sich in diesen ansetzt, wird nachmals durch Sublimation ferner gereinigt. Zuweilen erhält man das weiße Arsenik auch durch Sublimation aus den Arsenikfliesen.

Um das Arsenik im metallischen Zustande darzustellen, mengt man das weiße Arsenikoryd mit gleichen Theilen, dem Gewichte nach, schwarzem Fluß, und erhitzt das Gemenge in einer gläsernen Röhre oder Retorte, und wenn man mit größeren Mengen arbeitet, in einem Schmelztiegel, an welchem ein anderer luftdicht geklebt wurde. Indem man die Hitze bis zum Glühen des Apparates steigert, wird das Dryd hergestellt und das Metall sublimirt. Bei'm Er-

Falten des Apparates findet man es in Gestalt einer glänzenden Rinde, die ein krystallinisches Ansehn hat, und an der häufig regelmäßige prismatische oder oktaëdrische Krystalle hängen.

1. Im metallischen Zustande hat das Arsenik eine blaugraue Farbe, beträchtlichen Glanz, läuft an der Luft an und wird schwarz. Es hat, so lange es kalt ist, keinen Geruch; wird es aber erhitzt, so stößt es den Geruch nach Knoblauch aus, welcher sehr charakteristisch ist.

2. Es besitzt sehr wenig Härte, und ist so spröde, daß es durch Stoßen leicht in Pulver verwandelt werden kann, auch beim leichtesten Schläge in Stücken springt.

3. Sein Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmt, indem es das flüchtigste der Metalle ist, und sich, ohne zu schmelzen, bei einer Hitze von  $356^{\circ}$  sublimirt. Wird es langsam sublimirt, so krystallisirt es in Tetraëdern, die, wie Hauy gezeigt hat, die Form seiner integrirenden Theile sind.

4. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Arseniks ist nach Lavoisier gleich 5,7633, das des sublimirten fand Thomson gleich 5,235. Bergmann giebt dasselbe gleich 8,31, Brandt gleich 8,308 an. John fand (Handwörterbuch der Chemie B. I. S. 31.) das Gewicht, sowohl des natürlichen, als durch Kunst dargestellten Metalles von 8,00 bis 8,30.

5. Unter Wasser läßt sich das Arsenik, ohne verändert zu werden, aufbewahren; an der freien Luft hingegen verliert es bald seinen Glanz, wird schwarz und zerfällt in Pulver.

6. Das Arsenik verbindet sich mit zwei Antheilen Sauerstoff, und stellt damit zwei Oxide dar; das weiße Arsenik und die Arseniksäure.

a) Setzt man das Arsenik unter dem Zutritt der Luft einer mäßigen Hitze aus, so sublimirt es sich in Gestalt eines weißen Pulvers, zugleich verbreitet es den Geruch nach Knoblauch. Wird die Hitze verstärkt, so brennt es mit blaßblauer Flamme; überhaupt muß es den verbrenlichsten Metallen beigezählt werden. Diejenige Substanz, welche sich sublimirt hat, wird weißes Arsenik, von einigen arsenigte Säure genannt. Der Chemist bereitet dieses Produkt selten, indem, wie bereits bemerkt wurde, es bei der Gewinnung anderer Metalle als Nebenprodukt in großer Menge erhalten wird.

Das weiße Arsenikoryd hat eine weiße Farbe, ist spröde, dicht und von glasigem Ansehn. Es besitzt einen scharfen, äßenden Geschmack, der zuletzt aber den Eindruck von Süße zurückläßt. Es hat einen knoblauchartigen Geruch, und gehört zu den heftigsten Giften.

Es ist flüchtig, doch in einem minderen Grade als das Metall. Nach Bergmann wird es bei einer Temperatur von ungefähr  $415^{\circ}$  verflüchtigt. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, läßt es sich schmelzen, und wird durchsichtig wie Glas, an der Luft bekommt es jedoch bald sein voriges Ansehn wieder. Durch Sublimation wird es im Zustande eines dichten, festen Rückens erhalten. Sein specifisches Gewicht ist 5,000, das des nicht sublimirten Dryds 3,706.

Nach Klaproth lösen 1000 Theile kalten Wassers  $2\frac{1}{2}$  Theil von diesem Dryd auf; 1000 Theile kochenden Wassers hingegen  $77\frac{1}{2}$ . Nur auf diesem Wege läßt sich das Wasser damit sättigen, und beim Erkalten desselben behält es noch 30 Theile oder 3 Procent davon zurück.

Nach Fischer ist das weiße Arsenikoryd als solches in Wasser unauflöslich, und die scheinbare Auflösung rührt nach



ihm von einer Veränderung in seiner Grundmischung her, indem der aufgelöste Theil die Eigenschaften einer Säure annimmt, und sich einen Theil Sauerstoff von dem Antheil, welcher unaufgelöst bleibt, aneignet. Herr Phillips (Annals of philosophy. Vol. IV, p. 133; Vol. VII, p. 33; Vol. VIII, p. 152.) hat jedoch das Unstatthafte dieser Behauptung dargethan, und gezeigt, daß sowohl der aufgelöste als unaufgelöste Antheil genau von derselben Beschaffenheit sind. Da ein größerer Theil des Dryds aufgelöst bleibt, als kaltes Wasser davon aufzunehmen vermag, wenn die Auflösung mit kochendem Wasser gemacht wurde, so könnte man auf die Vermuthung gerathen, daß es in den Zustand des Hydrates übergehe. Klaproth fand jedoch, daß ein Antheil des aufgelösten Dryds, wenn er durch Verdunsten im krySTALLINISCHEN Zustande dargestellt wurde, keine Gewichtszunahme erfuhr.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd ist sehr verschieden angegeben worden. Nachstehende Tabelle enthält die von verschiedenen Naturforschern gefundenen Resultate:

Proust	100 Arsenik	+	32,979 Sauerstoff	
Ehenard	100	—	+ 34,694	—
Berzelius	100	—	+ 34,263	—
Thomson	100	—	+ 34,930	—

Das weiße Arsenikdryd verbindet sich mit mehreren Säuren, wiewohl es schwierig ist, diese Zusammensetzungen im neutralen Zustande zu erhalten. Dieselben Verbindungen werden durch Einwirkung der Säuren auf metallisches Arsenik erzeugt. Die Säure bewirkt zuerst die Oxydation des Metalles, und verbindet sich nachmals mit dem Dryd.

Auch mit den Alkalien verbindet sich das weiße Arsenik

nikoryd. Man kann es durch Schmelzen mit denselben vereinigen. Kali verbindet bei der Temperatur des Glühens sich mit zwei Theilen (dem Gewichte nach) Arsenikoryd. In dieser Verbindung ist die Flüchtigkeit des Arseniks ganz aufgehoben. Natrium vermag, sein dreifaches Gewicht von diesem Dryd zu fixiren. Auch wenn die Auflösungen dieser Alkalien mit dem Dryd gekocht werden, lösen sie eine bedeutende Menge davon auf. Ist die Auflösung concentrirt, so ist sie dick und zähe, hat eine braune Farbe und stößt einen unangenehmen Geruch aus. Von Säuren wird das Dryd zum Theil, wenn auch nicht ganz, gefällt. Ammonium löst einen Theil des Dryds auf, eben so Kalkwasser. Kalterde, so wie einige andere Erden, lassen sich durch Schmelzen mit demselben verbinden.

Dieser Verbindung mit den salzfähigen Grundlagen wegen zählte Fourcroy und mit ihm mehrere andere Chemiker dieses Dryd den Säuren bei, und gaben ihm den Namen arsenigte Säure. Berthollet macht hingegen die sehr gegründete Bemerkung, daß es sich in seinem Verhalten ungleich mehr den stark oxydirten Dryden als den Säuren nähere, und keine energischere Wirkungen auf die Alkalien äußere, als von jenen gedauert wird. Auf der andern Seite verbindet es sich mit Säuren und bildet Zusammensetzungen, in denen es ganz die Stelle einer Grundlage einnimmt. Ein anderes Kennzeichen, welches dieses Dryd mit den Säuren gemein haben soll, nämlich die Lackmustinktur zu röthen, ist immer noch zweifelhaft.

Wird das weiße Dryd mit schwarzem Fluß gemengt, und langsam bis zum Rothglühen in einem Gefäße erhitzt, so wird das Arsenik in den metallischen Zustand zurückgeführt, wie bereits bemerkt wurde.

b) Das Arsenik verbindet sich mit einer größeren Menge Sauerstoff, als im weißen Dryd, und stellt dann die Arseniksäure dar. Nach Scheele, der sie entdeckte, wird sie folgendermaßen bereitet. Man löst drei Theile weißes Arsenik in sieben Theilen Salzsäure auf, setzt zu der Auflösung fünf Theile Salpetersäure, und destillirt die Mischung aus einer Retorte bis zur Trockene. Die trockene Masse wird bis zum Rothglühn erhitzt, worauf man sie erkalten läßt. Sie ist Arseniksäure im festen Zustande.

Bucholz hat gezeigt, daß die ganze Menge Salzsäure, welche Scheele vorschreibt, nicht erforderlich sey. Er giebt zur Bereitung der Arseniksäure folgende abgeänderte Vorschrift. Man kocht 2 Theile Salzsäure von 1,200 specifischem Gewichte, 8 Theile weißes Arsenikoryd und 24 Theile Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewichte, so lange bis alles aufgelöst ist, und sich kein Salpetergas mehr entwickelt, verdunstet die Mischung in einem Schmelztiegel zur Trockene, und setzt den Rückstand wenige Minuten einer schwachen Rothglühhitze aus.

Das leichteste Verfahren, diese Säure zu bereiten, möchte wohl dieses seyn, das Arsenik in Salpetersäure aufzulösen, und die Auflösung zur Trockene zu verdunsten.

Das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Säure fanden

Proust	100 Arsenik	+ 52,905 Sauerstoff	
Thénard	100	+ 56,250	—
Berzelius	100	+ 51,428	—
Thomson	100	+ 52,4	—

Von ihren Eigenschaften wird an einem anderen Orte geredet werden \*).

\*) Neuere Untersuchungen zufolge (Annales de Chimie et de Physique, T. XI. p. 225 et suiv.) bestimmt Herr Berzelius

7. Das Arsenik verbindet sich mit dem Wasserstoffe, und wie es scheint in mehr als einem Verhältnisse.

Scheele machte die Bemerkung, daß wenn man Arseniksäure auf Zink wirken läßt, sich Wasserstoffgas entwickle, welches Arsenik aufgelöst hat, indem bei der Detonation desselben sich ein Häutchen von Arsenik absetzte.

Proust zeigte, daß diese Verbindung sich mit größerer Leichtigkeit darstellen lasse, wenn man verdünnte Schwefelsäure zugleich auf Zink und Arsenikoryd wirken läßt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas führt das Arsenikoryd in den regulinischen Zustand zurück, und löst es dann auf.

Trommsdorf giebt zur Bereitung des arsenikhaltigen Wasserstoffgas folgende Vorschrift. Man übers

das Verhältniß der Bestandtheile im weißen Arsenikoryd und in der Arseniksäure folgendermaßen:

In dem weißen Arsenikoryd:

Arsenik	75,81	100,000
Sauerstoff	<u>24,19</u>	31,907
	100,00	

In der Arseniksäure:

Arsenik	65,283	100,000
Sauerstoff	<u>34,717</u>	53,179
	100,000	

Herr Berzelius sucht es ferner wahrscheinlich zu machen, daß es ein Arsenikoryd auf einer niedrigeren Stufe der Drydation als die beiden genannten gebe.

Es ist eine von mehreren Chemisten bemerkte Thatsache, daß Arsenik, welches dem Einfluß der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, zu einem schwarzen, nicht metallischen Pulver zerfällt. Aus diesem Grunde empfahl Bergmann, das Arsenik unter Wasser aufzubewahren. Herr Berzelius fand, daß 100 Theile Arsenik, die in einem mit Papier bedeckten Glase sich befanden, nach Verlauf von einigen Monaten eine Gewichtszunahme von acht Procent erlitten, die sich in der Folge nicht veränderte. Das schwarze

gießt ein Gemenge aus vier Theilen granulirtem Zink und einem Theile Arsenik mit Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt worden. Es entweicht eine große Menge Wasserstoffgas, das in dem Augenblicke seiner Entstehung mit dem Arsenik in Berührung kommt, dieses auflöst, und so in Arsenikwasserstoffgas verwandelt wird.

Stromeier empfiehlt, ein Gemisch aus 15 Theilen Zinn und 1 Theile Arsenik mit Salzsäure zu digeriren. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt alles Arsenik mit sich fort, und des Zinn bleibt rein zurück.

Gehlen, der ein Opfer dieser Versuche wurde, bereitete sich Arsenikwasserstoffgas dadurch, daß er Arsenik in

---

Pulver, in welches das Arsenik verwandelt worden war, löste sich weder in Wasser noch Säuren auf; wurde es hingegen mit Salzsäure digerirt, so nahm der Rückstand metallischen Glanz an, und die Salzsäure enthielt weißes Arsenikoryd aufgelöst. Wurde es stark erhitzt, so entband sich weißes Arsenikoryd, und als Rückstand blieb metallisches Arsenik. Herr Berzelius betrachtet das Arsenik in diesem Zustande als ein Suboxyd, oder als eine solche Verbindung der Grundlage mit dem Sauerstoffe, die weder den Charakter einer Grundlage noch Säure hat, sich demnach nicht mit anderen oxydirten Körpern verbinden kann, sich bei den schwächsten Einwirkungen zerlegt, wobei ein Theil der Grundlage reducirt, ein anderer hingegen auf einen höheren, beständigeren Grad der Oxydation gebracht wird.

Als Herr Berzelius, um die Zusammensetzung dieses Suboxyds genauer zu untersuchen, sich durch das angegebene Verfahren eine neue Menge zu verschaffen suchte, fand er, daß das auf gleiche Art behandelte Arsenik selbst nach mehreren Jahren nicht in Pulver zerfiel, noch eine Gewichtszunahme erhielt, ohne jedoch im Stande zu seyn, auszumitteln, wodurch sich das metallische Arsenik, welches in Pulver zerfällt, von demjenigen unterscheidet, bei welchem dieses der Fall nicht ist.

Kalilauge erhitzte. So wie der Liquor concentrirt wurde, entwich Wasserstoffgas. Die Entwicklung desselben dauerte so lange, bis die Masse trocken wurde, und eine dunkel roth; braune Farbe annahm. Wasser zu dieser Masse gesetzt, löste sie auf; sie erhitzte sich, gerieth ins Kochen, und es entwich eine bedeutende Menge Arsenikwasserstoffgas. Gay Lüssac vermuthet, daß die rothgefärbte Substanz ein Gemenge aus einer Verbindung des metallischen Arseniks mit Kali und arseniksaurem Kali sey. Erstere zerlegt das Wasser mit Lebhaftigkeit, und der sich entbindende Wasserstoff verbindet sich mit einem Antheile Arsenik, und stellt damit Arsenikwasserstoffgas dar. (Annales de Chimie et de Physique. T. III. p. 135.)

Das Arsenikwasserstoffgas ist farbenlos, hat einen ekels erregenden Geruch, und wird nicht in merklicher Menge vom Wasser absorbirt.

Dem thierischen Leben ist es höchst nachtheilig, und ein brennendes Licht erlischt in demselben. Sein specifisches Gewicht fand Trommsdorff gleich 0,5293, Davy gleich 0,5552, das der atmosphärischen Luft als Einheit angenommen.

Es brennt mit blauer Flamme, und wenn es in einer Flasche mit engem Halse entzündet wird, so wird das Arsenik abgesetzt. Mengt man zwei Theile von diesem Gas mit drei Theilen Sauerstoffgas, und nähert man dem Gemenge eine Lichtflamme, so erfolgt eine Explosion, und es werden Wasser und Arsenikoryd gebildet. Gleiche Theile dieser Gasarten explodiren mit weniger lautem Knall, entzündeten sich aber mit lebhafterer Flamme. Zwei Theile von diesem Gas und ein Theil Sauerstoffgas verbrennen nicht vollständig, sondern es bleibt ein kleiner Rückstand. Den Versuchen

von

von Stromeyer zufolge erfordert ein Raumtheil Arsenikwasserstoffgas zum Verbrennen 0,72 Raumtheile Sauerstoffgas.

Die atmosphärische Luft verändert das Arsenikwasserstoffgas nicht. Dasselbe findet in Hinsicht des Stickgas und Wasserstoffgas statt. Salpetergas bewirkt eine Verminderung seines Volumens, die ungefähr zwei Procent beträgt. Schwefelwasserstoffgas verändert dasselbe nicht; setzt man aber gasförmige Chlorine zu einem Gemenge aus diesen beiden Gasarten, so erfolgt Verminderung des Volumens, und es setzen sich gelbgefärbte Flocken ab. Diese beiden Gasarten dienen demnach als sehr empfindliches Reagens, um die Gegenwart des Arsenikwasserstoffgas zu entdecken.

Wird concentrirte Salpetersäure schnell mit diesem Gas gemischt, so entstehen rothe Dämpfe und eine mit Flamme begleitete Explosion. Ist die Säure verdünnt, so oxydirt und entzieht sie dem Gas das Arsenik, und es bleibt reines Wasserstoffgas zurück. Trommsdorff, welcher die angeführten Thatfachen beobachtet hat, gelang es nicht, das Verhältniß der Bestandtheile in demselben auszumitteln. Stromeyer veranstaltete die Analyse desselben mittelst der Salpetersäure, und fand dasselbe, dem Gewichte nach, aus 106 Theilen Arsenik und 2,19 Wasserstoff zusammengesetzt.

Gay Lussac und Thénard zerlegten es dadurch, daß sie Zinn in einer Glasröhre, die mit diesem Gas angefüllt war, erhitzten. Hundert Raumtheile dieses Gas, denen der Arsenikgehalt entzogen worden, dehnten sich so aus, daß sie 140 Raumtheile einnahmen. Die Zunahme des Raumes umfanges betrug demnach  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen Volumens. Nimmt man diesen Versuch und die von Stromeyer

gemachte Analyse als richtig an, so würde folgen, daß das specifische Gewicht des Arsenikwasserstoffgas 4.799 sey.

Davy fand, daß wenn dieses Gas durch Electricität zerlegt wurde, das Volumen desselben unverändert blieb, und das Arsenik im Zustande eines braunen Pulvers, nicht völlig metallisch, sich absonderte.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Natur dieser Zusammensetzung keinesweges genau gekannt ist. Es scheint, daß das Arsenikwasserstoffgas, das von mehreren Chemisten untersucht wurde, in seiner Zusammensetzung keinesweges gleich war. Es sey, daß dieses von Beimischung einer größeren Menge Wasserstoffgas herrühre, oder daß sich das Arsenik in verschiedenen Verhältnissen mit dem Wasserstoff verbinden könne. Gehlen erhielt bei seinen Versuchen über das Arsenikwasserstoffgas ein Gas, das keinen Geruch hatte, und das mit der leichten, kaum wahrnehmbaren Flamme des reinen Wasserstoffgas verbrannte, und auch bei diesem Verbrennen zeigte sich kein Geruch. Bewahrt man Arsenikwasserstoffgas längere Zeit in Flaschen auf, so setzt sich an den Seitenwänden derselben eine geringe Menge eines kastanienbraunen Niederschlages ab, der arsenikhaltig ist. Diese Umstände machen es wahrscheinlich, daß es wenigstens zwei Arten von Arsenikwasserstoffgas gebe.

Es giebt auch eine Verbindung des Arseniks mit dem Wasserstoffe, die im Zustande eines festen Körpers erscheint.

Um sie darzustellen, taucht man die von beiden Polen der Säule ausgehenden Drähte in Wasser, und bringt an dem Ende des negativen Poles ein Stück Arsenik an. Die beiden Bestandtheile des Wassers werden getrennt, und der Wasserstoff, welcher sich nach dem negativen Pole hinbegiebt, verbindet sich mit dem Arsenik und stellt damit röth-



lich braune Flecken dar. Murray, der diesen Versuch wiederholte, bemerkte zwar eine Entwicklung von Wasserstoffgas an dem einen Ende des Drahtes, jedoch in geringerer Menge, als wenn ein Platindraht allein angewandt wird. Es scheint demnach, daß das braune Pulver Arseniks wasserstoff mit einer geringeren Menge Wasserstoff als in der gasförmigen Verbindung sey. (Man sehe: Recherches phys. chim. T. I. p. 232; ferner Davy in den philosophischen Transaktionen vom Jahre 1810 S. 31.)

8. Auf direktem Wege läßt sich das Arsenik nicht mit Kohlenstoff verbinden. Dasjenige Produkt hingegen, welches unter dem Namen von Cadets rauchendem Liquor bekannt ist, enthält nach Davy Arsenik und Kohle, wahrscheinlich in Verbindung mit Wasserstoff. Es wird erhalten, wenn man Arsenikoxyd mit essigsaurem Kali destillirt. Dieser Liquor hat eine rothe Farbe, einen sehr stinkenden Geruch, und stößt häufige Dämpfe aus. Die Disoner Akademisten fanden, daß wenn er so ausgegossen wurde, daß er mit der Luft in freier Berührung war, er sehr dicke Dämpfe aestieß, und in eine rosenrothe Flamme ausbrach. Bei der Bereitung dieses Produktes nach der Vorschrift von Cadet entwickeln sich Gasarten von ungemein stinkendem Geruch, die entzündlich sind, und Kohle, Arsenik und Wasserstoff enthalten.

9. Mit dem Schwefel läßt sich das Arsenik durch Zusammenschmelzen oder durch Sublimation verbinden. Eine ähnliche Zusammensetzung wird erhalten, wenn man das Oxyd, ja die Säure selbst mit Schwefel erhitzt. Ein Theil des Schwefels, der den Sauerstoff des Oxyds sich aneignet, wird in gasförmige schweflichte Säure verwandelt, die, wie Bergmann beobachtete, stets unter diesen Umständen entweicht.

Diese Schwefelverbindungen sind nach der Art der Bereitung und des Verhältnisses der Bestandtheile von rother oder gelber Farbe. Die Farbe der Schwefelarseniks ist gelb, wenn das Arsenik und Schwefel ohne Schmelzen vereinigt wurden; roth, wenn zur Bereitung das Schmelzen angewandt wurde.

Diese künstlichen Zusammensetzungen ähneln den natürlichen arsenikalischen Schwefelerzen, dem gelben und rothen Kausgelb; sie haben daher auch denselben Namen erhalten. Das gelbe nennt man auch Auripigment, welchen Namen man auch wohl in Operment umwandelte; das rothe Sandarach, Arsenikrubin, Realgar u. s. w.

Das gelbe hat ein blätteriges und schuppiges Gefüge, das rothe kann man krystallisirt erhalten. In Hinsicht des Verhältnisses ihrer Bestandtheile herrschen unter den Chemisten verschiedene Meinungen. Man nahm an, daß in den natürlichen Schwefelverbindungen das Arsenik sich im oxydirten Zustande befinde. Proust und Lhenard zeigten, daß das Arsenik in dieser Zusammensetzung als metallisches Arsenik enthalten sey. Lhenard leitete ferner den Unterschied unter diesen beiden Arten von dem Verhältnisse der Bestandtheile ab, indem das rothe Schwefelarsenik nach ihm aus 75 Arsenik und 25 Schwefel, das gelbe aus 57 Arsenik und 43 Schwefel gebildet ist.

Hauy schloß aus dem Umstand, daß die primitive Form der Krystalle bei beiden dieselbe ist, daß sie auch in Hinsicht ihrer Grundmischung übereinkommen werden. Dadurch wurde Laugier zu einer neuen Analyse dieser Verbindungen veranlaßt. Er fand, daß jede Mischung aus Arsenik und Schwefel, die in verschlossenen Gefäßen einem zum

Schmelzen oder Sublimiren hinreichenden Feuersgrade ausgesetzt wird, sich in eine Substanz von gelber oder rother Farbe, welche die Durchsichtigkeit des Glases hat, verwandelt, und daß, abgesehen von der Farbe, jede dieser Schwefelverbindungen aus demselben Verhältnisse der Bestandtheile 58 Arsenik, 42 Schwefel gebildet ist. In dem natürlichen gelben und rothen Kauschgelb ist die Menge des Schwefels etwas geringer. Das gelbe enthält, so wie dieses früher von Klaproth gefunden wurde (man sehe Seite 247), ungefähr 38 Procent, das rothe 30 bis 31 Schwefel. Diesen Ueberschuß von Arsenik in beiden betrachtet er als nicht wesentlich zu der Zusammensetzung gehörend, sondern als zufällig, daher die Identität ihrer Krystallengestalt. Durch Anwendung von Wärme wird derselbe verflüchtigt, und es tritt das Verhältniß der Bestandtheile ein, welches im künstlichen Schwefelarsenik angetroffen wird. (Ann. de Chimie T. LXXXV. p. 52.)

Durch die Versuche des Herrn Lavoisier wurde Herr Berzelius veranlaßt, diesen Gegenstand einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Er fand, wenn das natürliche Schwefelarsenik in luftleeren Gefäßen erhitzt wurde, daß sich keine Spur von weißem Arsenikoryd sublimirte; hatte hingegen die Luft freien Zutritt, so fand eine Art von Röstung der Schwefelverbindung statt, wodurch die Entbindung von gasförmiger, schweflichter Säure und weißem Arsenikoryd veranlaßt wurde. Ersteres verflüchtigte sich im gasförmigen Zustande, und letzteres setzte sich an der Wölbung des Gefäßes an.

Da nun Lavoisier fand, daß das gelbe natürliche Schwefelarsenik in 100 Theilen 33,14 Schwefel enthält; die gelbe glänzende Substanz aber, welche niedergeschlagen

wird, wenn man eine Auflösung des weißen Arsenikoxyds durch Schwefelwasserstoffgas fällt, aus 39 Schwefel gegen 61 Arsenik gebildet ist, so sind in diesem Schwefelarsenik 100 Arsenik mit 46,33 Schwefel vereinigt. Herr Berzelius hält diese Bestimmung für die richtigere, weil das Auripigment stets mehr oder weniger mit Realgar gemengt ist, wodurch die bei der Analyse gefundene Menge des Schwefels vermindert wird.

Im Realgar fanden sowohl Klaproth als Laugier 100 Theile Arsenik mit 43,67 Theilen Schwefel verbunden. Diese Menge ist aber nahe  $\frac{2}{3}$  von 64,33. Genauer ist die Zahl 42,9. Es läßt sich hier aber ebenfalls annehmen, daß dem Realgar etwas Auripigment beigemischt sey, wodurch eine kleine Vermehrung des Schwefelgehaltes bewirkt wird.

Hieraus glaubt nun Herr Berzelius zu der Folgerung berechtigt zu seyn, daß Auripigment und Realgar zwei verschiedene Schwefelverbindungen sind, in denen das Verhältniß des Schwefels wie 1 zu  $\frac{2}{3}$  oder wie 2 zu 3 ist.

Da Herr Berzelius das Maximum des Schwefels finden wollte, das sich mit dem Arsenik verbinden kann, so überzeugte er sich, daß sich der Schwefel fast in allen Verhältnissen mit dem Arsenik vereinigen könne. Der Schwefel schwimmt einige Zeit über dem geschmolzenen Schwefelarsenik, nach und nach mischen sie sich aber zu einer gleichartigen gelben Masse. Auf diesem Wege ließ das Arsenik sich mit seinem siebenfachen Gewichte Schwefel verbinden. Das erkaltete Schwefelarsenik war elastisch wie Caoutchouc, ganz so, wie es zuweilen bei dem Schwefel allein der Fall ist, und erst nach einigen Wochen wurde es völlig fest und hart. Die Menge des Schwefels in diesen Verbindungen

wurde dadurch bestimmt, daß sie in salpetrichter Salzsäure aufgelöst, und die gebildete Schwefelsäure durch salzsaures Baryt gefällt wurde.

Bei der Destillation dieser Schwefelverbindungen ging zuerst Schwefel, der wenig Arsenik enthielt, über. Bei dem Fortschreiten der Operation nahm die Menge des Arseniks in dem überdestillirten Produkte zu, das zugleich gefärbter wurde, so daß die letzten Tropfen, welche sich an der Wölbung der Retorte sublimirten, eine schön rubinrothe Farbe hatten. Hieraus scheint hervorzugehen, daß die Wärme kein sicheres Mittel an die Hand giebt, die verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit dem Arsenik in bestimmten Mischungsverhältnissen darzustellen. (Man sehe: *Annales de Chimie et de Physique*. T. XI. p. 242 et suiv.)

Die Verbindungen des Arseniks mit Schwefel werden bei Unterstützung durch Wärme von den feuerbeständigen Alkalien zerlegt. Auf nassem Wege machen die Alkalien sie in Wasser auflöslich; Säuren fällen aus dieser Auflösung einen Niederschlag von lebhaft gelber Farbe. Daher läßt sich eine ähnliche Verbindung darstellen, wenn man eine Auflösung von Kali mit Arsenik und Schwefel kocht, und der gelbe Niederschlag wird ebenfalls gebildet, wenn man Schwefelwasserstoff auf irgend eine arsenikalische Auflösung wirken läßt.

Kocht man Kalk, Wasser und Schwefelarsenik zusammen, so wird eine Flüssigkeit gebildet, welche, wenn sie auf mit Haaren bewachsene Theile des Körpers gestrichen wird, das Ausfallen der Haare veranlaßt; sie dient auch als Probestüffigkeit, um die Gegenwart des Bleies im Weine zu entdecken.

10. Das Arsenik geht mit dem Phosphor eine Ver-

bindung ein. Sie erfolgt, wenn man gleiche Theile von beiden in einer Retorte mäßig erhitzt. Die Zusammensetzung ist eine glänzende Masse von schwarzer Farbe, die an der freien Luft zerfällt wird, und auf glühende Kohlen geworfen brennt. Eine ähnliche Zusammensetzung wird erhalten, wenn man Phosphor mit Arsenikoryd erhitzt.

11. Wird Arsenik in gasförmige Chlorine gebracht, so entzündet es sich von selbst, brennt mit lebhaftem Glanze und es wird Chlorine-Arsenik, eine Zusammensetzung, die sonst Arsenikbutter genannt wurde, gebildet. Die alte Vorschrift, diese Verbindung zu bereiten, ist folgende. Man macht ein Gemenge aus 6 Theilen äzendem Quecksilbersublimat und 1 Theile Arsenik, und destillirt das selbe bei gelinder Wärme aus einer Retorte. Es geht eine Flüssigkeit in die Vorlage über, welche Chlorinearsenik ist.

Dieselbe ist durchsichtig, und von der Consistenz des Oeles. Sie ist sehr flüchtig. Unter Mitwirkung der Wärme löst sie mit Leichtigkeit Schwefel und Phosphor auf; bei dem Erkalten scheiden sich jedoch diese Stoffe wieder aus. Sie löst ebenfalls Harz auf, und verbindet sich mit Baumöl und Terpenhündl. Wird sie mit Wasser gemischt, so wird sie zerfällt und es entsteht ein weißer Niederschlag, der basisches, salzsaures Arsenikoryd ist.

Den Versuchen von Dr. John Davy zufolge, absorbiren 2 Gran Arsenik, wenn sie in Chlorinearsenik verwandelt werden, vier Kubitzoll gasförmiger Chlorine. Nun wiegen aber 4 Kubitzoll gasförmige Chlorine 3,05 Gran (engl. Maas und Gewicht), dieses giebt für diese Zusammensetzung folgendes Verhältniß der Bestandtheile:

Arsenik	2	40
Chlorine	3	60
		<hr/>
		100

12. Mit der Jodine verbindet sich das Arsenik, und stellt damit Jodine-Arsenik dar. Diese Verbindung erfolgt nach Kuhlmann (Schweigger's Journal B. XI. S. 140.), der bis jetzt allein, so viel bekannt ist, diese Verbindung untersucht hat, mit Leichtigkeit und ohne Entwicklung von Wärme. Das Jodine-Arsenik löst sich in Wasser auf, und wenn die Auflösung mit Kali gesättigt wird, so erfolgt kein Niederschlag. Wird salpetersaures Silber in die Auflösung getropfelt, so fällt ein schwefelgelber Niederschlag zu Boden, der arseniksaures Silber ist.

13. Man macht von dem Arsenik in den Künsten mannigfaltige Anwendungen. In dem Zustande des Dryds wird es auf den Glashütten gebraucht, um dem Glase mehr Durchsichtigkeit zu geben. Wendet man es in größerer Menge an, so erhält es davon eine milchigte Undurchsichtigkeit. In den Färbereien und Druckereien ist sein Gebrauch von großer Wichtigkeit. Einige seiner Bereitungen werden als Pigmente gebraucht u. s. w.

Da das Arsenikoryd als ein sehr heftiges Gift wirkt, so wird es häufig zu Vergiftungen angewendet. Die Chemie muß Mittel an die Hand geben, bei gerichtlichen Untersuchungen durch unzweifelhafte Kennzeichen das Daseyn desselben darzuthun. Die weitere Ausführung dieses Gegenstandes findet man: Supplemente zu dem chemischen Wörterbuche u. s. w. B. I. S. 155 ff.

Verzelius bestimmt das Gewicht eines Massentheilschen Arsenik gleich 940,77; das des weißen Dryds gleich 1240,77 und das der Arseniksäure gleich 1440,77.

Man sehe: Bergmanni Opusc. Vol. II. p. 272. Scheele phys. chem. Schr. B. II. S. 111 ff. Bucholz in Scherer's neuem Journ. B. V. IX. S. 397. Proust

a. a. D. V. S. 519, 522. Berhard in Gehlen's Journ. B. II. S. 685. Stromeyer de hydrogenio arseniato. In den Commentariis Soc. Gött. Vol. XV.

### Zehnter Abschnitt.

#### Von dem Selenium.

Herr Professor Berzelius bemerkte, in Gesellschaft von Gahn, auf dem Boden der großen Bleizisterne der Schwefelsäure-Fabrik zu Gripsholm einen röthlichen Schwefelschlamm. Versuche überzeugten ihn, daß die rothe Farbe weder von Eisenoryd noch Schwefelarsenik herrühre. Aus der Auflösung des Schwefels in salpetrichter Salzsäure schlug kauftisches Ammonium einen weißen Körper in geringer Menge nieder, der vor dem Löthrohre behandelt ein Bleikorn gab, aber einen fauligen Rettiggeruch verbreitete, den Klaproth als Kennzeichen des Tellurium angiebt. Dieses veranlaßte bei den beiden genannten Chemisten die Vermuthung, daß dieses von einer geringen, dem Schwefel beigemischten Menge Tellurium herrühre. Sie wurden um so mehr in dieser Vermuthung dadurch bestärkt, da der in dieser Fabrik angewandte Schwefel bei Fahlun aus dem dortigen Schwefelkiese bereitet wird, und Assessor Gahn schon früher den Geruch nach Tellur bei den Rösthaufen verspührt hatte, obgleich es ihm niemals gelingen wollte, Spuren von Tellur in diesen Erzen aufzufinden.

Berzelius unternahm eine genauere Untersuchung





jenes Schwefelschlammes, und fand, daß derselbe zwar kein Tellur, allein einen neuen metallischen Stoff enthalte, dessen Oxyd bei seiner Verflüchtigung den fauligen Röttigeruch hervorbringt.

Diesem neuen Körper hat Herr Berzelius den Namen Selenium von *Selen* Mond gegeben, um dadurch die Annäherung an das Tellur in Hinsicht seiner Eigenschaften zu bezeichnen.

Um diesen Körper isolirt darzustellen, befolgte Herr Berzelius nachstehendes Verfahren.

Die von dem Boden der Bleikammer gesammelte rothe Masse wurde mit einem Gemisch aus concentrirter Salpetersäure und Salzsäure übergossen, so daß die Masse die Consistenz eines dicken Breies erhielt. Hierauf wurde eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt, um alle Auflösung von Blei zu verhindern, und die Mischung 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren digerirt.

Die rothe Farbe war jetzt verschwunden, und der Schwefel schmutzig grün geworden. Es war jedoch keine Verminderung des Volumens bemerkbar. Die saure Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, und der Rückstand auf dem Filtrum so lange ausgewaschen, als das Durchgehende noch eine gelbe Farbe und einen sauren Geschmack hatte.

Durch die dunkelgelbe Flüssigkeit wurde ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis daß die Flüssigkeit vollkommen durch das Gas gesättigt war. Es fiel ein gelber Niederschlag, dessen Farbe gegen das Ende der Fällung schmutzig gelb wurde. Die durch das Filtrum geschiedene Flüssigkeit enthielt Verbindungen der Schwefelsäure mit Eisen, Zink und Kalkerde.

a) Der wohl ausgewaschene Niederschlag wurde wieder in salpêtrichter Salzsäure aufgelöst; der endlich zurückbleibende Schwefel erschien als unrein.

b) Die saure Flüssigkeit wurde vorsichtig abgegossen und mit Wasser vermischt, wodurch ein deutlicher Niederschlag entstand. Mit dem Zugießen des Wassers wurde so lange fortgefahren, als noch eine Trübung erfolgte, und dann wurde filtrirt. Der Niederschlag verbreitete vor dem Löthrohre einen starken Rettiggeruch. Durch einen Zusatz von Natrium und etwas Borax ließ er sich zu einem Metallkorn reduciren, welches alle Eigenschaften des Zinnes hatte.

Der gesammelte und getrocknete Niederschlag wurde in einer Glasretorte bis zum Glühen erhitzt. In dem Halse der Retorte setzte sich eine weiße, strahlige Masse an, und das in der Retorte zurückgebliebene Zinnoxid verbreitete vor dem Löthrohre einen Rettiggeruch. Das Sublimat löste sich mit Leichtigkeit in Wasser auf, und hatte einen rein sauren Geschmack. Es war eine eigenthümliche Säure, deren Basis Selenium war.

c) Die durch Wasser gefällte Flüssigkeit wurde mit salzsaurem Baryt, so lange als noch ein Niederschlag erfolgte, vermischt, filtrirt und verdunstet, bis sich der Geruch von Salzsäure zeigte, dann wurde sie aus einer Retorte bis zur Trockene abdestillirt. Bei mehr erhöhter Temperatur sublimirte sich die trockene Masse in glänzenden, weißen, bisweilen einzölligen, schmalen, vierseitigen Nadeln, und auf dem Boden blieb eine geringe Menge einer weißen, hie und da rothen Masse zurück.

d) Das Sublimat hatte einen stark sauren, nachmals metallischen Geschmack, und charakterisirte sich als eine eigene aus Sauerstoff und Selenium bestehende Säure. Diese

Säure, bis zur Sättigung mit kauftischem Ammonium oder kohlenfaurem Natrum gemischt, trübte sich nicht bedeutend, und behielt den metallischen Geschmack; hingegen mit kauftischem Kali, bis sie alkalisch reagirte, versetzt, fand sich ein sehr reichlicher, schwerer, citronengelber Niederschlag ein. Die filtrirte Auflösung hatte noch einen gelind metallischen Nachgeschmack.

e) Der Niederschlag, welcher auch nach dem Trocknen seine gelbe Farbe beibehielt, gab in einem kleinen Destillirapparat erhitzt Wasser, und bei höherer Temperatur erhitzt metallisches Quecksilber. In der Retorte blieb eine geringe Menge Zinnoryd. Die mit Kali gesättigte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdunstet und bei voller Glühhitze destillirt, wobei noch etwas Quecksilber erhalten wurde.

f) Das in der Retorte rückständige Salz war geschmolzen. Es war übrigens weiß. Die gepülverte Salzmasse wurde mit gleichen Theilen gepülvertem Salmtak gemengt, und in einer Retorte erhitzt, bis ein Theil des Salmtaks sich sublimirt hatte. Es entwickelte sich Ammonium, Stickgas und Wasser, weil dieser Antheil Ammonium die Selenensäure zersetzt. Im Salzpulver blieb reducirtes Selenium mit der Salzmasse vermengt zurück, und ließ sich durch Auflösen des Salzes in Wasser trennen. Das erhaltene Selenium bildete ein dunkelbraunes, grobes Pulver. Durch Ueberdestilliren wurde es in einer gesammelten Masse erhalten.

g) Die in (e) erhaltene weiße, hie und da rothe Masse bestand hauptsächlich aus selenfaurer Baryterde, die zum Theil mit Wasser ausgezogen werden konnte, aus selenfaurem Zinnoryd, selenfaurem Kupferoryd und arsenikfaurem Baryt.

Aus dieser Zerlegung geht hervor, daß das Selenium in der schwefelhaltigen Masse von nicht weniger als sieben anderen Metallen begleitet wird, nämlich: Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei.

Kürzer als das beschriebene Verfahren, um das Selenium darzustellen, ist folgendes. Man entzieht ihm den Schwefel und das Quecksilber dadurch, daß man das selen saure Kali mit einer hinreichenden Menge Salmiak in einer Retorte erhitzt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kali und wird nicht zersetzt. Die Salzsäure giebt mit dem Ammonium und Quecksilberoxyd ein auflösliches Doppelsalz. Das Zinn bleibt als Oxyd mit dem Selenium mechanisch gemengt zurück; letzteres läßt sich von ersterem durch Destillation trennen. Wird hingegen die schwefelsäurehaltige Selenensäure mit kaustischem Ammonium gesättigt und das Salz ohne Zusatz eines feuerbeständigen Alkali erhitzt, so erhält man ein mit Schwefel stark verunreinigtes Selenium.

Ein anderes Verfahren, wodurch man an Säuren sparen kann, besteht darin, daß, nachdem mit Schwefelwasserstoff gefällt worden, die Destillation in einer gläsernen Retorte vorgenommen wird. Es geht zuerst viel Schwefelwasserstoff über, dann folgt Schwefel, welcher Selenium enthält, hierauf Schwefel-Selenium von bleigrauer Farbe, und zuletzt beim vollen Glühen der Retorte steigt ein krystallinischer Sublimat in die Höhe, welcher meistens Selenquecksilber ist. Es hat also das Ansehn, als ob der Schwefel aus seiner Verbindung mit Quecksilber durch das Selenium wäre ausgeschieden worden. In der Retorte bleiben Schwefelkupfer und Schwefelzinn zurück.

1. Erstarrt das Selenium nach vorhergegangener Destillation, so nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dun-

Keler, in's Rothbraune fallender Farbe an, mit vollem Metallglanze, welcher dem eines polirten Blutsteines ganz ähnlich ist.

2. Im Bruche ist es schalig, glasartig, von bleigrauer Farbe und ganz metallisch glänzend. Läßt man etwas geschmolzenes Selenium langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und ist nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz dem Bruchstück eines Kobalt-Regulus. Umschmelzen und schnelles Abkühlen zerstört dieses Ansehn, und giebt ihm die zuerst angeführten äußeren Kennzeichen.

3. Das Selenium ist wenig geneigt, ein krystallinisches Gefüge anzunehmen. Wenn es sich aus Selenwasserstoffgas langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein metallisches Häutchen, dessen obere Seite glatt und hell bleigrau, die untere aber dunkelgrau und glimmerartig aussieht. Unter dem zusammengesetzten Vergrößerungsglase zeigen beide ein krystallinisches Gefüge, welches auf der oberen Seite verworren ist; allein auf der unteren kann man ziemlich deutlich rechtwinklichte, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Würfeln oder Parallelepipeden aussehen. Auch wenn die Verbindung des Selen mit Wasserstoff und Ammonium in Verührung mit der Luft zerlegt wird, so schießt das Selen an den Seiten des Glases an, und die Krystalle bilden eine deutliche Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden; eine nähere Bestimmung der Form derselben ließ sich nicht machen.

4. Die Farbe des Seleniums ist sehr abwechselnd. Es wurde bereits bemerkt, daß bei dem schnellen Erstarren desselben die Oberfläche desselben dunkel gefärbt in's Braune

spielend, die Bruchfläche hingegen grau erscheint. Aus einer verdünnten Auflösung durch Zink oder durch schwefelichte Säure kalt niedergeschlagen, ist die Farbe desselben zinnoberroth; wird der erhaltene Niederschlag gekocht, so wird seine Farbe schwarz, während das Selenium zusammenbackt und schwer wird.

Vermischt man eine verdünnte Auflösung von Selenensäure in Wasser in einem gläsernen, halb angefüllten Gefäße mit schweflichtsaurem Gas oder mit schweflichtsaurem Ammonium, und stellt sie an einen vom Tageslichte erleuchteten Ort, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit durch die reducirende Wirkung des Gases mit einem glänzenden Häutchen, welches nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas aufgenommen oder getrocknet, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, die man durch ein unächtes Goldblättchen erhalten würde.

Wird Selenium gepulvert, so ist das Pulver dunkelroth; es backt hie und da leicht zusammen, nimmt durch Reiben mit dem Pistill Politur an, und wird grau, so wie es bei'm Pulvern des Wismuthes und Antimoniums der Fall ist. In sehr dünnen Lagen ist das Selenium durchsichtig, von einer schön dunkelrubinrothen Farbe.

5. Das Selenium leitet nicht den Wärmestoff. Man kann es zwischen den Fingern halten und in der Flamme des Lichtes einige Linien davon schmelzen, ohne ein Erhitzen zu fühlen. — Auch die Elektrizität wird von demselben nicht geleitet. Als ein Stück Selenium, einen Zoll lang und eine Linie breit, so gegen den Leiter der Elektrirmaschine gehalten wurde, daß es mit ihm in Berührung kam, so gab dieser  $\frac{3}{4}$  Zoll lange Funken, so oft ein mit einer Kugel von Messing

Messing versehener Leiter ihm genähert wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selenium mit langem Zwischenraum ausgeladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funken über die Oberfläche des Seleniums. Gab es jedoch irgend einen kürzeren Weg, als über die Oberfläche dieses Körpers, so folgte der Funken diesem kürzeren Wege, wenn der Abstand auch nur unbedeutend kürzer war. Durch Reiben des Seleniums ließ sich keine so deutliche Spur von Elektricität hervorbringen, so daß es demnach den idioelektrischen Körpern nicht beigezählt werden kann.

6. In der Wärme wird das Selenium weich, ist bei  $100^{\circ}$  halbfließend, und schmilzt bei wenigen Graden darüber gänzlich. Es erhält sich während des Abkühlens lange weich, und kann dann wie Siegelack in lange, schmale, in bedeutendem Grade biegsame Fäden ausgezogen werden. Diese Fäden, wenn sie etwas breit und zugleich dünn ausgezogen werden, zeigen die Durchsichtigkeit am besten. Der Faden ist im zurückprallenden Lichte grau und metallisch glänzend, beim durchgehenden Lichte hingegen klar und rufbinroth.

7. Wird Selenium in einem Destillirapparate bis zum Glühen erhitzt, so kommt es zum Kochen und wird in ein Gas von dunkelgelber Farbe verwandelt. Im Halse der Retorte verdichtet das Gas sich zu schwarzen Tropfen; diese fließen zusammen, ganz wie es bei der Destillation des Quecksilbers der Fall ist.

Wird Selenium beim Zutritt der Luft oder in weiten Gefäßen, wo das gasförmige Selenium von der von außen eindringenden Luft abgekühlt und verdichtet wird, erhitzt; so setzt es sich in Gestalt eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Ver-



vor diese Masse sich absetzt, erscheint sie als ein rother Rauch, welcher keinen besondern Geruch erzeugt. Der Kettiggeruch ist nicht eher bemerkbar, als wenn die Hitze den Grad erreicht hat, bei welchem Drydation stattfindet.

8. Das Selenium ist nicht hart. Es wird vom Messer geritzt, ist spröde wie Glas und läßt sich leicht pülvern.

9. Sein specifisches Gewicht fällt den angestellten Wägungen zufolge zwischen 4,3 und 4,32. Diese Bestimmung kann jedoch nicht als völlig genau betrachtet werden, da das Selenium im Innern so leicht Blasen enthalten kann. Langsamkeit im Abkühlen und Körnigkeit im Drucke verändern nicht das eigenthümliche Gewicht.

10. Die Verwandtschaft des Seleniums zum Sauerstoff ist nur entfernt. Wird es an der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren. Wird es hingegen von der Flamme getroffen, so brennt die Kante desselben mit einer schönen, rein azurblauen Flamme, und das Selenium verfliegt mit einem starken Geruch nach Kettig, der, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas von dem Geruche verfaulten Kohlrüben an sich hat. Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Dryd des Seleniums, welches sich jedoch noch nicht rein und unvermischt mit atmosphärischer Luft darstellen lassen. Es scheint nicht die Eigenschaft zu besitzen, sich mit anderen oxydirten Körpern zu verbinden.

Die Bemerkungen, welche Herr Berzelius über dieses Dryd gemacht hat, sind folgende.

Wird Selenium in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten Flasche erhitzt, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die Luft in der Flasche erhält einen starken Kettiggeruch. Wird diese Luft mit ein wenig Wasser

gewaschen, so nimmt das Wasser den Geruch des Gases an, es reagirt auf Lackmuspapier sauer, und wird von Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe gefällt. Letztere Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheile Selenensäure her.

Das gasförmige Selenoxyd wird übrigens in nur geringer Menge vom Wasser aufgelöst, und ertheilt diesem keinen Geschmack. Löst man Schwefel-Selenium in einer Mischung aus Salpetersäure und Salzsäure, in welcher die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zerstört wird, auf, so entwickelt sich dieses Gas, während die Selenensäure vom Schwefel reducirt wird. Aus der Flüssigkeit wird ein rother Niederschlag, der wiederhergestelltes Selenium ist, abgeschieden, und es ist ein starker Geruch nach Rettig bemerkbar. Erhitzt man eine Mischung aus Selenensäure und Selenium, so wird ebenfalls ein Antheil von diesem Gas erhalten, allein das meiste wird unverändert sublimirt.

Das gasförmige Selenoxyd durch Auflösungen von ägerten Alkalien geleitet giebt diesen seinen eigenthümlichen Geruch, es wird aber von ihnen in nicht größerer Menge als von reinem Wasser absorbirt, und es verändert nicht die Pflanzenfarben.

Wird Selenium in einer mit Sauerstoffgas angefüllten Flasche erhitzt, so verflüchtigt es sich, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt den Geruch nach Rettig an. Wird jedoch Selenium in einer kleinen gläsernen Kugel, etwa von einem Zoll im Durchmesser, erhitzt, und läßt man durch dasselbe einen Strom von Sauerstoffgas hindurchgehen, so entzündet es sich, so wie es anfängt zu kochen, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weißen, aber an den Ranten und in der Spitze bläulichgrünen Flamme, wobei Selenensäure gebildet und sublimirt wird.

Das Selenium verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überflüssig zugeführte Gas verbreitet jedoch in diesem Falle ebenfalls einen Rettiggeruch.

Sowohl die Salpetersäure als das Königswasser lösen das Selenium auf, und ertheilen ihm eine höhere Stufe der Drydation. Von diesem Dryd, welches alle Eigenschaften einer Säure besitzt, wird in der Folge ausführlicher geredet werden. Nach Berzelius verbinden sich 100 Theile Selenium mit 40,33 Theilen Sauerstoff, um Selenensäure darzustellen; mithin ist das Verhältniß der Bestandtheile in 100 Theilen derselben:

Selenium	71,261
Sauerstoff	28,739
	<hr/>
	100,000

II. Das Selenium geht mit dem Wasserstoffe eine Verbindung ein, und stellt damit Selenwasserstoffgas dar. Um diese Verbindung zu bewirken, übergießt man die aus Kalium und Selenium bestehende Zusammensetzung in einer Destillirgeräthschaft mit Salzsäure. Die Masse schwillt auf, färbt sich roth, es scheidet sich eine reichliche Menge Selenium ab, und es entweicht Selenwasserstoffgas. Wird dieses Gas über kochendem Wasser aufgefangen, so wird es davon allmählig aufgelöst. Das Wasser wird nicht gefärbt, allein nach einiger Zeit zeigt sich eine schwach röthliche Trübung, die von einem Antheile Selenium, das die Luft im Wasser von seinem Wasserstoffe getrennt hat, herrührt.

Das mit Selenwasserstoffgas imprägnirte Wasser hat einen hepatischen Geschmack. Es röthet das Lactmuspapier und färbt die Haut rothbraun, so daß der Fleck nicht abgewaschen werden kann. An der Luft trübt es sich nach und

nach, färbt sich roth, und es scheidet sich Selenium in leichten Flocken ab. Salpetersäure in geringer Menge zugefetzt, zerstört den Selenwasserstoff nicht. Nach zwölf Stunden besaß das Wasser noch die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Selenwasserstoffgas dunstet nicht so leicht aus als Schwefelwasserstoffgas, daher erhält auch das Wasser von erstem einen weit schwächeren Geruch als von letzterem. Ein mit der Hälfte seines Volumens Selenwasserstoffgas imprägnirtes Wasser riecht sehr schwach. Es scheint, daß das Wasser mehr von diesem Gas als von Schwefelwasserstoffgas auflösen könne.

Das mit Selenwasserstoffgas imprägnirte Wasser schlägt alle Metallsalze nieder, sogar die des Zinks und Eisens, wenn sie neutral sind. Die Farbe der Niederschläge ist gemeinlich schwarz oder dunkelbraun, und sie nehmen, mit polirtem Blutstein gerieben, Metallglanz an. Hievon machen jedoch die Niederschläge des Zinks, Mangans und Ceriums Ausnahmen, diese sind fleischroth. Die erstgenannten sind aller Wahrscheinlichkeit nach Verbindungen der reducirten Grundlage mit Selenmetall; die letzteren scheinen im Gegentheil, wenigstens im ersten Augenblick nach ihrer Fällung, Verbindungen der unzersetzten Dryde mit Selenwasserstoff zu seyn. Sie werden nach und nach in Verbindungen des Selens mit den Dryden verwandelt.

Durch die vereinte Wirkung der Luft und des Wassers wird das Selenwasserstoffgas leichter als das Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Bringt man es mit einem feuchten Körper in Berührung, so wird es von dem in ihm befindlichen Wasser sogleich absorbirt, und es erteilt ihm nach wenigen Augenblicken eine zinnoberrothe Farbe. Das sich absetzende Selenium dringt in poröse, besonders organische Stoffe so ein, daß es sich nicht mehr mechanisch abscheiden läßt.

Auf die thierische Oekonomie wirkt das Einathmen des Selenwasserstoffgas sehr nachtheilig. Erst nimmt man den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas wahr, kaum aber hat man diesen verspührt, so verbreitet sich ein qualvolles, stechendes, zusammenziehendes Gefühl über alle vom Gas getroffene Stellen der inneren Nasenhaut, ähnlich dem, welches das kieselhaltige, flussaure Gas verursacht, nur ungleich heftiger. Die Augen werden schnell entzündet, der Geruch ist auf längere Zeit gänzlich verloren, es entstehen Brustbeschwerden, Husten u. s. w. Die Menge des eingeathmeten Seleniums war in denen Fällen, in welchen die angeführten Symptome sich zeigten, kleiner als von irgend einem andern, dem thierischen Leben nachtheiligen Körper erforderlich ist, um merkbare Wirkungen hervorzubringen.

Um das Verhältniß der Bestandtheile in dem Selenwasserstoff zu bestimmen, wurde dasselbe durch eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd, das zuvor durch Kochen von atmosphärischer Luft befreiet worden, geleitet. Der gebildete Niederschlag wurde mit kochendem Wasser wohl ausgewaschen, und bei einer nicht viel höhern Temperatur als  $100^{\circ}$  getrocknet. Er wurde nachmals durch Kochen in von Salzsäure freier Salpetersäure aufgelöst, hierauf die Auflösung durch sehr verdünnte, ebenfalls siedend heiße Salzsäure niedergeschlagen. Das Gewicht des salzsauren Silbers gab das des in ihm enthaltenen Silberoxyds. Hieraus ließ sich das Verhältniß der Bestandtheile im Selen Silber finden; welches zu der Bestimmung des Verhältnisses von Wasserstoff im Selenwasserstoff führte.

Diese Versuche leiteten zu dem Ergebnisse, daß das Selenwasserstoffgas (ganz übereinstimmend mit der Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgas) aus einem Verhält-

nisse Selenium und zwei Verhältnissen Wasserstoff gebildet ist.

Hundert Theile desselben enthalten demnach:

Selenium 97,4

Wasserstoff 2,6

---

100,0

Der Selenwasserstoff, der so wie der Schwefelwasserstoff und Tellurwasserstoff die Eigenschaft besitzt, das Lackmuspapier zu röthen, verbindet sich als eine Säure mit den Salzbasen, die sich weniger leicht reduciren lassen. Diese Verbindungen haben Geruch und Geschmack mit der Schwefelleber gemein, mithin lassen sie sich nicht durch diese Kennzeichen von den Schwefelwasserstoffverbindungen unterscheiden. Sie haben gemeinlich eine rothe Farbe, wodurch sie den Tellurwasserstoffverbindungen ähneln; allein die Farbe der letzteren ist schöner, zieht mehr ins Blaue oder Purpurrothe, während die Farbe der Selenwasserstoffverbindungen in's Gelbe oder Bierrothe spielt. Auf der Haut bringen sie Flecke hervor, die nach dem Grade der Intensität eine schwarze, braune oder gelbe Farbe haben, die nicht abgewaschen werden kann. Noch fehlt es an entscheidenden Versuchen darüber, ob diese Farbe den Selenwasserstoffsalzen wesentlich zukomme oder von einem Antheile Selenium, der mit ihnen vereinigt ist, herrühre.

Die beste Art, die Selenwasserstoffverbindungen zu bereiten, ist: Seleneisen in Salzsäure aufzulösen, und in einem kleinen Woulfschen Apparate das Gas in eine Auflösung der damit zu sättigenden Grundlage zu leiten. Das Gas wird völlig aufgenommen.

Die Selenwasserstoffverbindungen werden von der Luft zerlegt, und es wird aus denen, welche eine alkalische Basis

haben, vorzüglich aber aus dem Selenwasserstoff: Ammonium, das Selenium rein niedergeschlagen. Es setzt sich meistens auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt einer auf der oberen Seite glatten, hellgrauen, metallischen Masse ab, die auf der gegen die Flüssigkeit gekehrten Seite dunkelgrau und krystallinisch ist. Geschieht die Zerfetzung langsam in einem hohen, schmalen Gefäße, so bildet sich eine Vegetation aus einem Theile des Seleniums in grauen Dendriten auf der dem Tageslichte zugewandten Seite.

Wegen der Gefahr, mit Selenwasserstoff zu arbeiten, hat Berzelius von den Selenwasserstoffverbindungen nur Selenwasserstoff: Ammonium im trockenen Zustande zu erhalten versucht. Er leitete Selenwasserstoffgas in eine halb mit gasförmigem Ammonium angefüllte und mit Quecksilber gesperre gläserne Glocke. Bei der Berührung der Gasarten verdichteten sie sich zu einem weißen Rauche, der sich bald an das Glas legte, und eine blasfrohe, nicht im mindesten krystallinische Masse bildete. Wasser löste das Salz mit dunkelrother Farbe auf.

Sowohl Baryt, als Kalk, Strontian, und Talkerde geben mit Selenwasserstoff auflöbliche Verbindungen. Talkerde: Hydrat wird sehr leicht aufgelöst, wenn man es mit Wasser, in das Selenwasserstoff geleitet worden, vermischt.

Das Selenwasserstoff: Ammonium schlägt die Salze der übrigen Erdarten mit fleischrother Farbe, und das der Alaunerde mit dunkelrother Farbe nieder. Da die Flüssigkeit keine Spur von Selenwasserstoff enthält, so ist man veranlaßt, diese Niederschläge als Selenwasserstoffverbindungen anzusehen.

Alle Metallsalze werden von dem Selenwasserstoff: Ammonium niedergeschlagen. Die Niederschläge aus den Salzen

des Zinkoxyds, des oxydulirten Mangans und Cereriums, vielleicht auch aus denen des oxydirten Mangans sind Selenwasserstoffsalze, die aber bald an der Luft zersezt und in Selenoxyde verwandelt werden, wobei ihre im Anfange bleis chere Farbe dunkelroth wird.

Die Oxyde der übrigen Metalle werden zerlegt, und es werden Selenmetalle gebildet, deren Farbe schwarz oder dunkelbraun ist. Sie nehmen nach dem Trocknen unter dem Polirstahle Metallglanz an.

12. Berzelius konnte sich nicht durch entscheidende Versuche überzeugen, ob das Selenium sich mit Kohle verbinde. Einige Erscheinungen, welche derselbe bei der Behandlung der selenfauren Salze mit Kohlenpulver im Feuer wahrnahm, machten es ihm jedoch wahrscheinlich, daß eine Verbindung zwischen diesen Naturkörpern stattfinde.

13. Mit dem Schwefel läßt sich das Selenium in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Ein geringer Zusatz von Schwefel, etwa von einem Procent, macht es schmelzbarer, mehr roth und durchsichtig. So lange das Gemisch heiß ist, zeigt es sich durchsichtig, schwarz und schwerfließend. Während des Abkühlens wird es, so wie Schwefel, mehr dünnfließend, dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich eben so nach dem Abkühlen. Wird hingegen 1 Theil Selenium mit 100 Theilen Schwefel vermengt, so vereinigen sie sich völlig, und der Schwefel erhält eine schmutziggraue gelbe Farbe. Geringere Mengen Schwefel, welche dem Schwefel Selenium zugesetzt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach dem Abkühlen; sie geben ihm eine bleischere Farbe. Von vielem Schwefel wird es undurchsichtig.

Das einzige Mittel, welches bis jetzt aufgefunden wurde, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selenium



zu erhalten, ist, eine Auflösung von Selenensäure durch Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich, erhält eine schön zitrongelbe Farbe, allein das Schwefel-Selenium setzt sich nur langsam ab. Wird eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt, so erfolgt die Fällung besser, und wenn das Gemenge erwärmt wird, so sammelt sich der Niederschlag zu einem orangigelben, beinahe rothen, elastischen, zusammenhängenden Körper, in welchem 100 Theile Selenium mit 80,75 Schwefel verbunden sind.

Das durch das angegebene Verfahren dargestellte Schwefel-Selenium ist sehr leicht schmelzbar. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch zu fließen, und bei einigen Graden darüber kommt es in Fluß. Bei einer noch höheren Temperatur fängt es an zu kochen, und destillirt über. Es ist dann nach dem Abkühlen gelblich roth, durchsichtig und ähnelt geschmolzenem Auripigment.

Die Salpetersäure löst das Schwefel-Selenium langsam auf; leichter wird es von der salpetrichen Säure zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel ist stellenweise röthlich von Farbe und hält das Selenium sehr lange an sich; sobald es aber in der concentrirten sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach dem Abkühlen gelb wird, so ist es von Selenium frei. Das Schwefel-Selenium wird von den ätzenden feuerbeständigen Alkalien und von den Schwefelwasserstoff-Alkalien aufgelöst; die Auflösung hat eine dunkelbrandgelbe Farbe. Säuren schlagen Schwefel-Selenium nieder.

Wird Schwefel-Selenium erhitzt und im freien Feuer entzündet, so verbreitet es zuerst den Geruch nach schweflichter Säure, nachher mischt sich dieser Geruch mit einem Rettigeruch; dieser wird zuletzt herrschend. Ist Mangel an Sauerstoff, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende, schweflichte Säure, und es wird Selenium sublimirt.

14. Läßt man Selenium auf schmelzenden Phosphor fallen, so löst es sich auf, und die Auflösung senkt sich im Phosphor in Gestalt rother Streifen nieder. Das Selenium kann demnach in allen Verhältnissen von schmelzendem Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selenium gesättigt, so erhält man eine leichtfließende Verbindung, welche nach dem Abkühlen eine dunkle, in's Braune spielende Farbe, vielen Glanz und einen glasigen Bruch hat. Hält das Gemisch Phosphor im Ueberfluß, so kann man Phosphor-Selenium mit Ueberschuß von Phosphor davon überdestilliren, welches dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen übergeht. Nach dem Erkalten ist seine Farbe braungelb und der Bruch krystallinisch.

Wird Phosphor-Selenium mit Wasser digerirt, so wird ein kleiner Antheil Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht hepatisch, trübt sich an der Luft, und setzt Selenium ab. Wird das Phosphor-Selenium mit einer kaustischen Kalilauge gekocht, so wird es aufgelöst, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenwasserstoffkali. Läßt man die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung, so scheidet sich Selenium ab, ganz wie bei dem Selenwasserstoff-Kali allein.

15. Leitet man über Selenium in einer Glaskugel gasförmige Chlorine, so wird das Gas vom Selenium aufgenommen, wobei sich dieses erhitzt, und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Während immer mehr gasförmige Chlorine zugeleitet wird, verwandelt es sich in eine feste, weiße Masse, welche aus Salzsäure und Selenensäure besteht. Wird diese erhitzt, so schrumpft sie ohne zu schmelzen zusammen, verwandelt sich darauf in ein gelbes Gas, der gasförmigen Selenensäure vollkommen ähnlich, und condensirt sich dann in

dem kälteren Theile des Apparates in Gestalt kleiner feiner Krystalle.

Setzt sich während dem fortgehenden Sublimiren eine größere Menge ab, so erwärmt sie sich, und es wird eine weiße, halbgeschmolzene Masse gebildet, welche während des Abkühlens Risse bekommt. Sie löst sich mit Entwicklung von Wärme und bisweilen mit wenigem Aufbrausen in Wasser auf, und bildet eine klare, farblose, scharf saure Flüssigkeit ohne Geruch. Bei dieser Auflösung schien sich ein permanentes Gas zu entwickeln, allein in so geringer Menge, daß sich nichts in Hinsicht der Natur desselben bestimmen ließ.

16. Das Selenium verbindet sich wie der Schwefel mit den Alkaliën, Erden und Metallen. Gewährte nicht ihre rothe oder dunkelbraune Farbe einen leicht zu bemerkenden Unterschied, so mögte man geneigt seyn, diese Verbindungen im ersten Augenblicke für Schwefelverbindungen zu halten.

Das kaustische Ammonium nimmt weder im gasförmigen noch tropfbarflüssigen Zustande das Selenium auf. Wird aber die Verbindung von Selenium und Kalkerde mit Salmiak vermischt, und das Gemenge destillirt, so geht in die Vorlage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich mit Wasser verdünnen läßt, an der freien Luft, sich selbst überlassen, Ammonium ausstößt, und wiederhergestelltes Ammonium von dunkel bleigrauer Farbe zurückläßt.

An der Luft trübt sich die mit vielem Wasser verdünnte Auflösung des Selen-Ammoniums nach einiger Zeit, und erscheint bei durchgehendem Lichte gelb, im zurückgeworfenen aber blaßroth. Es dauert lange, bis das Selenium sich vollständig absetzt.

Bei der Bereitung des Selenammoniums verdunstet viel Ammonium, und im Halse der Retorte sublimirt sich Selenium. Diese Verbindung ist mithin sehr schwach, und wird selbst von ihrem Zubereitungsprozeß zersezt. Außer salzsaurem Kalk bleibt in der Retorte ein Antheil überschüssig zusezter Selenkalk zurück, welcher jezt auf Kosten des Wassers im ammonischen Salze einen Theil des Seleniums in Selenensäure, einen anderen Theil in Selenwasserstoff verwandelt hat, wodurch die mit Salzsäure übergossene Masse der Flüssigkeit einen Geruch von Selenwasserstoff mittheilt. Die Flüssigkeit trübt sich an der Luft, und sezt Selenium ab.

Wird gepülvertes Selenium mit concentrirter kaustischer Kalilauge gekocht, so wird es allmählig aufgelöst, und es wird eine Flüssigkeit von so dunkeler Bierfarbe, daß sie undurchsichtig ist, gebildet. Sie hat einen völlig hepatischen, dem der Schwefelleber gleichen Geschmack. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, und aus der filtrirten sauren Flüssigkeit wird auch von Wasserstoffgas ein kleiner Antheil Selenium gefällt.

Auch durch Zusammenschmelzen läßt sich eine Verbindung des Seleniums mit äßendem Kali bewirken.

Die Verbindung ist äußerlich dunkelbraun, allein die gegen das Glas zu liegende Seite ist zinnoberroth. Das mit Selenium verbundene Kali wird leicht vom Wasser aufgelöst, und zieht nach und nach Feuchtigkeit aus der Luft an.

Erhitzt man ein Gemenge aus gepülvertem Selenium und kohlensaurem Kali in einem pneumatisch-chemischen Apparate, so entweicht viel kohlensaures Gas, und das Selenium verbindet sich mit dem Kali zu einer schwarzen, aufgeschwollenen, porösen Masse, welche bei anfangendem Glühen noch nicht schmilzt. Nach dem Abkühlen erscheint die

Masse als ein braunes Pulver. Mit einer geringen Menge Wasser übergossen wird sie mit dunkler Bierfarbe aufgelöst. Bei einem bedeutenderen Zusatz von Wasser wird ein Theil des Seleniums in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Farbe der Flüssigkeit wird blässer. Wurde ein Ueberschuß von Selenium genommen, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben und die Mischung wird von den Säuren ohne Aufbrausen zersetzt; waltet aber das Alkali vor, so erhält sich das Selenium in der Auflösung besser, wenn Wasser zugesetzt wird.

Lebende Kalkerde mit Selenium beinahe bis zum Glühen erhitzt vereinigen sich und bilden eine schwarze oder rothbraune, zusammengefestigte Masse, welche nach dem Erkalten weder Geruch noch Geschmack hat, und im Wasser unauflöslich ist. Zerrieben giebt sie ein dunkelbraunes Pulver, und Säuren scheiden daraus Selenium in angeschwollenen, rothen Flocken aus.

Wird die dunkelrothe Verbindung bis zum Glühen erhitzt, so entweicht Selenium und ihre Farbe wird hellrothbraun. Sie giebt nun durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich, wie die mit der größten Menge von Selenium verbundene Kalkerde. — Durch Vermischung einer Auflösung von salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Selenalkali wird ein fleischrother Niederschlag erhalten, welcher aus derselben Verbindung bestehet.

Berzelius erhielt die Selenkalkerde krystallisirt, als eine Auflösung von Selenwasserstoffkalk in Wasser in einem unvollkommen verschlossenen Glase durch die Luft allmählig zerlegt wurde. Die Krystalle hatten eine dunkelbraune Farbe, waren klein und undurchsichtig, und schienen vierseitige Prismen mit quer abgeschnittenen Enden zu seyn. Die meisten

hatten sich zu drei und drei unter Winkeln von  $120^\circ$  an einander gefügt; bei einigen waren die Winkel nicht völlig gleich groß, und einige hatten sich sternförmig als Sterne mit vier bis fünf Strahlen angehäuft. Die Flüssigkeit hielt noch Kalkerde aufgelöst.

Die Salze der Baryterde, Strontianerde, Zalkerde, Alaunerde und der übrigen Erden gehen mit einer Auflösung von Selenkali unauflösliche, fleischrothe Verbindungen, aus denen durch Säuren Selenium abgetrieben wird. Baryt und Strontianerde bleiben im Gläsen mit dem Selenium vereinigt.

Das Selenium vereinigt sich als elektro negativ mit den Metallen, welche dagegen elektropositiv sind, und bringt damit den meisten eine ähnliche Feuererscheinung hervor, wie der Schwefel; jedoch ist die Intensität des Feuers etwas schwächer.

Die Selenmetalle kommen in den äußeren Kennzeichen fast ganz mit den Schwefelmetallen überein. Die meisten haben ein metallisches Ansehn, sind schmelzbarer als die Metalle selbst, und wenn sie im offenen Feuer stark erhitzt werden, verbrennt das Selenium langsam mit schwarzer, azurblauer Flamme und mit Rettiogeruch. Das Selenium läßt sich durch Röstn schwerer als der Schwefel fortreiben, welches von der geringeren Brennbarkeit des Seleniums herrührt. Die Selenmetalle werden von der Salpetersäure langsamer als das Selenium an und für sich aufgelöst, und einige, wie z. B. das Selen-Quecksilber, werden davon nur äußerst langsam oxydirt.

Die Verbindungen des Seleniums mit den Metallen erfolgen in bestimmten Verhältnissen.

Wird ein Metallsalz mit einem Selenalkali vers

mischt, so schlägt sich das Selenium zugleich mit dem Metalloryd nieder. Diese Niederschläge scheinen mit Selenium verbundene Metalloryde zu seyn.

Werden Selenium und Kalium zusammengeschmolzen, so vereinigen sich beide mit Entwicklung eines rothen Feuers, zugleich wird ein kleiner Theil der Verbindungen sublimirt.

Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase wegnehmen läßt, und im Bruche krystallinisch ist. Es wird ohne Entwicklung von Gas und ohne Rückstand im Wasser aufgelöst. Die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier ähnelnd. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, weil das Selenwasserstoff-Kali, das sich bei dieser Auflösung bildet, einen Antheil Selenium auflöst, wobei Selenwasserstoff-Kali entsteht.

Wird Selenium mit überschüssigem Kalium vermischt, so erfolgt die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verfesten überschüssigen Kalium aus dem Gefäße geworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; dieses geschieht auch in diesem Falle mit rother Farbe, welche jedoch mehr ins Weinrothe spielt.

Metallisches Arsenik wird nach und nach von schmelzendem Selenium aufgelöst. Das von diesem oder jenem überschüssig Zugesezte wird sublimirt, und man erhält eine leicht schmelzbare, schwarze Masse. Bei'm Rothglühen geräth diese Verbindung in's Kochen, und man erhält ein Sublimat, welches Arsenik mit Selenium im Maximum zu seyn scheint. Nachher fließt die Verbindung unter fortwährendem Glühen ganz ruhig. Bei'm vollen Weißglühen destillirt sie in Tropfen über. Sie ist nach dem Abkühlen

fählen schwarz, in's Braune spielend, mit schwarzglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruche.

17. Geschmolzenes Wachs und fette Oele, nicht aber flüchtige, lösen das Selenium auf. Eine Auflösung des Selenium in Baumöl erscheint bei durchgehendem Lichte gelblich, bei zurückgeworfenem blauroth und trübe. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert bei'm Erstarren die rothe Farbe, diese kommt aber bei'm Schmelzen wieder. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selenium hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oeles zersezt.

Das Gewicht eines Massentheilschen Selenium bestimmt Herr Berzelius gleich 495,91.

Die Gegenwart des Seleniums ist von Herrn Berzelius, miewohl in unbedeutender Menge, in dem Schwefelkies, der in Fahlun zur Vereltung des Schwefels angewandt wird, wahrgenommen worden. Desgleichen und zwar in größerer Menge in einem Fossil, das Herr Berzelius unter dem Namen eines schwedischen Tellurerzes erhalten hatte, welches aus einer nunmehr obeliegenden Kupfergrube bei Strickerum im Kirchspiel Tryserum in der Provinz Småland herkommt, und lange für eine Art von Wismuth war gehalten worden. Herr Berzelius schlägt vor, diesem Fossil den Namen Eufairit (von *Ευκαιρος*, opportunus, welches eben zur rechten Zeit kommt) zu geben, um an diesen Namen die Erinnerung zu knüpfen, daß dieses Fossil gerade in einem Zeitpunkte, da es für die Geschichte des Seleniums am meisten interessirte, entdeckt wurde. Als Bestandtheile desselben wurden gefunden: Silber 38,93; Kupfer 23,05; Selenium 26; erdartige, fremde Stoffe 8,9.

Ferner ist das Selenium noch in einem anderen



Fossil, ebenfalls von Strickerum, in Verbindung mit Kupfer, als Selenkupfer angetroffen worden.

Man sehe: Neues Journal für Chemie und Physik B. XXIII. S. 309 ff; S. 430 ff. Herr L. Smelin hat Selen in Vitrioldl von Kresslich in Böhmen gefunden. (Gilbert's Annalen B. LXV. S. 206.)

Dem Selenium wurde eine Stelle unter den Metallen angewiesen, weil, wie Herr Berzelius bemerkt, es doch zu einer Klasse von Naturkörpern gerechnet werden muß. Es gehört, nach ihm, vorzugsweise unter die elektronegativen Metalle (d. h. diejenigen, welche Säuren bilden), wo es einen Uebergang vom Schwefel und Phosphor zum Arsenik macht, und wo es also die Reihe anfängt. Man vergleiche hiemit, was im vierten Supplementbände des chemischen Wörterbuches Seite 772 und 773 gesagt wurde.

## Filfter Abschnitt.

### Von dem Tellur.

In Siebenbürgen auf den Gruben Maria Loretto, Mariahilfe und Sigismundi zu Facebay bei Salathna wurde ein Erz von bleigrauer Farbe, auch zinnweißer, zur silberweißen sich hinneigenden Farbe gefunden, über dessen Natur die Mineralogen lange Zeit zweifelhaft waren. Darüber war man einig, daß es etwas Gold enthalte; der größere Theil desselben bestand jedoch aus einer Substanz, die einige für Wismuth, andere für Antimonium hielten. Herr Müller von Reichenstein untersuchte es im Jahre 1782, und folgerte aus seinen Versuchen,



daß dieses Erz, dem man die Namen aurum problematicum, aurum paradoxum und aurum album gegeben hatte, ein neues Metall enthalte, das sich von allen bis dahin bekannten unterscheide.

Noch immer ein Mißtrauen in seine Folgerungen setzend, sandte Herr Müller von Reichenstein eine Probe dieses Erzes an Bergmann, sie war jedoch zu klein, als daß dieser berühmte Chemist den streitigen Punkt entscheiden konnte. So viel mittelte er jedoch aus, daß das zweifelhafte Metall kein Antimonium sey.

Müller's Versuche schienen Herrn Kirwan jedoch wichtig genug, um ihn zu veranlassen, in der zweiten Ausgabe seiner Mineralogie, die im Jahre 1796 erschien, dieses Metall als eine besondere Gattung unter dem Namen Sylvaniait (von Transsylvania, Siebenbürgen) aufzuführen. Im Jahre 1798 erschien eine Analyse dieses Erzes von Klaproth (Crell's Annalen 1798. B. I. S. 91.), wor durch Müller's Schlüsse bestätigt wurden. Er fand in demselben außer 7,2 Eisen, 0,25 Gold, 92,55 eines unbekanntes Metalles, dem er den Namen Tellurium, nach dem Planeten, den wir bewohnen (Tellus, Erde), gab. Dieser Name ist der jetzt von fast allen Chemisten angenommen.

Im Jahre 1799 bestätigte Gmelin (a. a. O. J. 1799 B. I. S. 275 und 365) durch seine Analyse die von Müller und Klaproth erhaltenen Resultate. Zu den Kenntnissen von den Eigenschaften dieses Metalles, welche wir den genannten Chemisten verdanken, haben H. Davy (Philos. Transact. 1810. p. 16.) und Berzelius (Schweigger's Journal B. VI. S. 311 ff.) einige schätzbare Bemerkungen hinzugefügt.

Außer dem bereits erwähnten Erze, dem Gediegen Tellur, ist das Tellur noch in folgenden Erzen gefunden worden. Im Schrifterze (*aurum graphicum*), so genannt, weil die kleinen, krySTALLINISCHEN Parthien des Fossils so gruppirt sind, daß sie Aehnlichkeit mit den Lettern der Buchdrucker haben. In ihm sind, nach Klaproth, 60 Tellur mit 30 Gold und 10 Silber verbunden; im Gelberz, Weiserz von seiner silberweißen Farbe, die sich stark ins Messinggelbe zieht, und seinem Fundorte Nagyag, Nagyager Silber genannt. Die Bestandtheile desselben sind nach Klaproth: Tellur 44,75; Gold 26,75; Silber 8,5; Blei 19,5; Schwefel 0,5. Im Blättererze oder Nagyagererze von Nagyag in Siebenbürgen. Als Bestandtheile desselben fand Klaproth: Tellur 32,2; Blei 54; Gold 9; Silber 0,5; Kupfer 1,3; Schwefel 3. (Man sehe: Beiträge V. III. S. 1 ff.) Die Fundorte dieser Erze sind, wie bereits bemerkt wurde, Siebenbürgen. Vor nicht langer Zeit ist ein neues Tellurerz in dem Kupferbergwerke zu Dundal in Norwegen in Begleitung von Kupferkies und Molybdän entdeckt worden. Dasselbe kommt in sechsseitigen Blättern von zinnweißer Farbe vor. Vor dem Edthrohre zeigt es alle Eigenschaften des Tellurs, und es bleibt zuletzt ein Silberkorn zurück. (Thomson's Annals T. VII. p. 136.)

Um das Tellur darzustellen, wird das Erz in salpetricher Salzsäure aufgelöst, die Auflösung wird mit so viel Wasser verdünnt, daß sie sich noch nicht trübt, und mit äghender Lauge versetzt, bis von dem erzeugten Niederschlage nichts mehr aufgelöst wird. Wird hierauf die Flüssigkeit vorsichtig mit Säure neutralisirt, so fällt das Telluroxyd zu Boden, das mit schwachem Weingeist ausgelaugt, getrocknet

und mit  $\frac{1}{10}$  Kienruß in einer Retorte dem Glühfeuer ausgesetzt wird, wobei kohlensaures Gas entweicht, und das Dryd regulinisch in der Retorte zurückbleibt. Nur ein kleiner Theil sublimirt sich zugleich in den Hals der Retorte oder geht in die Vorlage über.

1. Das Tellur hat eine zinnweiße, sich in's bläulichgraue ziehende Farbe, welche das Mittel zwischen der des Zinnes und Bleies hält. Es hat ein blätteriges Gefüge und ähnelt hierin dem Antimonium. Sein Glanz ist beträchtlich.

Seine Härte ist nicht genau bestimmt worden. Das specifische Gewicht desselben fand Klaproth gleich 6,115.

3. Es ist ungemein spröde, und läßt sich leicht pulvern.

4. Zu seinem Schmelzen wird eine Temperatur erfordert, die etwas höher ist, als die, bei welcher Blei schmilzt. Zuweilen zeigt es bei'm Erstarren Spuren von Krystallisation. Wird die Hitze etwas über den Schmelzpunkt verstärkt, so kocht und verdunstet es, und hängt sich in glänzenden Tropfen an den oberen Theil der Retorte, in welcher der Versuch gemacht wurde, an. Es ist demnach nächst dem Quecksilber und Arsenik das flüchtigste der bekannten Metalle.

5. Wird Tellur vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, so entzündet es sich, und brennt mit lebhafter blauer Flamme, die einen grünen Saum hat. Es wird vollständig in Gestalt eines weißen Dampfes, welcher das Dryd des Tellur ist, verflüchtigt, der nach Klaproth einen dem Rettige ähnlichen Geruch verbreitet. Smelin konnte jedoch diesen Geruch nicht wahrnehmen, und es verdiente wohl eine genauere Untersuchung, ob derselbe dem Tellur

oryd eigenthümlich sey, oder durch eine Vermischung von Selenium veranlaßt werde.

Das Telluroxyd wird ebenfalls nach Klaproth erhalten, wenn man einen Theil gediegenes Tellur mit sechs Theilen Salzsäure übergießt, und nach und nach drei Theile Salpetersäure zusetzt. Die Auflösung wird so weit mit Wasser verdünnt, als es ohne Fällung angeht, dann mit Kalilauge übersättigt, filtrirt und mit Salzsäure genau neutralisirt, wo das Telluroxyd niederfällt.

Klaproth fand, daß sich 100 Theile Metall mit 20 Theilen Sauerstoff verbunden hatten, oder 100 Theile Dryd enthalten

Tellur	83,33
Sauerstoff	<u>16,67</u>
	100,00

Berzelius bereitete sich das Telluroxyd dadurch, daß er das Tellurmetall in Salpetersäure auflöste, die Auflösung zur Trockene brachte, und die rückständige Salzmasse so lange erhitzte, als sich noch einiges nitroses Gas entband. Hundert Theile Metall hatten sich mit 24,85 Theilen Sauerstoff verbunden. Dieser Bestimmung zufolge enthalten 100 Theile Telluroxyd:

Tellur	80,13
Sauerstoff	<u>19,87</u>
	100,00

Dieses Dryd ist sehr flüchtig. Als Berzelius es im Kolben erhitzte, und um zu erfahren, in wiefern die Salpetersäure ausgetrieben sey, ein Glasrohr in den Kolben einsetzte, und das im Kolben befindliche Gas mit dem Munde einsog, so fand er zwar kein Salpetergas darin, das Rohr bekleidete sich aber mit einem dicken, weißen Anfluge von Telluroxyd.

Das geschmolzene Telluroxyd ist nach dem Erkalten schwach gelblich. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, wird es zitronengelb, orangengelb, zinnoberroth, und schmilzt dann, indem es sich in die Kohle zieht, wo es sich bei'm Anblasen mit Aufbrausen und Erscheinung einer kleinen grünen Flamme reducirt.

Das geschmolzene und erkaltete Telluroxyd reagirt nicht auf Lackmuspapier, und es erfordert eine anhaltende Digestion, um in Salpetersäure aufgelöst zu werden.

Wiederholte Behandlung mit Salpetersäure schien dem Tellur keinen höheren Grad der Oxydation zu ertheilen.

Mit Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure giebt das Telluroxyd salzartige Verbindungen, die völlig so neutral als andere Metallsalze zu seyn scheinen. Die basischen Salze aber, die es mit diesen Säuren hervorbringt, röthten das Lackmuspapier.

Wird das salpetersaure Telluroxyd bei einer nicht zu strengen Hitze zur Trockene verdunstet, so wird der größte Theil der Säure verflüchtigt, ohne das Oxyd in den Zustand des Brennens zu versetzen, und zieht man das noch unzersetzte salpetersaure Telluroxyd mit kochendem Wasser aus, so erhält man ein weißes Pulver, welches das Lackmuspapier röthet, diese Eigenschaft aber durch Erhitzung verliert.

Wird Telluroxyd mit Salpeter erhitzt, so scheint anfänglich keine Einwirkung stattzufinden, so wie aber das Oxyd anfängt zu schmelzen, entsteht auf einmal ein heftiges Aufbrausen. Es entbinden sich salpetrichte Säure und Sauerstoffgas in rothen Dämpfen, und das Oxyd löst sich auf.

Nach dem Erkalten findet man eine schneeweiße, dem Email ähnelnde Masse, die in kochendem Wasser vollkommen auflöslich ist, und während des Abkühlens ein weißes,

halb krystallinisches Pulver absetzt. Dieses Pulver ist eine Verbindung des Telluroxyds mit Kali, in welcher das Oxyd die Stelle einer Säure vertritt. Aus diesem Grunde haben einige dieses Oxyd auch Tellursäure genannt, da es jedoch auch basische Eigenschaften besitzt, so ist es wohl zweckmäßiger, die Benennung Telluroxyd beizubehalten.

Die Verbindung des Telluroxyds mit Kali ist in kaltem Wasser etwas schwer auflöslich, und wenn man sie wiederum in kochendem Wasser auflöst, so scheidet sich bei'm Erkalten ein Theil des Aufgelösten im Zustande eines Pulvers ab.

Diese Verbindung hat einen scharfen, etwas metallischen, dem Tellur eigenthümlichen Geschmack, und reagirt schwach wie ein Alkali auf geröthetes Lackmuspapier.

Wird ungeglühetes Telluroxyd mit kauftischem Ammonium digerirt, so wird es aufgelöst, und es setzt sich während des Erkalten ein weißes, pulverförmiges Salz ab, welches eine Verbindung des Telluroxyds mit Ammonium ist.

Wenn man eine Auflösung der Verbindung aus Telluroxyd und Kali in Auflösungen von Baryterde und Kalterde in Salzsäure tröpfelt, so erhält man im ersten Falle eine Verbindung des Telluroxyds mit Baryterde, im anderen mit Kalterde.

6. Im Jahre 1808 machte Ritter die Bemerkung, daß wenn er Tellur mit dem negativen Pole einer galvanischen Säule in Verbindung setzte, und die Kette dadurch schloß, daß er das Tellur in Wasser eintauchte, an dem negativen Pole sich kein Wasserstoffgas entwickelte, sondern ein braunes Pulver sich erzeugte, das er für eine Verbindung des Tellurs mit Wasserstoff hielt. (Gehlen's Journal der Chemie, Physik u. Mineral. B. V. S. 445.)



In der Folge wurde durch die Herren H. Davy und Berzelius die Verbindung des Tellurs mit dem Wasserstoffe genauer untersucht. Sie läßt sich durch folgendes Verfahren darstellen.

Ein Gemenge aus Telluroxyd, Kali und Kohle wird der Rothglühhitze ausgesetzt. Man schüttet es hierauf in eine Retorte, übergießt es mit verdünnter Schwefelsäure, und taucht den Hals der Retorte in ein Gefäß mit Quecksilber ein. Es entbindet sich eine Gasart, die in mit Quecksilber angefüllten Gefäßen aufgefangen werden kann.

Dieses Gas ist durchsichtig und farblos, und besißt die Eigenschaft der atmosphärischen Luft. Es hat einen strengen, eigenthümlichen Geruch, der mit dem des Schwefelwasserstoffgas Aehnlichkeit hat.

Es brennt mit bläulicher Flamme, und es wird Telluroxyd abgesetzt. Im Wasser löst es sich auf, und ertheilt demselben eine bleichrothe Farbe.

Es wollte Davy nicht gelingen, auszumitteln, ob es blaue Pflanzenfarben röthet. In anderer Hinsicht besißt es die Eigenschaften einer Säure, indem es sich mit den Alkalien verbindet, und die meisten metallischen Auflösungen wie der Schwefelwasserstoff fällt, so daß es demnach auch Salze giebt, in denen der Tellurwasserstoff die Stelle einer Säure vertritt.

Die Verbindung aus Tellurwasserstoff und Kali wird sogleich zersezt, wenn die Auflösung derselben mit der Luft in Berührung kommt. Die gasförmige Chlorine zersezt den Tellurwasserstoff unmittelbar.

Auf indirektem Wege sucht Berzelius zu zeigen, daß sich im Tellurwasserstoffe folgendes Verhältniß der Bestandtheile dem Gewichte nach vorfindet:

Tellurium	98,038	100,000
Wasserstoff	1,911	1,948
	<hr/>	
	99,999	

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß durch Erhitzen des Tellurs in Wasserstoffgas sich diese Zusammensetzung ebenfalls werde darstellen lassen.

7. Die Versuche von Berzelius machen es wahrscheinlich, daß sich das Tellur mit Kohle verbindet. Die Zusammensetzung ist ein schwarzes Pulver; die Eigenschaften derselben sind aber noch nicht genauer untersucht.

8. Wird Tellurium bei gelinder Hitze mit einer gleichen Menge Schwefel geschmolzen, so wird eine bleifarbene, gestreifte Substanz gebildet. Erhitzt man diese in einer Retorte bis zum Glühen, so wird ein Theil des Schwefels sublimirt, und dieser führt etwas Tellur mit sich. Die Schwefelalkalien bringen in den Auflösungen des Tellurs einen Niederschlag von brauner oder schwarzer Farbe hervor, der eine Verbindung des Schwefels mit dem Metalle oder seinem Oxyd ist. Auf glühenden Kohlen brennt sie mit blaßblauer Flamme und weißem Rauche, so wie die unmittelbar bereitete Verbindung des Metalles mit Schwefel.

9. Wird Tellur in gasförmige Chlorine gebracht, so entzündet es sich von selbst. Das Chlorine-Tellur, welches dadurch gebildet wird, ist weiß und halb durchsichtig. Wird es erhitzt, so erhebt es sich in Dämpfen und krystallisirt. Wasser zersetzt diese Verbindung und scheidet ein weißes Pulver aus, das aus Tellur-Hydrat besteht.

Nach Davy sind die Bestandtheile des Chlorine-Tellurs:

Tellur 51,546

Chlorine 48,454

100,000

10. Nach Kuhlend giebt die Verbindung des Tellurs mit Jodine eine purpurrothe Auflösung, welche bei einem Zusatz von Kali wasserhell wird.

11. Bis jetzt sind nur wenige Versuche über die Verbindungen, welche das Tellur mit anderen Metallen eingeht, gemacht worden. Durch Zusammenschmelzen läßt es sich leicht mit Kalium und Natrium verbinden; diese Vereinigung ist mit Entwicklung von Wärme und Licht vergesellschaftet. Die durch das angegebene Verfahren gebildeten Metallgemische sind sehr strengflüssig. Wirft man sie in Wasser, so entstehen purpurrothe Auflösungen, in welchen man die Alkalien mit wasserstoffhaltigem Tellur verbunden vorfindet.

Das Gewicht eines Massentheilschen Tellur ist nach Berzelius gleich 806,45, das seines Oxyds gleich 1006,45, indem es, nach ihm, aus einem Massentheilschen Tellur und zwei Massentheilschen Sauerstoff gebildet ist.

Man sehe: Klaproth's Beiträge B. III. S. 1 ff. Berzelius in Schweigger's Journal B. VI. S. 311 ff.

## Zwölfter Abschnitt.

### Vom Antimonium.

Den Alten war ein Oxyd des Antimoniums bekannt, dem sie den Namen *stibium* und Stibium gaben. Plinius



(Hist. nat. Lib. XXXIII. cap. 6.) bemerkt, daß es in einem Silbererze enthalten sey, und jetzt weiß man, daß es Silbererze giebt, von denen das Antimonium einen Bestandtheil ausmacht. Man bediente sich desselben äußerlich bei Augenübeln, und Plinius beschreibt die Art seiner Bereitung. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß den Alten unter demselben Namen ein Erz von dunkelblaugrauer Farbe und metallischem Glanze bekannt war. Dieses Erz besteht aus dem Metalle, welches jetzt Antimonium genannt wird, und aus Schwefel. Diese Zusammensetzung erhielt späterhin den Namen Antimonium; wenigstens wurde sie seit den Zeiten von Basilus Valentinus damit belegt, und als man das Metall aus derselben gesondert darstellte, nannte man dieses *Regulus Antimonii*. Von seinem äußeren Ansehen hat man ihm im Deutschen den Namen *Spieglanzmetall*, auch *Spieglas* gegeben.

Die griechischen und asiatischen Frauenzimmer bedienten sich der Verbindung dieses Metalles mit Schwefel zum Schwarzfärben der Augenbraunen. Wer zuerst das Antimonium im metallischen Zustande dargestellt habe, ist unbekannt. Basilus Valentinus ist der erste, der dieses Verfahren beschreibt. Seinem *Carrus triumphalis Antimonii*, der gegen das Ende des sechzehnten Jahrhunderts erschien, und den Bemühungen derjenigen Alchemisten, die seinen Fußstapfen folgten, verdanken wir den größten Theil unserer chemischen Kenntnisse über dieses Metall.

Wenige Metalle haben die Chemisten so sehr beschäftigt, als das Antimonium, und kaum hat man dem Eisen und Quecksilber eine größere Aufmerksamkeit geschenkt. Ein Theil erhob dasselbe als ein unfehlbares Heilmittel in allen Krankheiten, während andere es als ein heftiges Gift, das aus dem Verzeichniß der Arzneien verbannt werden müsse, vers

schrien. Lemmeri war der erste Chemist, welcher gegen das Ende des siebzehnten Jahrhunderts es versuchte, eine wissenschaftliche Darstellung der Eigenschaften desselben zu entwerfen. Die Anzahl der Schriftsteller, welche dieses Metall zu einem besonderen Vorwurf ihrer Untersuchungen gemacht haben, ist so groß, daß es fast unmöglich ist, ein vollständiges Namenverzeichnis derselben zu liefern. Bergmann, Berthollet, Lhenard, Proust und Berzelius sind unter den neueren Chemisten diejenigen, welche vorzüglich zur genaueren Kenntniß des Antimoniums beigetragen haben.

Man trifft das Antimonium in der Natur 1) regulinisch, wiewohl selten, als Gediegen Antimon an. Klaproth fand in der Abänderung vom Andreasberge: Antimon 98; Silber 1; Eisen 0,25. Sage giebt als Bestandtheil der Abänderung von Allemont noch 16 Procent Arsenik an; Herr Mongez der jüngere, der diese Analyse wiederholte, fand 2 bis 3 Procent Arsenik und diese vielleicht eher beigemischt als beigemengt. 2) Mit Schwefel verbunden kommt dasselbe im Grauspiesglanzerz vor, von dem man zwei Arten unterscheidet: a) gemeines Grauspiesglanzerz und b) Federerz. Ersteres zerfällt in drei Unterarten: a) in strahliges; b) blätteres und c) dichtes gemeines Spiesglanzerz. Die Bestandtheile des strahligen sind nach Bergmann: Schwefel 26; Antimonium 74. 3) Als Schwarzs piesglanzerz, wahrscheinlich eine Verbindung von Schwefel, Antimonium, Kupfer, Silber u. s. w. 4) Als Rothspiesglanzerz. In diesem ist das Oxyd des Antimoniums mit Schwefel verbunden. Von diesem giebt es zwei Arten: a) gemeines Rothspiesglanzerz. Bestandtheile nach

Klaproth: Antimonium 67,5; Sauerstoff 10,8; Schwefel 29,7. b) Zundererz. Bestandtheile nach Link: Antimon oxyd 33; Eisenoxyd 40; Blei 16; Schwefel 4. 5) Als Weißspiesglanzerz. Es zerfällt in zwei Arten: a) in blätteriges. Bestandtheile nach Wauquelin: Antimon oxyd 86; Antimon und Eisenoxyd 3; Kiesel Erde 8. b) in strahltes Weißspiesglanzerz. 6) Als Spiesglanzoker.

Zur Darstellung des Antimoniums bedient man sich gewöhnlich des natürlichen Schwefelantimons. Das Erz wird von den erdigen Bestandtheilen, die damit verbunden sind, durch eine sogenannte unterwärts gehende Destillation getrennt. Man schmilzt das Antimonium in einem irdenen Topfe oder Schmelztiegel, dessen oberer Theil bedeckt, der Boden hingegen durchlöchert wird. Der durchlöcherte Boden ist in der Mündung eines unter ihm stehenden zweiten Topfes, der bestimmt ist, die geschmolzene Masse aufzunehmen, eingefügt. Man erreicht diesen Zweck auch dadurch, daß man das Erz unter einer Decke von Kohlenpulver auf dem Herde eines Reverberirofens schmilzt.

In diesem Zustande ist das Antimonium noch mit Schwefel verbunden, und wird rohes Antimonium (Antimonium crudum) genannt. Es erscheint als ein dichter, dunkelgrauer, metallisch glänzender Kuchen, von streifigem Gefüge, an dem man häufig deutliche prismatische Krystalle wahrnimmt. Um den Schwefel zu entfernen, schmilzt man es mit Eisenfeile. Auf 32 Theile Eisenfeile, die bis zum Rothglühen erhitzt worden, wirft man 100 Theile Schwefelantimonium, und wenn das Ganze im Fluß ist, setzt man 20 Theile Salpeter zu. Der im Schwefelantimonium enthaltene Schwefel verbindet sich zum Theil mit

dem Eisen, zum Theil mit dem im Salpeter enthaltenen Kali; das von seinem Schwefel befreiete Antimonium wird in einen kegelförmigen Ausguß gegossen.

Man erreicht diesen Zweck auch dadurch, daß man das Schwefelantimonium einige Zeit einer mäßigen Hitze aussetzt, wodurch der Schwefel verflüchtigt und das Metall unvollkommen oxydirt wird. Es wird hierauf mit gleichen Theilen schwarzem Fluß oder rohem Weinstein geschmolzen, und das Metall reducirt. Will man jedoch das Metall chemisch rein haben, so muß man es in salpetrichter Salzsäure auflösen, durch Wasser fällen, und den Niederschlag mit dem doppelten Gewichte Weinstein reduciren.

1. Das Antimonium hat eine weiße, in's Blaugraue ziehende Farbe und bedeutend starken Metallglanz. Es hat ein blätteriges Gefüge, und man bemerkt, daß die Blätter sich in jeder Richtung durchkreuzen, und oft das Ansehn einer unvollkommenen Krystallisation darbieten. Hauy fand durch mühsame Untersuchung, daß die ursprüngliche Gestalt dieser Krystalle ein Octaëder ist, und daß die integrirenden Theilchen des Antimoniums die Gestalt der Tetraëder haben. Reibt man die Finger mit demselben, so erhalten sie davon einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack.

2. Seine Härte ist nicht bedeutend, ungefähr wie die des Goldes. Sein specifisches Gewicht fand Briffon gleich 6,702; Bergmann 6,86; Hatchett 6,712. Das arithmetische Mittel aus diesen Angaben ist 6,758.

3. Es ist sehr spröde, und läßt sich in einem Mörser leicht pülvern. Nach Muschenbrök kann ein Zylinder aus diesem Metall, ohne zu zerreißen, ungefähr ein Gewicht von 10 Pfund tragen.

4. Wird es bis zu 810° Fahr. oder eben bis zum



Rothglühen erhitzt, so schmilzt es. Wird die Temperatur über die angegebene erhöht, so verdunstet das Metall. Beim Erkalten nimmt es die Gestalt länglicher Krystalle an, die auf der inneren Fläche des Gefäßes, in dem es erkaltet, senkrecht sind. Von dieser Krystallisation rührt die farrenkrautartige Struktur her, die ein charakteristisches Merkmal des Antimoniums ist.

5. Der Luft ausgesetzt, erfährt es keine Veränderungen, außer daß es etwas von seinem Glanze verliert. Auch wenn es unter Wasser aufbewahrt wird, wird es nicht verändert. Läßt man aber Wasserdunst über rothglühendes Antimonium streichen, so erfolgt die Zersetzung so rasch, daß sie von einer heftigen Detonation begleitet wird.

Wird dieses Metall in einem offenen Gefäße erhitzt, so verbindet es sich nach und nach mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre, und entweicht als weißer Dampf, der sich zu glänzenden, durchsichtigen Krystallen verdichtet. Wird derselbe gesammelt, so stellt er ein weißes Oxyd dar, das ehemals silberfarbene Spießglanzblumen genannt wurde. Wird das Antimonium zum Weißglühen erhitzt, und schnell bewegt, so entzündet sich dasselbe und wird in dasselbe weiße Oxyd verwandelt.

In Hinsicht der verschiedenen Grade der Oxydation, deren das Antimonium fähig ist, herrschen sehr widersprechende Angaben. Nach Proust giebt es nur zwei Oxyde des Antimoniums. Das eine, in welchem sich das Antimon auf der niedrigsten Stufe der Oxydation befindet, ist nach ihm aus 100 Theilen Metall und 18,5 Sauerstoff gebildet; das andere, welches mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden ist, besteht nach ihm aus 100 Metall und 23 Sauerstoff. Das mindest oxydirte Antimonium macht die  
Grundlage

Grundlage der meisten Antimonisalze aus, und wird erhalten, wenn man das salzsaure Antimonium durch Wasser zerlegt, und den Niederschlag mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali kocht, um dem Dryd allen Säuregehalt zu entziehen. Es hat eine grauweiße Farbe, schmilzt, wenn es erhitzt wird, und stellt eine dicke Flüssigkeit dar, die bei'm Erkalten zu einer undurchsichtigen, krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist flüchtig, und bildet bei der Sublimation Krystalle. Das zweite Dryd wird erhalten, wenn man Salpetersäure über Antimonium destillirt. Es schmilzt in der Rothglühhitze nicht, sondern wird verflüchtigt, und verdichtet sich zu spieförmigen Krystallen. Vom Wasser wird es gar nicht, von den Säuren hingegen schwer aufgelöst. Dieses Dryd unterscheidet sich nicht von dem, welches erhalten wird, wenn man das Antimonium in atmosphärischer Luft stark erhitzt, oder es mit Salpeter detonirt. (Journ. de Physique. T. LV. p. 325.) In letzterem Falle muß man durch fleißiges Auswaschen das in demselben enthaltene Kali trennen. Ein Procent Kali (nach Lhenard  $\frac{1}{2}$ , nach Buchholz aber nur  $\frac{1}{2}$ ) bleibt dennoch damit verbunden zurück. Dieses muß durch öfteres Sieden und Auswaschen mit durch Salpetersäure säuerlich gemachtem Wasser entfernt werden.

Hiermit stimmen auch die Versuche von Bucholz. Das mindest oxydirte Antimonium wird, nach ihm, erhalten, wenn das salpetersaure, mindest oxydirte Antimon durch Wasser zerlegt wird. Das höchst oxydirte entziehet nach Bucholz durch Glühen des salpetersauren, mindest oxydirten Antimonium, keinesweges aber durch Sieden des Metalles oder des mindest oxydirten Antimons mit Salpetersäure. In beiden Fällen wird salpetersaures, mindest oxydirtes Antis

monium gebildet, das wegen der Aehnlichkeit im Aeußern mit jenem verwechselt wurde.

Berzelius nimmt vier verschiedene Dryde des Antimoniums an. Das erste bildet sich auf der Oberfläche des Metalles, wenn dieses einer warmen, feuchten Atmosphäre ausgesetzt wird, oder wenn man es in Verbindung mit Wasser mit dem positiven Pole einer galvanischen Säule in Berührung bringt. Es erscheint in Pulverform von grauer Farbe. Diese geht beim Trocknen in Schwarz über, ohne einigen Glanz zu erhalten. Durch Einwirkung von Salzsäure wird es zum Theil in ein auf einer höhern Stufe der Drydation sich befindendes Dryd, zum Theil in metallisches Antimonium verwandelt.

Das zweite Dryd von Berzelius ist das erste Dryd von Proust. Es unterscheidet sich durch seine große Schmelzbarkeit, so wie dadurch, daß es eine gelbliche Flüssigkeit bildet, welche zu einer strahligen Masse erstarrt. Wird es stärker erhitzt, so entzündet es sich und wird weiß.

Das dritte Dryd wird erhalten, wenn die Auflösung des Antimoniums in salpetrichter Salzsäure durch Wasser gefällt, und der wohl ausgewaschene Niederschlag heftig geglähet wird. Es ist vollkommen weiß.

Das vierte Dryd hat eine gelbe Farbe. Es läßt sich durch mehrere Verfahrensarten darstellen; z. B. dadurch, daß man salpetersaures oder salzsaures Antimonium einer Hitze aussetzt, welche hinreichend ist, die Säure fortzutreiben, ohne die Masse zum Glühen zu bringen; oder dadurch, daß man metallisches Antimonium mit rothem Quecksilberoxyd oder mit Salpeter erhitzt. Wird es zum Glühen erhitzt, so entweicht aus ihm Sauerstoffgas, und es geht in den Zustand des weißen Dryds über.

Nachstehende Tabelle giebt das Verhältniß der Bestandtheile in diesen Dryden.

	Metall.	Sauerstoff.	Metall.	Sauerstoff.
Erstes Dryd	100	4,65	96,826	3,174
Zweites Dryd	100	18,60	84,317	15,683
Drittes Dryd	100	24,80	80,128	19,872
Viertes Dryd	100	37,20	72,85	27,150

Herr Gay Lussac nimmt nur drei Dryde des Antimoniums an, die mit dem zweiten, dritten und vierten Dryde von Bergelius übereinkommen, und verwirft das erste, das ihm eine Mischung aus Dryd und metallischem Antimonium zu seyn scheint. (Annales de Chimie et de Physique. T. V. p. 162.) Dieser Meinung ist auch Thénard in der zweiten Ausgabe seines *Traité élémentaire* B. II. S. 89 ff., der sonst sechs verschiedene Dryde des Antimoniums annahm.

Bergelius betrachtet das dritte und vierte Dryd des Antimoniums als Säuren, weil sich beide mit den salzfähigen Grundlagen verbinden, und sie bis zu einem gewissen Punkte sättigen, um so mehr, da beide, seinen Beobachtungen zufolge, im Zustande der Hydrate das Lackmuspapier röthen, und nennt das dritte Dryd antimonichte Säure, das vierte Antimonsäure. Die sogenannte antimonichte Säure kann nicht füglich auf den Namen einer Säure Anspruch machen, indem dieses Dryd ohne Geschmack, in Wasser unauflöslich ist, und die Verbindungen, welche es mit den Alkalien eingeht, sich wohl kaum in ihren Eigenschaften den Salzen nähern. Die Antimonsäure von Bergelius ist ebenfalls in Wasser unauflöslich, allein röthet, selbst wenn

sie sorgfältig ausgewaschen wurde, nach ihm, die blauen Pflanzenfarben; auch scheinen die Verbindungen, welche sie mit den salzfähigen Grundlagen darstellt, beständiger zu seyn. Es bleibe jedoch immer noch zweifelhaft, ob man sie als eine Säure und ihre Verbindungen als chemische Verbindungen und nicht vielmehr als Gemenge betrachten müsse. (Man sehe: Gay Lussac a. a. O.)

Herr Berzelius machte in Hinsicht des Antimoniums oxyds eine Bemerkung, deren bereits Band I. Seite 318 und 341 Erwähnung geschah. Er hatte Antimonium in schwacher Salpetersäure aufgelöst, und fällte das Oxyd aus der Auflösung durch eine reichliche Menge Wasser, sammelte es nachmals auf dem Filtrum, und trocknete es in einem Schälchen. Bei einer gewissen Temperatur entzündete sich das Oxyd und brannte wie Feuerschwamm. Eine ähnliche Bemerkung machte Thenard früher an dem aus der Auflösung in Salzsäure durch Eisen gefällten Antimonium. (Thenard, *Traité Élément.* T. II. p. 92.)

6. Die Verbindung des Antimoniums mit Schwefel läßt sich dadurch bemerkstelligen, daß man beide Bestandtheile in einem Schmelztiegel zusammen schmilzt. Das Schwefel-Antimonium hat eine dunkelbleigraue Farbe und einen dem metallischen sich nähernden Glanz. Es ist ungleich schmelzbarer, als das Antimonium, und kann durch langsames Erkalten im krystallinischen Zustande erhalten werden. Diese Verbindung, welche Grauspießglanzerz genannt wird, kommt, wie bereits bemerkt wurde, in der Natur vor, und ist dasjenige Antimoniumerz, welches am häufigsten gefunden wird. Die Farbe desselben ist ungemein bleigrau, sein Glanz Metallglanz. Er hat gewöhnlich ein blätteriges oder strahliges Gefüge und ein specifisches Gewicht von ungefähr 4,368.

Nachstehende Tabelle enthält das Verhältniß der Bestandtheile, das von mehreren Chemisten in dieser Zusammensetzung gefunden wurde.

	Antimonium.	Schwefel.
Wenzel	100	29,870
Proust	100	33,333
Vauquelin	100	33,333
John Davy	100	34,960
Bergmann	100	35,035
Thomson	100	35,572
Berzelius	100	37,000.

Auch die Dryde des Antimoniums scheinen sich mit dem Schwefel zu verbinden. Zwar behauptet Proust, daß in allen Schwefelverbindungen des Antimoniums dieses sich im metallischen Zustande befindet, indem wenn ein Dryd desselben auf der höchsten oder niedrigsten Stufe der Drydation mit Schwefel erhitzt wird, das Dryd stets zerlegt, schweflichte Säure gebildet, und das Antimonium in den metallischen Zustand zurückgeführt werde. Scheine bei einigen Versuchen sich das Dryd des Antimoniums mit Schwefel zu verbinden, so erfolge dieses stets durch das metallische Antimonium als Zwischenmittel. — Diese Behauptung von Proust ist jedoch keinesweges völlig erwiesen. Die Entwicklung von schweflichter Säure beweist keinesweges, daß eine vollständige Desoxydation stattfindet, und mehrere Thatsachen, die sogleich angeführt werden sollen, sprechen vielmehr fürs Gegentheil.

Wird Schwefel-Antimonium in einer flachen irdenen Schale einer Hitze ausgesetzt, bei der es nicht schmilzt, so erheben sich Dämpfe von schweflichter Säure, und es wird in ein graues Pulver verwandelt, das aus Antimonium auf

einer niedrigen Stufe der Drydation mit einem geringeren Antheil Schwefel verbunden bestehet. Wird es in einem Schmelztiegel einem heftigen Feuersgrade ausgesetzt, so schmilzt es und bildet ein Glas von röthlich brauner Farbe. Dieses wurde sonst Spießglanzglas genannt. Zweckmäßiger würde die Benennung mindest oxydirtes Antimonium mit dem Minimum von Schwefel seyn. Gewöhnlich enthält es einen Antheil Kiesel-erde, der nach Bauquelin neun bis zehn Prozent beträgt, und von der Einwirkung der Masse auf den Tiegel, in dem sie geschmolzen wurde, herrührt. Proust betrachtet dieses Präparat als eine Zusammensetzung aus Antimoniumoxyd und Schwefel: Antimonium in dem Verhältnisse von acht Theilen Dryd und einem Theile Schwefel: Antimonium, und zeigt, daß es gebildet werde, wenn man Antimoniumoxyd und Schwefel: Antimonium in diesem Verhältnisse zusammenschmilzt. Es ist jedoch ungleich wahrscheinlicher, daß sich der Sauerstoff gleichförmig an das ganze Metall vertheile, und daß diese Verbindung aus Vereinigung des Dryds auf der niedrigsten Stufe der Drydation mit Schwefel bestehe.

Werden gleiche Theile Schwefel: Antimonium und Salpeter, beide gepulvert, in einen glühenden Schmelztiegel eingetragen, so findet ein lebhaftes Verbrennen statt. Der größte Theil des Schwefels wird in schweflichte Säure verwandelt und entweicht als solche; das Antimonium hingegen wird oxydirt, und hält einen Theil Schwefel zurück. Diesem Präparat hat man den Namen Metallsafran, Spießglanzsafran (Crocus Antimonii) gegeben. Der Hauptunterschied von dem vorhergehenden Präparat scheint darin zu liegen, daß das Verhältniß des Schwefels größer ist. Proust betrachtet es ebenfalls als eine Verbindung

des Antimoniumoxyd mit Schwefel:Antimonium in dem Verhältnisse von acht Theilen des ersteren gegen zwei Theile des letzteren. Es wäre auch wohl möglich, daß bei der Raschheit, mit welcher das Verbrennen erfolgt, ein Theil des Metalles sich der Oxydation entziehet.

Läßt man einen Theil gepulvertes Schwefel:Antimonium mit drittehalb bis drei Theilen Salpeter in einem glühenden Schmelztiegel verpuffen, und erhitzt man die nach dem Verpuffen zurückbleibende Masse so lange, bis sie eine weiße Farbe annimmt, wäscht sie hierauf mit Wasser aus, und trocknet sie, so erhält man höchst oxydirtes Antimonium, das mit einem Antheil Kali verbunden ist. Man nannte dieses Präparat sonst schweißtreibendes Spießglas (Antimonium diaphoreticum). Von den Verbindungen des Antimoniums mit Schwefelwasserstoff wird an einem anderen Orte geredet werden.

7. Mit dem Phosphor läßt sich das Antimonium ebenfalls verbinden. Mengt man gleiche Theile Phosphorglas und Antimonium mit etwas Kohlenpulver, und schmilzt das Gemenge in einem Schmelztiegel, oder läßt man Phosphor auf geschmolzenes Antimonium fallen, so wird Phosphor:Antimonium erhalten. Dasselbe hat eine weiße Farbe, ist spröde, erscheint, wenn es zerbrochen wird, blätterig, und man bemerkt auf dem Bruche zahlreiche kleine kubische Facetten. Wird es geschmolzen, so stößt es eine grüne Flamme aus, und es sublimirt sich weißes Antimonoxyd.

8. Mit der Chlorine ist das Antimonium nahe verwandt. Wird das Metall in gasförmige Chlorine gebracht, so entzündet es sich und wird in Chlorine:Antimonium verwandelt.

Auf eine leichte Art erhält man diese Verbindung,



wenn man ein Gemenge aus zwei Theilen ähendem Quecksilbersublimat und einem Theile Antimonium der Destillation unterwirft. Es destillirt eine fettige Masse von weißgrauer Farbe über, die oft in vierseitigen Prismen krystallisirt. Diese Substanz wurde früher Spießglanzbutter genannt. Sie schmilzt bei mäßiger Hitze, wird bei der Vermischung mit Wasser zersezt, und es werden weißes Antimoniumoryd und Salzsäure gebildet.

Den Versuchen von Herrn John Davy zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in dem Chlorines Antimonium:

Antimonium	54,88	100,00
Chlorine	45,12	82,23
	<hr/>	
	100,00	

9. Mit der Jodine läßt sich das Antimonium unter Mitwirkung der Wärme leicht vereinigen. Das Jodines Antimonium hat eine dunkelrothe Farbe. Wird es mit Wasser digerirt, so wird es gänzlich zersezt, und in Jodines wasserstoffsäure und Antimoniumoryd verwandelt. Noch fehlt es an einer chemischen Analyse desselben. Die Angabe von Thomson, daß es aus 5,625 Antimonium und 15,625 Jodine gebildet sey, beruhet auf der Vermuthung, daß in ihm ein Massentheilchen Jodine sich mit einem Massentheilchen Antimonium verbunden habe.

10. Wird Antimonium mit Kalium erhitzt, so verbindet es sich mit großer Energie mit demselben; und das Metallgemisch wird im Augenblicke der Vereinigung rothglühend. Dasselbe ist spröde, nicht ganz so weiß als Zinn, und nicht sehr schmelzbar. An der Luft oder unter Wasser wird es in kurzer Zeit zerföhrt.

Auf ähnliche Art läßt es sich mit Natrium verbinden. Das Metallgemisch besitzt nahe dieselben Eigenschaften.

Mit Arsenik giebt das Antimonium ein sehr sprödes, sehr hartes und sehr schmelzbares Metallgemisch. Es bestehet, nach Bergmann, aus 7 Theilen Antimonium und 1 Theile Arsenik.

Das Gewicht eines Massentheilschen Antimoniums ist nach Berzelius gleich 1612,9. Hieraus lassen sich die Gewichte der Massentheilschen der übrigen Verbindungen dieses Metalles finden.

Man sehe: Bergmanni, Opusc. III. p. 164. The-  
nard, Ann. de Chim. XXXII. p. 257. Proust, Jour-  
nal de Phys. T. LIV. p. 325, und in Gehlen's Journal  
B. V. S. 534, desgleichen in Gilbert's Annalen B.  
XXV. S. 186. Berzelius in Schweigger's Journ-  
B. VI. S. 144.

## Dreizehnter Abschnitt.

### Von dem Kobalt.

Seit dem sechzehnten Jahrhunderte bediente man sich in verschiedenen Ländern Europas eines Erzes von grauer Farbe, das man Kobalt nannte, um dem Glase eine blaue Farbe zu ertheilen. Die Natur dieses Erzes blieb jedoch völlig unbekannt, bis es im Jahre 1733 von Brandt untersucht wurde. Dieser berühmte schwedische Chemist stellte aus demselben ein bis dahin unbekanntes Metall dar, dem er den Namen Kobalt gab. Lehmann schrieb im Jahre 1761 ein Werk über dasselbe, in das er alles dasjenige auf-



nahm, was man zu seiner Zeit von diesem Naturkörper wußte. Bergmann erweiterte und bestätigte die Entdeckungen von Brandt in mehreren Abhandlungen, welche er in dem Jahre 1780 bekannt machte. (Opusc. II. 444, 501 und IV. 371.) Seit dieser Zeit erhielten unsere Kenntnisse von diesem Metalle keine Erweiterung bis zu dem Jahre 1798, in welchem Herr Tassaert eine Abhandlung über dasselbe drucken ließ. (Ann. de Chim. XXVIII. 101.) Im Jahre 1800 machten die Mitglieder der Bergwerksschule zu Paris mehrere Verfahrensarten bekannt, um es im Zustande der Reinheit darzustellen, und die Eigenschaften desselben in diesem Zustande kennen zu lehren. Im Jahre 1802 (Ann. de Chim. XLII. 210.) bestimmte Lhenard das Verhältniß genauer, in welchem sich das Kobalt mit dem Sauerstoffe verbindet; und 1806 machte Proust seine Versuche über denselben Gegenstand bekannt. (Annales de Chimie LX. 260.) Herr Luyuti (Annales de Chimie LXXVIII. 133.) machte in seiner Abhandlung, die von der Darstellung des reinen Nickels handelt, mehrere schätzbare Bemerkungen, die sich ebenfalls auf die Behandlung der Kobalterze anwenden lassen. Die neueste Arbeit über dieses Metall verdanken wir Laugier (Ann. de Chim. et de Phys. T. IX. 267.), der ein genaueres und bequemeres Verfahren angegeben hat, das Kobalt aus seinen Erzen abzuscheiden, und besonders vom Nickel zu trennen. Dadurch gelang es ihm, selbst aus dem Nickel, den man für chemisch rein hielt, noch Kobalt abzuscheiden, und in dem Tunaberger Glanzkobalt, in dem man die Gegenwart des Nickels nicht ahndete, das Daseyn einer bedeutenden Menge Nickel darzuthun.

Man findet das Kobalt in der Natur mit Arsenik

verbunden 1) als weißen Speiskobalt. Von diesem unterscheidet man zwei Arten: gemeinen weißen Speiskobalt und strahligen weißen Speiskobalt. In letzterem von Daniel zu Schneeberg fand John: Kobalt 28,00; Arsenik 65,75; Eisen 5; Mangan 1,25. 2) als grauen Speiskobalt. In dem von Cornwall fand Klaproth: Kobalt 20; Arsenik 33; Eisen 24. Stromeyer in dem von Niechelsdorff in Hessen: Kobalt 20,3135; Arsenik 74,2174; Eisen 3,4257; Schwefel 0,886; Kupfer 0,1586. 3) als Glanzkobalt. Bestandtheile des Glanzkobalt von Lunaberg in Schweden nach Klaproth: Kobalt 44; Arsenik 55,5; Schwefel 0,5; nach Tassaert: Kobalt 36,7; Arsenik 49; Schwefel 6,5; Eisen 5,7. Laugier fand bedeutende Spuren von Nickel in demselben. In dem Glanzkobalt von Stutterud bei Modum in Norwegen fand Stromeyer: Kobalt 33,1012; Arsenik 43,4644; Schwefel 20,0844; Eisen 3,2324. Mit Sauerstoff verbunden oder als natürliches Dryd kommt das Kobalt vor, 4) im schwarzen Erdkobalt. Von diesem giebt es zwei Arten: zerreiblichen schwarzen Erdkobalt oder Kobaltnulm; festen schwarzen Erdkobalt. Den schwarzen Erdkobalt von Parias in der Gegend von Valencia haben die Herren Proust und Thalesker untersucht, und ihn als vollkommenes Dryd befunden. 5) im braunen Erdkobalt; 6) im gelben Erdkobalt. Mit Schwefel verbunden 7) als natürliches Schwefelkobalt. In dem von Nya Vastnäs oder St. Görans Grube bei Ruderhyttån fand Hisinger als Bestandtheile: Kobalt 43,2; Kupfer 14,4; Eisen 3,53; Schwefel 33,5. Mit Arseniksäure verbunden kommt das Kobalt 8) im rothen

Erzkobalt vor. Von diesem unterscheidet man zwei Arten: Kobaltbeslag und Kobaltblüthe. In der Riechelsdorfer Kobaltblüthe fand Bucholz: Arseniksäure 37; Kobaltoxyd 39; Wasser 22. Mit Schwefelsäure verbunden bietet die Natur das Kobalt g) im natürlichen Kobaltvitriol dar. In dem natürlichen Kobaltvitriol von Viebra fand Topp. Kobaltoxyd 38,71; Schwefelsäure 19,14; Wasser 42,15.

Die Darstellung des reinen Kobalt ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, und viele sehr ausgezeichnete Chemiker haben sich mit Lösung dieser Aufgabe beschäftigt. Das gelungenste Resultat scheint das Verfahren von Laugier zu geben.

Das Erz wird geröstet, um so viel als möglich das Arsenik zu entfernen.

Der Rückstand der Kalcination wird in Salpetersäure aufgelöst, und verdunstet, um das Arsenikoxyd abzuscheiden.

In die hinreichend saure Auflösung läßt man so lange Ströme von Schwefelwasserstoffgas treten, bis alle arseniksäure Verbindungen zersetzt, und das Kupfer, wosfern solches zugegen seyn sollte, gefällt wird.

Die Auflösung wird nachmals erwärmt, um das Uebermaß von Schwefelwasserstoff fortzutreiben, und man fällt hierauf alle Metalle durch kohlensaures Natrum.

Die kohlen-sauren Verbindungen werden, um das Eisen abzuscheiden, mit Klee-säure behandelt. Das Gemenge aus Klee-saurem Kobalt und Klee-saurem Nickel wird gepulvert, mit Ammonium (wozu man, da die Anwendung des concentrirten Ammoniums kostbar ist, Ammonium, das mit seinem anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt worden, anwenden kann) zusammengerieben, und das Ganze in

einen Kolben geschüttet. Durch Schütteln erfolgt in der Kälte die Auflösung mit Leichtigkeit; sie wird beschleunigt, wenn eine gelinde Wärme angewandt wird.

Je concentrirter das Ammonium ist, welches man anwendet, um so stärker violet ist die Auflösung gefärbt, je verdünnter das Ammonium ist, um so blauer ist die Auflösung.

Die Auflösung wird filtrirt und ruhig hingestellt. Nachdem sich in ihr noch ein Niederschlag gebildet hat, so scheidet sich aus der Flüssigkeit ferner kein Nickel mehr ab. Verdunstet man die dunkelbraunrothe Flüssigkeit langsam an der Luft, so krystallisirt das klee-saure Kobalt theils in Blättern, theils in Büscheln oder warzenförmig. Diese Zusammenhäufungen sind aus kleinen spießigen Krystallen von schön granatrother Farbe gebildet. Diese Farbe ist vorzüglich an denen Stellen bemerkbar, wo die Krystalle dichter zusammengehäuft sind. Werden diese Krystalle durch das Feuer zerlegt, so bleibt das Kobaltoxyd rein zurück, das sich durch Schmelzen mit Glaspulver, schwarzem Fluß und etwas Kohle durch anhaltendes Glühfeuer in einem hessischen Schmelztiegel in metallischen Zustand versetzen läßt.

1. Das metallische Kobalt hat eine weiße, etwas in's Graue übergehende Farbe, die, wenn es etwas anläuft, sich in's Rothe zieht. Es hat einen nur schwachen Glanz. Sein Gefüge ist nach dem Grade von Hitze, der zum Schmelzen desselben angewendet wurde, verschieden. Zuweilen ist dasselbe blätterig, zuweilen bestehet es aus feinen Fasern, die an einander hängen. Es hat weder einen bemerkbaren Geruch noch Geschmack.

2. Es hat keinen besonderen Grad von Härte. Sein specifisches Gewicht beträgt nach Lassaert 8,5384; nach Vampadius 8,7.

3. Es ist spröde und läßt sich leicht pülvern; nach Leonhardi läßt es sich jedoch, wenn es bis zum Rothglühen erhitzt wird, etwas hämmern.

4. Bei einer Temperatur von  $130^{\circ}$  Wedgwood kommt es in Fluß; allein bei keinem Feuersgrade, dem es bis jetzt ausgesetzt wurde, wird es verflüchtigt. Läßt man es langsam in einem Schmelztiegel erkalten, und neigt man diesen in dem Augenblicke, wenn die Oberfläche des Metalles erstarrt, so kann man es in regelmäßigen Prismen krystallförmig erhalten.

5. Es wird wie das Eisen vom Magnete gezogen. Tassart, der das Kobalt durch die sorgfältigsten Verfahrungsarten von Eisen gereinigt hatte, fand, daß es eben so vom Magnete wie Eisen gezogen wurde. Den Versuchen von Wenzel zufolge besitzt es auch Polarität, und eine aus demselben gefertigte Nadel besaß alle Eigenschaften einer Magnetenadel.

6. An der Luft erfährt es keine Veränderungen; auch wenn es unter Wasser aufbewahrt wird, wird es nicht verändert.

Wird es in einem offenen Gefäße einige Zeit im Rothglühen erhalten, so verbindet es sich mit Sauerstoff, und wird in ein Pulver verwandelt, das anfänglich eine blaue Farbe hat, die aber nach und nach immer dunkeler wird, bis sie zuletzt schwarz oder doch so dunkelblau wird, daß sie dem Auge schwarz erscheint. Ist die Hitze sehr heftig, so entzündet sich das Kobalt, und brennt mit rother Flamme.

Das Kobalt verbindet sich mit zwei Verhältnissen Sauerstoff. Das mindestoxydirte Kobalt hat eine blaue, das höchstoxydirte Kobalt eine schwarze Farbe.

a) Das mit dem Minimum von Sauerstoff verbun-



dene Kobalt wird erhalten, wenn man das Kobalt in Salpetersäure auflöst, und die Auflösung durch Kali fällt. Der Niederschlag hat eine blaue Farbe; wird er aber an der Luft getrocknet, so wird dieselbe nach und nach schwarz. Dieses schwarze Pulver wird eine halbe Stunde dem Grade von Hitze ausgesetzt, den die Stahlarbeiter das Firschröthe Glühen nennen. Durch diese Hitze wird der Sauerstoff ausgetrieben, mit dem sich das Dryd während des Trocknens verbunden hatte, und es erhält eine schön blaue Farbe. Dieses Dryd löst sich in Säuren ohne Aufbrausen auf. Die Auflösung desselben in Salzsäure hat, wenn sie concentrirt ist, eine grüne Farbe, bei der Verdünnung mit Wasser eine rothe Farbe. Seine Auflösung in Schwefelsäure und Salpetersäure ist stets roth.

Dieses Dryd ist von Proust und Rothoff untersucht worden. Nach ersterem sind 100 Theile Kobalt in demselben mit 19,8 Sauerstoff verbunden, oder 100 Theile Dryd enthalten:

Kobalt	83,639
Sauerstoff	<u>16,361</u>
	100,000

Nach Rothoff, dessen Analyse mit größerer Genauigkeit angestellt zu seyn scheint, sind in diesem Dryd 100 Theile Kobalt mit 27,3 Sauerstoff verbunden, oder 100 Theile Dryd enthalten:

Kobalt	78,55
Sauerstoff	<u>21,45</u>
	100,00

b) Wird das mindest oxydirte Kobalt, nachdem es frisch aus einer Auflösung in Säuren gefällt worden, durch Erwärmen an der freien Luft getrocknet, so wird seine Farbe

stichbraun, sie wird nach und nach immer dunkeler, bis sie zuletzt schwarz wird. In diesem Zustande ist das Kobalt mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden. In concentrirter Salzsäure löst es sich unter steter Entwicklung von gasförmiger Chlorine auf. Die Auflösung nimmt eine grüne Farbe an, als ob das Kobalt mit Eisen oder Nickel verunreinigt wäre; allein die grüne Farbe rührt nur von der gelben Farbe der Chlorine her, denn sie dauert nicht länger als die Entwicklung derselben stattfindet, und die rein blaue Farbe kommt wieder zum Vorschein, so wie alles Kobalt in den Zustand des ersten Dryds versetzt ist.

Nach Proust sind in diesem Dryd 100 Theile Kobalt mit 26 Sauerstoff verbunden, oder 100 Theile Dryd enthalten:

Kobalt	79,365
Sauerstoff	20,635
	<hr/>
	100,000

Nach Rothoff sind in diesem Dryd 100 Kobalt mit 40,95 Sauerstoff vereinigt; demnach enthalten 100 Theile desselben:

Kobalt	70,947
Sauerstoff	29,053
	<hr/>
	100,000

Bergelius nimmt noch ein drittes Dryd an, welches zwischen die beiden beschriebenen Dryde fällt. Es ist, nach ihm, die grüne Masse, welche gebildet wird, wenn das durch kauftisches Kali gefällte Kobalt der Wirkung der Luft ausgesetzt wird.

7. Durch Schmelzen läßt sich das Kobalt nicht mit dem Schwefel verbinden. Es läßt sich jedoch Schwefelkobalt dadurch darstellen, daß man das Metall mit Schwefel,

Schwefel, der vorher mit Kali verbunden worden, schmilzt. Es hat eine gelblich weiße Farbe, zeigt Spuren von Krystallisation, und läßt sich kaum durch Hitze zersetzen.

Nach Proust erhält man eine Verbindung des Kobalts mit Schwefel, wenn man das Dryd mit Schwefel erhitzt. Nach einer wiewohl nicht genauen Angabe von ihm sind die Bestandtheile des Schwefelkobalts:

Kobalt	100,00
Schwefel	39,86.

Des in der Natur vorkommenden Schwefelkobalts geschah bereits früher Erwähnung.

8. Erhitzt man das Kobalt bis zum Rothglühen, und wirft in diesem Zustande kleine Stückerhen Phosphor auf dasselbe, so wird dadurch Phosphorkobalt gebildet. Es enthält ungefähr  $\frac{1}{2}$  Phosphor. Diese Zusammensetzung ist weiß, spröde, und verliert, der Luft ausgesetzt, bald den metallischen Glanz. Der Phosphor wird durch Einwirkung der Hitze abgeschieden, und das Kobalt wird zu gleicher Zeit oxydirt. Diese Zusammensetzung ist ungleich schmelzbarer als das reine Kobalt.

9. Das Kobalt entzündet sich unter Mitwirkung einer gelinden Wärme in der gasförmigen Chlorine. Das Chlorinkobalt, welches dadurch gebildet wird, ist nicht näher untersucht worden.

10. Die Dryde des Kobalts ertheilen den Glasflüssen eine schön saphirblaue Farbe. Eine vorzügliche Anwendung, die man von denselben macht, ist die Vereitung von Smalte und Zaffer, welche auf den Blaufarbenwerken producirt werden. Letztere ist blos ein Gemenge aus geröstetem und gepochtem Kobalterz (welches, wenn es Wismuth enthält, durch Seigerung davon befreiet wird) und Sand, das mit

Wasser angefeuchtet in Tonnen als Handelswaare versendet, und von den Töpfern zur blauen Glasur der Töpferwaaren angewendet wird.

Die Smalte wird folgendermaßen bereitet. Man befreit die Kobalterze durch Rosten möglichst von dem ihnen beigemischten Arsenik, und schmilzt sie dann mit reiner Glassfritte, deren Menge von der Intensität der blauen Farbe, die man hervorbringen will, abhängt, in Glashäfen zusammen. Das fließende blaue Glas wird mit eisernen Löffeln ausgeschöpft, und in kaltes Wasser gegossen; nach dem Erkalten gepocht, gemahlen, geschlämmt, getrocknet, zwischen Brettern oder harten hölzernen, noch besser zwischen gut polirten, stählernen Walzen gerollt, vollkommen getrocknet, durch ein sehr feines Haarsieb gebeutelt und verpackt. Je feiner das Glas zermahlen wird, desto vollkommener ist die dadurch gebildete Smalte.

Das Gewicht eines Massentheilschen Kobalt bestimmt Bergelius gleich 738.

Man sehe bei diesem Abschnitt: J. G. Lehmann's *Cadmologia* oder Geschichte des Farbenkobalts. Königsberg 1761, 1766. F. Kapf Beiträge zur Geschichte des Kobalts, Kobalterzbaues und der Blaufarbenwerke. Breslau 1792. Gesneri *historia Cobolti* etc. Berolini. 1744. Bergmanni *Opusc.* Vol. III. p. 462; Vol. IV. p. 371. Tassaert, *Annales de Chimie* T. XXVIII. p. 101. Desgl. *Neues allg. Journal der Chemie* B. III. S. 555. Pelletier, *Ann. de Chimie* T. XIV. p. 154. The-nard a. a. O. T. XLII. p. 210. Proust, a. a. O. T. XL. p. 272. Desgl. *Journal für Chemie u. Physik* B. III. S. 410. Richter über die neueren Gegenstände der Che-

mie St. I. S. 33; St. VI. S. 209; St. X. S. 230.  
Bucholz Beitr. Heft I. S. 1 u. f. w.

## Vierzehnter Abschnitt.

### Von dem Cadmium.

Bei der Revision der Apotheken in Magdeburg fand der Medicinalrath Herr Dr. Koloff das in den dortigen Officinen befindliche Zinkoryd mit einer fremden Substanz verunreinigt, welche aus den Aufblösungen in Säuren durch Schwefelwasserstoff mit gelber Farbe niedergeschlagen ward, und daher den Verdacht erregte, daß sie Arsenik sey. Herr Administrator Herrmann auf der chemischen Fabrik zu Schönebeck bei Magdeburg, von welchem das Zinkoryd bezogen worden war, erklärte, daß die Zinkblumen aus Schlesien geliefert worden wären, und überzeugte sich durch mehrere Versuche, daß das Zinkoryd wirklich einen Stoff enthalte, der durch Schwefelwasserstoff mit einer gesättigten gelben Farbe niedergeschlagen werde, daß diese Substanz aber keinesweges Arsenik sey, sondern daß seine Versuche vielmehr die Vermuthung zu einem ganz neuen Metall gründeten.

Dadurch veranlaßt, beschäftigten sich Herr Geheimerrath Karsten (damals Oberhüttenrath zu Breslau) so wie die Herren Staberob und Bergemann, Apotheker zu Berlin, mit dieser Untersuchung, und bestätigten die Vermuthung von Herrmann, daß ein neuer bis dahin nicht



gekannter metallischer Stoff die bemerkten Erscheinungen veranlasse, vollkommen.

Herr Professor Stromeyer wurde bei seiner Untersuchung der Apotheken im Fürstenthume Hildesheim im Herbst 1817 auf dieselbe Bemerkung geleitet. Er fand statt des eigentlichen Zinkoxyds in mehreren Apotheken kohlensaures Zinkoxyd, das fast durchgängig aus der chemischen Fabrik zu Salzgitter bezogen worden. Dieses kohlen saure Zinkoxyd hatte eine blendend weiße Farbe, behielt aber nach dem Glühen eine gelbliche, in's Oranienfarbene spielende Farbe bei, obgleich sich in demselben kein bemerkbarer Eisens oder Bleigehalt entdecken ließ.

Der Grund, warum das kohlen saure Zinkoxyd statt des reinen verkauft wurde, war der, weil das weiße Zinkoxyd nach dem Glühen immer einen gelblichen Strich annahm, und man daher das daraus bereitete Zinkoxyd für eisenhaltig hielt, ungeachtet sich keine Spur von Eisen in dem daraus bereiteten kohlen sauren Zinkoxyd vorfand. Bei genauerer Untersuchung dieses Zinkpräparates überzeugte sich Herr Stromeyer ebenfalls, daß die gedachte Färbung von der Beimischung eines eigenthümlichen Metalloxyds herrühre.

Dasselbe kommt sowohl in den Zinkblumen als in dem regulinischen Zink vor. Beide sind aber auch mit etwas Blei und mit sehr wenigem Eisen und die Zinkblumen außerdem noch mit etwas Schwefelsäure verunreinigt.

Bei der Darstellung des neuen Metalles aus dem Zink oder dem Oxyde desselben müssen diejenigen Verfahrensarten vermieden werden, welche eine Verunreinigung durch Zink oder Blei besorgen lassen. Diese Besorgniß wird am vollkommensten dadurch beseitigt, daß man Schwefelsäure als

Auflösungsmittel anwendet, und die Auflösung vollkommen sättigt. Wird in die gesättigte, möglichst concentrirte Auflösung des Zinks oder der Zinkblumen ein Zinkstab gestellt, so überzieht sich derselbe bald mit einer grauen Rinde, welche das neue Metall im regulinischen Zustande ist, dem aber der metallische Glanz fehlt.

Man kann auch aus den Zinkauflösungen in überschüssiger Schwefelsäure, wodurch die Fällung des Zinks verhindert wird, durch Durchströmen von Schwefelwasserstoffgas das neue Metall fällen.

Der Niederschlag wird dann in concentrirter Salzsäure aufgelöst, und die erhaltene Auflösung, nachdem der etwas zu große Säureüberschuß durch Verdunsten entfernt worden ist, mittelst kohlenfauren Ammoniums gefällt. Man setzt ein kleines Uebermaß von dem Fällungsmittel zu, um die durch den Schwefelwasserstoff vielleicht mit niedergeschlagenen Antheile von Kupfer und Zink wieder aufzulösen. Die Verbindung des neuen Metalles mit Kohlenensäure wird hierauf durch Blähen zersezt, und mit Hilfe von Kienrußkohle wird das Dryd in irdenen oder gläsernen Retorten bei mäßiger Hitze reducirt.

Herr Professor Stromeyer, dem wir die ausführlichste Untersuchung über das neue Metall verdanken, hat ihm den Namen Cadmium gegeben, weil dasselbe von ihm zuerst in den Zinkoxyden gefunden wurde. Herr Geheimerath Karsten hat von der Eigenschaft desselben — mit dem Schwefelwasserstoff eine gelbgefärbte Verbindung zu geben, wodurch eigentlich die Entdeckung des Metalles veranlaßt wurde — Veranlassung genommen, ihm den Namen Melinum (von  $\mu\epsilon\lambda\lambda\iota\sigma\sigma\iota\varsigma$ , quittengelb) zu geben. Herr Staberoh hat den Namen Klapprothium für dasselbe



in Vorschlag gebracht. Die Mehrheit der Chemisten scheint jedoch sich für die Benennung Cadmium zu entscheiden.

Bis jetzt hat man das neue Metall in dem Zinkoryd, welches Ofenbruch, Zuttia genannt wird, in verschiedenen anderen Zinkoryden, so wie in dem metallischen Zink gefunden. In den von Herrn Stromeyer untersuchten Arten war jedoch die Menge des Cadmium nur gering, und mochte kaum mehr als  $\frac{1}{1000}$  bis  $\frac{1}{100}$  betragen. In dem aus den schlesischen Zinkerzen gewonnenen Zink macht das neue Metall oft bis 3 Procent aus.

Unter den Zinkerzen fand Herr Stromeyer das neue Metall bis jetzt nur in einigen Blenden, und auch nur in sehr geringer Menge; ausgenommen in einigen Abänderungen der strahligen Blende von Przibram in Böhmen, die wohl 2 bis 3 Procent enthalten mag.

1. Das Cadmium hat im geschmolzenen Zustande eine vollkommen silberweiße Farbe und einen ausgezeichnet schönen Metallglanz, der dem des Silbers kaum nachgiebt, so daß man es dem äußeren Ansehen nach mit vierzehnthiligem Silber vergleichen könnte. (Karsten, Staberoh.) Nach Stromeyer hat es eine hellweiße, etwas in's bläulich Graue spielende Farbe, welche der Farbe des Zinnes am nächsten kommt, so wie es auch im Glanze mit diesem übereinstimmt.

2. Es hat ein vollkommen dichtes Gefüge und einen hakigen Bruch. Es krystallisirt leicht in regelmäßigen Octaedern, und schießt auch leicht auf seiner Oberfläche in farrenkrautähnlichen Figuren an.

3. Das Cadmium ist nicht härter als reines Zinn, indem es mit dem Nagel noch Eindrücke annimmt, sich zwischen den Zähnen festschieben und mit dem Messer leicht schnitten und sägen läßt. Es färbt ziemlich stark ab.

4. Es ist sehr dehnbar, und läßt sich mit Leichtigkeit sowohl in der Kälte als Wärme zu den dünnsten Blättchen schlagen.

5. Im geflossenen Zustande wurde sein specifisches Gewicht bei einer Temperatur von  $61^{\circ}$  Fahr. und einem Barometerstande von 28 Zoll gleich 8,6040; gehämmert gleich 8,6944 gefunden.

6. Es ist leichtflüchtig. Es schmilzt ehe es glüheth, und kann durch Berührung mit einem an einer Weingeistlampe bis zum Rothglühen erhitzten Eisendrahte in Fluß gebracht werden.

7. Es ist sehr flüchtig und verwandelt sich schon bei einer Temperatur, welche die, bei welcher das Quecksilber sich verflüchtigt, nicht viel zu übersteigen scheint, in Dämpfe. Diese verbreiten keinen merklichen Geruch und verdichten sich eben so leicht, wie die des Quecksilbers, zu Tropfen, und zeigen beim Erstarren auf ihrer Oberfläche eine deutliche Anlage zur Krystallisation. In völlig verschlossenen Gefäßen läßt sich das Cadmium ohne Veränderungen seiner Eigenschaften sublimiren.

8. An der Luft ist dieses Metall eben so beständig, als das Zinn; wird es aber erhitzt, so verbrennt es sehr leicht, und verwandelt sich in ein gelbes Oxyd, das sich größtentheils in Gestalt eines bräunlich-gelb gefärbten Raues sublimirt, und an darüber gehaltene Körper als ein gelber Beschlag anlegt. Stellt man diesen Versuch auf der Kohle vor dem Löthrohre an, so bedeckt sich dieselbe ebenfalls mit einem bräunlich gelben Beschlage. Uebrigens verbreitet dieses Metall auch bei dem Verbrennen keinen sehr merklichen Geruch.

Nach Stromeyer verbindet sich das Cadmium mit

dem Sauerstoffe nur in einem einzigen Verhältnisse. Das dadurch gebildete Dryd hat eine grünlich gelbe Farbe, welche durch heftiges Glühen einen Stich in's Oranienfarbene annimmt, und bei länger fortgesetztem Glühen fast bräunlich wird.

Hundert Theile dieses Dryds enthalten nach Stro-  
meyer:

Cadmium	87,45
Sauerstoff	12,55
	<hr/>
	100,00

Nach John (Handwörterbuch B. IV. S. 513.) sind in dem Dryd 90 bis 91 Theile Cadmium mit 10 oder 9 Theilen Sauerstoff verbunden.

Da das oranienfarbene und bräunliche Dryd eben so gut wie das grünelbe von den Säuren ohne Gasentbindung aufgenommen wird, und mit ihnen Auflösungen bildet, die von denen des grünlich gelben Dryds nicht verschieden sind, so scheinen diese Farbenänderungen blos vom Aggregatzustande abhängig zu seyn, und nicht in einer Verschiedenheit der Drydation ihren Grund zu haben. Uebrigens ist dieses Dryd völlig feuerbeständig, und kann auch bei'm heftigsten Weißglühen in einem mit einem Deckel versehenen Platinlöffel vor der Marcet'schen Lampe nicht in Fluß gebracht werden. Durch Glühen mit Kohle oder kohleartigen Stoffen wird es ungemein leicht reducirt, und die Reduktion findet schon bei'm anfangenden Rothglühen statt.

Mit dem Borax scheint das Dryd keine Verbindung einzugehen, indem es auf der Kohle vor dem Pöthrohre mit Borax behandelt dem Boraxkügelchen keine Färbung erteilt.

Nach Staberoh verbindet sich das Cadmium in drei

verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoffe, und stellt entweder ein graues oder gelbes oder braunes Dryd dar. Das gelbe Dryd wird besonders bei der Glühung des Metalles an der atmosphärischen Luft gebildet, wobei es sich während der Verflüchtigung in ersteres umwandelt, und als ein gelber Dampf bemerkbar wird, der sich an kältere Gegenstände als ein leicht rauchgelber Anflug anlegt. Dieser Dampf hat zwar einen eigenthümlichen, allein keinen Knoblauchartigen Geruch.

Dem Zink steht das Cadmium in Hinsicht der Verwandtschaft zum Sauerstoffe nach, daher es, wie bereits bemerkt wurde, durch ersteres aus seinen Auflösungen in Säuren gefällt wird.

Das Cadmiumoxyd ist in Wasser unauflöslich. Werden cadmiumhaltige Zinkblumen mit reinem Wasser gekocht, so läßt sich aus dem filtrirten Wasser zwar keine bedeutende Menge Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoff niederschlagen, allein die Auflösung ist durch einen Antheil Schwefelsäure, welcher die Zinkblumen zu begleiten pflegt, vermittelt worden.

9. Der Wasserstoff scheint das Cadmium aufzulösen; wahrscheinlich wird dadurch die Eigenschaft, starkes Husten und Niesen zu erregen, welche das bei der Auflösung des Metalles in verdünnter Schwefel- und Salzsäure sich entwickelnde Gas bewirkt, hervorgebracht.

10. Mit dem Schwefel verbindet sich das Cadmium nur in einem Verhältnisse, und das Schwefel Cadmium ist genau so zusammengesetzt, daß beide Bestandtheile mit Sauerstoff gesättigt eine neutrale schwefelsaure Verbindung darstellen.

Hundert Theile Cadmium vereinigen sich nämlich mit 28,1725 Schwefel.

Es enthalten demnach hundert Theile Schwefel: Cadmium:

Cadmium	78,02
Schwefel	21,98
	<hr/>
	100,00

Das Schwefel-Cadmium hat eine zitronengelbe, in's Orange fallende Farbe, giebt zerrieben ein schön orangengelbes Pulver; nimmt bei'm Glühen zuerst eine bräunliche, hierauf eine karmoistirothe Farbe an, die es aber nachmals bei dem Erkalten wieder verliert, und ist in hohem Grade feuerbeständig, so daß es die Weißglühhitze verträgt, ohne sich zu verflüchtigen, oder zersetzt zu werden; es kommt auch erst bei anfangendem Weißglühen in Fluß, wobei es in glimmerartigen, durchsichtigen Blättchen von schön zitronengelber Farbe krystallisirt. In rauchender Salzsäure löst es sich schon in der Kälte mit Leichtigkeit unter heftiger Entbindung von Schwefelwasserstoffgas auf, ohne daß sich dabei Schwefel in Substanz abscheidet. Dagegen wird es von der verdünnten Salzsäure, selbst unter Mitwirkung der Wärme, nur schwer angegriffen.

Diese Schwefelverbindung läßt sich durch Zusammenschmelzen des Cadmiums mit Schwefel nur mit Mühe erhalten; viel leichter läßt sie sich durch Glühen eines Gemenges von Cadmiumoxyd und Schwefel oder durch Fällung eines Cadmiumsalzes vermittelst Schwefelwasserstoff darstellen.

11. Mit dem Phosphor verbindet sich das Cadmium ebenfalls. Das Phosphor-Cadmium hat eine graue, schwach metallisch glänzende Farbe, ist sehr spröde, ausnehmend strengflüssig, verbrennt auf glühenden Kohlen mit sehr lebhafter Phosphorflamme, indem es sich in phosphorsaures Cadmium umändert, und wird von der Salzsäure

saure unter Entbindung von Phosphorwasserstoffgas aufgelöst.

12. Mit der Jodine verbindet sich das Cadmium sowohl auf nassem als trockenem Wege zu einer in schönen großen, sechsseitigen Tafeln krystallisirenden Verbindung. Diese Krystalle haben eine weiße Farbe, sind durchsichtig, an der Luft beständig, und besitzen einen in Metallglanz übergehenden Perlmutterglanz. Sie schmelzen ungewöhnlich leicht, und nehmen beim Erkalten sogleich ihre vorige krystallinische Gestalt wieder an. Werden sie stärker erhitzt, so werden sie zersetzt, und es entweicht Jodine. In Wasser und Alkohol lösen sie sich leicht auf, und können aus diesen Auflösungen durch Verdunsten wieder in fester krystallinischer Gestalt erhalten werden. Aus der wässrigen Auflösung des Jodine-Cadmiums wird das Cadmium durch die kohlensauren Alkalien als kohlensaures Salz gefällt, und Schwefelwasserstoff schlägt es daraus als Schwefel-Cadmium nieder, jedoch erfolgt dieser Niederschlag nur nach und nach.

Hundert Theile Cadmium verbinden sich mit 227,4287 Theilen Jodine; mithin enthalten 100 Theile Jodine-Cadmium:

Cadmium	30,541
Jodine	69,459
	<hr/>
	100,000

13. Die kauftischen feuerbeständigen Alkalien lösen das metallische Cadmium nicht, das oxydirte in nur geringer Menge auf. Auch das kauftische Ammonium äußert auf das metallische Cadmium keine auflösende Kraft. Das oxydirte Cadmium wird hingegen vollständig aufgelöst. Beim Zutritt der Luft schlägt sich die Verbindung des Cadmiumoxyds mit Ammonium nieder, und kann nur durch

Säuren zerlegt werden, wie dieß auch bei der Auflösung des Zinkoxyds in Ammonium der Fall ist. Das kohlenfaure Ammonium löst vom Cadmiumoxyd nichts auf, sondern die sauren Auflösungen werden durch das kohlenfaure Ammonium vollständig zerlegt.

14. Das Oxyd dieses Metalles verhält sich gegen die Säuren ganz wie eine salzfähige Basis. Die Salze, welche es bildet, sind fast alle weißgefärbt. Von ihnen wird in der Folge geredet werden.

Die Niederschläge, welche die äßenden, feuerbeständigen Alkalien in den Auflösungen des Cadmium in Säuren hervorzubringen, sind Hydrate des Cadmiumoxyds.

Verzelius bestimmt das Gewicht eines Massentheils reinen Cadmium gleich 1393,54.

Man sehe: Journal für Chemie und Physik B. XXI. S. 297 ff.; B. XXII. S. 362 ff. Archiv für Bergbau und Hüttenwesen von Dr. E. J. B. Karsten B. I. H. I. S. 209 ff. Berlinische Nachrichten von Staats und gelehrten Sachen 1818 Nr. 62 und 70; Königliche privilegirte Berlinische Zeitung 1818 Nr. 60 und 61.

## Funfzehnter Abschnitt.

### Von dem Zink.

Schon in früheren Zeiten kannte man ein Zinkerz, das man Cadmia (dasselbe Erz, welches jetzt Galmei genannt wird) nannte, aus dem man durch Zusammenschmelzen mit





Kupfer Messing verfertigte; auch kannte man die Eigenschaft desselben, daß, wenn es verbrannt wurde, eine weiße schwammige Masse sich verflüchtigte, deren man sich als Heilmittel bediente. (Plinii hist. nat. Lib. XXXIV. c. 2. et 10.) Im metallischen Zustande lernte man dieses Metall erst später kennen. Ob das Metall, welches Albertus Magnus *Marcasita aurea* nennt, reines Zink gewesen sey, ist sehr problematisch, indem diese Benennung auf eine gelbe Farbe des Metalles hindeuten würde, welche ihm doch nicht eigen ist. Das Wort Zink kommt zuerst in den Schriften von Theophrastus Paracelsus (der im Jahre 1541 starb) vor. Er hatte übrigens noch sehr unrichtige Vorstellungen von demselben, indem er sagt: es sey ein Metall und doch kein Metall, und bestehe größtentheils aus der Asche des Kupfers. In China und Indien scheint man seit den frühesten Zeiten dieses Metall gekannt zu haben, indem von dem Metallgemische, welches unter dem Namen *Zutanego* zu uns gebracht wird, das Zink einen Hauptbestandtheil ausmacht.

Das Zink ist bis jetzt noch nicht gediegen angetroffen worden. Wenn auch Cronstedt Gediegen Zink von Schneeberg; Pilkington vom Rammelsberge so wie von Limburg und Napos anführen; so sind diese Angaben dennoch zweifelhaft. Mit Schwefel verbunden kommt es in der Blende vor. Von dieser unterscheidet man drei Arten: gelbe, braune und schwarze Blende. Die braune zerfällt wieder in drei Unterarten: die blätterige, strahlige und faserige. In der gelben Blende von Scharfenberg giebt Bergmann folgenden Verhältniß der Bestandtheile an: Zink 64; Schwefel 20; Eisen 5; Kieselerde 1; Flußsäure 4; Wasser 6. In

einer sehr reinen gelben Blende aus Cornwall fand Thomson: Zink 67,19; Schwefel 32,81. In der braunen Blende von Sahlberg fand Bergmann Zink 44; Schwefel 17; Eisen 5; Thonerde 5; Kieselerde 24; Wasser 5. Thomson giebt das Verhältniß der Bestandtheile in einem Exemplar aus Cornwall folgendermaßen an: Zink 59,09; Schwefel 28,86; Eisen 12,05. Den Gehalt einer Freiburger schwarzen Blende bestimmt Lampadius folgendermaßen: Zink 53; Schwefel 26; Eisen 12; Arsenik 5; Wasser 4. Bergmann hat zwei Arten der schwarzen Blende untersucht. In der von Dowllo fand er: Zink 52; Schwefel 26; Eisen 8; Kupfer 4; Kieselerde 6; Wasser 4; in der von Dannemora ergaben sich als Bestandtheile: Zink 45; Schwefel 29; Eisen 9; Arsenik 1; Blei 6; Kieselerde 4; Wasser 6. Stromeyer fand in einigen Arten von Blende, wie bereits bemerkt wurde, Cadmium.

Mit Sauerstoff verbunden und Spuren von Mangan und Eisenoryd enthaltend kommt das Zink in der Grafschaft Sussex, Neu-Jersey vor. Als Bestandtheile desselben fand Dr. Bruce: Zink 76; Sauerstoff 16; Mangan und Eisenoryd 8.

Mit einem Gehalt von Kieselerde findet man das Zinkoryd in dem Zinkglaserz, von dem man nach dem Bruche drei Abänderungen, eine faserige, strahlige und blätterige, unterscheiden kann. Smithson fand in der blätterigen Abänderung von Nagbania aus Ungarn: Zinkoryd 683; Kieselerde 25; Wasser 4,4. In der faserigen Abänderung von Banlockhead fand Klaproth: Zinkoryd 66; Kieselerde 33. In der strahligen Abänderung von Freyburg fand Pelletier: Zinkoryd 38; Kieselerde 50; Wasser

12. In dem Zinkglaserz von Raibel fand John: Zinkoryd 69,25; Kieselerde 30,75. In einem Exemplar aus England fand derselbe: Zinkoryd 75, Kieselerde 25.

Mit Kohlensäure verbunden kommt das Zinkoryd im Galmei vor, den man der Struktur nach in drei Arten eintheilen kann: in gemeinen Galmei; in Galmeiblüthe oder Zinkblüthe; in späthigen oder strahllicht blätterigen Galmei. Im gemeinen Galmei von Tarnowitz fand John: Zinkoryd 60,17; Kohlensäure 29,25; Wasser 1,08; Spuren von Cadmium; Gemengtheile aus Kieselerde, Kalkerde; Eisenoryd und Zinkoryd 9,5. In dem von Rudy Pieker fand derselbe: Zinkoryd 53,5; Kohlensäure 25; Wasser 2,5; Gemengtheil aus Kieselerde, Kalkerde, Eisenoryd und Zinkoryd. In dem von Beuthen fand derselbe: Zinkoryd 35; Kohlensäure 24,37; Wasser 10,63; Cadmium eine Spur, Gemengtheil aus Kieselerde, Kalkerde, Eisenoryd und Zinkoryd.

In der Galmeiblüthe von Bleiberg fand Smithson: Zinkoryd 71,4; Kohlensäure 13,5; Wasser 15,1. In der von Raibel in Kärntzen fand John: Zinkoryd 72; Kohlensäure 17; Cadmium eine Spur, Wasser 11.

In dem späthigen oder strahligen Galmei von Mendig Hills fand Smithson: Zinkoryd 64,8; Kohlensäure 35,2. In dem von Derbyshire fand derselbe: Zinkoryd 65,2; Kohlensäure 34,3. In dem von Nertschinsk fand John: Zinkoryd 66,98; Kohlensäure 33 u. s. w.

Mit Schwefelsäure verbunden kommt das Zink im natürlichen Zinkvitriol vor. Hausmann theilt denselben ein in verwitterten und frischen Zinkvi-

triol. Von letzterem unterscheidet er wieder nachfolgende Arten: körnigen, strahlichten, faserigen und nadel förmigen Zinkvitriol. Im faserichten Zinkvitriol fand Schaub: Zinkoxyd 21,739; Schwefelsäure und Wasser 71,739; Manganoxydul 6,522; im strahlichten fand Hausmann: Zinkoxyd 25,666; Schwefelsäure 21; Wasser 46,5; Kupferoxyd 1; Eisenoxyd 0,166; Kiesel-erde 0,666; Manganoxydul 4,332. Die Bestandtheile des nadel förmigen Zinkvitriols sind nach Klaproth: Zinkoxyd 27,5; Schwefelsäure 22; Wasser 50; Manganoxydul 0,5.

Wegen Flüchtigkeit des Zinkes kann die Reduktion aus seinen Erzen nur in verschlossenen Destillirgefäßen mit Ableitungsröhren für die sich entwickelnden Zinkdämpfe vorgenommen werden. Die Gefäße müssen, wenn eine vollständige Reduktion erfolgen soll, bis zum Weißglühen erhitzt werden.

In Schlessen geschieht die Gewinnung aus thönernen, muffelartigen Gefäßen, welche von allen Seiten geschlossen, an der vorderen Seite aber, mit welcher die Muffel aus der Ofenwand hervorragt, offen sind. Bei'm Anfange der Arbeit wird diese Oeffnung mit einer genau passenden Thonplatte, in der sich zwei Löcher befinden, verschlossen. Das obere dient zur Aufnahme einer thönernen kegelförmigen Borlage, die mit einem Halse versehen ist. Dem Halse gegenüber hat das kegelartige Thongefäß eine Oeffnung, durch welche und durch den Hals das verkleinerte, geröstete Erz in die Muffel gebracht wird, sie wird aber bei dem Betriebe geschlossen. Die zweite, ganz unten in der Borlageplatte befindliche Oeffnung ist immer geschlossen, und wird nur nach einigen wiederholten Destillationen geöffnet, um die

die Rückstände aus den Muffeln zu nehmen, und diese inwendig zu reinigen. Das kegelartige Gefäß ist oben ganz geschlossen, unten aber offen, um die Zinkdämpfe durchzulassen, welche tropfenweise aus dieser Oeffnung niederfallen. Während der Arbeit wird der Kegel und der Hals derselben mit einigen großen Stücken Holzkohle angefüllt, die das Verbrennen der ausgebrachten Zinkdämpfe verhindern sollen. Um das Erstarren derselben in den Vorlagen und das Zuwachsen derselben zu verhindern, müssen sie von außen erhitzt werden.

Das ausgebrachte Zink ist mit vielem Oxyd verunreinigt; er wird daher in eisernen oder thönernen Kesseln bei nur sehr geringer Rothglühhitze wieder umgeschmolzen. Das im Kessel flüssig gewordene Zink wird mit einem Schaumlöffel abgeschäumt, und dann mit eisernen Kellen in eiserne Formen zu Stäben oder Platten ausgegossen.

Auf dem Unterhärze, wo sehr zinkreiche Erze in Schächten verschmolzen werden, sucht man einen Theil des Zinkes aus den gerösteten Erzen durch den sogenannten Zinkstuhl zu gewinnen. Beim Zumachen des Ofens wird nämlich eine Schieferplatte (Zinkstuhl) durch die Vorwand des Ofens in den Schacht und mit einem kleinen Abfall nach vorne, zehn bis zwölf Zoll lang in den Schacht hineinragend, so hineingesteckt, daß der Wind aus der gegenüberstehenden Form die Platte nicht bestreicht. Auf der Platte befindet sich Kohlenlöcher, welche nach einigen Tagen in dem Schacht mit einer Kruste überzogen wird, durch welche die metallischen Zinkdämpfe sich durchziehen, und in die lockere Kohlenlöcher begeben, worin sie sich ansammeln und durch eine über dem Zinkstuhl an der Vorwand angebrachte Stichöffnung im tropfbarflüssigen Zustande abgelassen werden. Der große

gere Theil des Zink oxydirt sich, setzt sich in dem Schachte an, und wird von Zeit zu Zeit losgebrochen.

Das so gewonnene Metall ist jedoch nie völlig rein, sondern muß für chemische Arbeiten besonders gereinigt werden. Die preussische Pharmakopoe schlägt für diesen Zweck vor, das Zink in einem Schmelztiegel bei mäßigem Feuer zu schmelzen, es wohl mit einem eisernen Stabe umzurühren, und auf das in Fluß stehende Zink Stückchen Schwefel zu werfen. Es werden sich, wenn das Zink unrein ist, Schlacken bilden, die hinweggenommen werden müssen. Man wirft neuen Schwefel darauf, und fährt damit so lange fort, bis der Schwefel, ohne Schlacken zu erzeugen, verbrennt.

Dieses Verfahren giebt jedoch kein chemisch reines Zink. Sicherer wird man diesen Zweck erreichen, wenn man das Zink in verdünnter Schwefelsäure auflöst, die möglichst neutrale Auflösung mit mehr Wasser verdünnt, und sie unter beständigem Umrühren mit Kalilauge versetzt, bis sie stark getrübt wird. Dann läßt man so lange gasförmige Chlorine hindurchströmen, bis das Eisen sich völlig ausgeschieden hat, und eine Probe durch Kali rein weiß gefällt wird. Wurde anfänglich zu wenig Kali zugesetzt, so muß, wenn die Chlorine hinreichend gewirkt hat, auf's neue ein kleiner Antheil Kaliauflösung hinzugesetzt werden, bis der Niederschlag weiß wird. Die Flüssigkeit wird filtrirt, durch Schwefelwasserstoffgas das vorhandene Cadmium ausgeschieden, hierauf durch kohlensaures Alkali zersetzt, und der wohl ausgewaschene Niederschlag mit  $\frac{1}{4}$  Kohlenpulver reductirt.

Das Zink hat eine bläulich weiße Farbe. Sein Gefüge ist strahllich blätterig, von starkem Metallglanz.

Wird dieses Metall einige Zeit zwischen den Fingern gerieben, so nehmen diese davon einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack an.

2. Es ist hart; ungeachtet es sich ritzen läßt, so läßt es sich doch mit dem Messer nicht schneiden. Dieses Metall macht gleichsam die Grenze zwischen den spröden und geschmeidigen Metallen. Zwar kann es in Hinsicht der Geschmeidigkeit nicht mit dem Kupfer, Zinn, Blei verglichen werden; es ist aber auf der anderen Seite nicht so spröde wie Antimonium und Arsenik. Wird es gehämmert, so springt es nicht in Stücke, sondern giebt nach, und wird etwas flacher. Wird der Druck vorsichtig und gleichförmig angewandt, so läßt es sich zu ziemlich dünnen Platten ausdehnen, die biegsam und elastisch sind, allein nicht gefalzt werden können, ohne zu zerbrechen. Diese Eigenschaft des Zinkes lehrte Herr Sage (Journal des Mines An. V. p. 595.) zuerst kennen.

Bei einer erhöhten Temperatur nimmt die Geschmeidigkeit und Streckbarkeit des Zinkes ungemein ab, so daß man es zu dünnen Blättern ausdehnen und zu Draht ziehen kann. Die Temperatur, bei welcher es diese Eigenschaft besitzt, fällt zwischen  $210^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  Fahr. Erhält man es bei dieser Temperatur, so läßt es sich ohne Schwierigkeit zu sehr dünnen Blättern ausdehnen. Wird es angelassen, so behält es seine Geschmeidigkeit und läßt sich leicht biegen. Bei einer höheren Temperatur (bei  $400^{\circ}$  Fahr.) wird es so spröde, daß es sich in einem Mörser zu Pulver stoßen läßt.

3. Es kann zu Draht gezogen werden. Herr Professor Smelin zu Heidelberg zog es zu seinem Drahte aus, der nach ungefährer Schätzung nicht mehr als  $\frac{1}{16}$  Zoll

im Durchmesser hatte. Dieses Ausziehen des Zinkes zu so feinem Drahte wurde bewirkt, ohne den Draht zu erwärmen oder anzulassen.

Nach Muschenbroek vermag ein Zinkstab von einem Zoll im Durchmesser ungefähr ein Gewicht von 2600 Pfund zu tragen, ohne zu zerreißen.

4. Wird Zink bis ungefähr auf  $680^{\circ}$  erhitzt, so schmilzt es; wird die Hitze verstärkt, so verdunstet es und läßt sich in verschlossenen Gefäßen überdestilliren. Bei'm langsamen Erkalten krystallisirt es in kleinen Bündeln, die aus vierseitigen Prismen, welche nach allen Richtungen laufen, gebildet sind. Werden sie noch heiß der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so nehmen sie eine schillernde blaue Farbe an. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Zinkes varirt von 6,861 bis 7,1; das des gehämmerten wurde gleich 7,1908 gefunden.

5. Der Luft ausgesetzt verliert es bald seinen metallischen Glanz, erfährt aber sonst keine Veränderungen. Unter Wasser wird seine Oberfläche bald schwarz, das Wasser wird langsam zersezt, es entweicht Wasserstoffgas, und der Sauerstoff des zersezten Wassers verbindet sich mit dem Metalle. Wird die Hitze verstärkt, so erfolgt die Zersezung des Wassers ungleich rascher, und läßt man Wasserdunst über glühendes Zink gehen, so wird das Wasser mit großer Schnelligkeit zerlegt.

Erhält man Zink einige Zeit lang geschmolzen unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft, so bedeckt sich die Oberfläche desselben in Folge der Verbindung mit dem atmosphärischen Sauerstoffe mit einem grauen Häutchen. Wird dieses Häutchen hinweggenommen, so tritt bald ein anderes an seine Stelle, und so fort, so daß auf diesem Wege die ganze



Menge des Zinks oxydirt werden kann. Werden diese Häutchen unter fleißigem Umrühren in einem offenen Gefäße erhitzt, so verwandeln sie sich bald in ein graues Pulver, das zuweilen einen Stich in's Gelbe hat. Dieses Pulver wurde sonst graues Zinkoryd genannt.

Wird Zink in einem offenen Gefäße bis zum starken Rothglühen erhitzt, so entzündet es sich, brennt mit glänzend weißer Flamme, und stößt zu gleicher Zeit eine große Menge leichter, weißer Flocken aus. Diese sind nichts anderes als Zinkoryd. Dieses Oryd war den Alten wohl bekannt. Dioscorides beschreibt die Art es zu bereiten. In Oefen, in welchen zinkische Erze geschmolzen werden, setzt sich dieses Oryd mit mehr oder weniger metallischem Zink vermischt an, davon wird dasselbe stärker oder schwächer grau gefärbt. Die gröbereren, in's Graue fallenden, zusammengestarterten Klumpen heißen eigentlich *Lutia*, die weißeren, lockerern aber *Pompholyx*, welches Nichts, graues Nichts; alle zusammen *Ofenbruch*.

Diese scheinbare Verflüchtigung des Oryds rührt von der Flüchtigkeit des Metalles und dem Luftstrome her; an und für sich ist es nicht flüchtig. Es bleibt bei einem sehr hohen Feuersgrade im Schmelztiegel feuerbeständig zurück. Wird es einer starken Hitze ausgesetzt, so schmilzt es zu einem Glase von schön gelber Farbe.

Man nahm sonst zwei verschiedene Oxydationsstufen bei dem Zink an, und betrachtete das graue Oryd als das mindestoxydirte, das weiße Oryd hingegen als das höchstoxydirte Zink. Sorgfältige Versuche haben jedoch dargethan, daß es nur ein einziges Zinkoryd, die sogenannten *Zinkblumen*, gebe. (Man sehe: Vogel im Journal für Chemie und Physik B. XI. S. 415 ff.)

Das Verhältniß der Bestandtheile in denselben fanden:

	Metall.	Sauerstoff.	Metall.	Sauerstoff.
Proust	80	20	100	25
Element u. Des formes	82	18	100	22
Bauquelin	79	21		
Gay Lüssac	80,39	19,16	100	24,4
Berzelius	80,39	19,16	100	24,4
Thomson	80,54	19,46	100	24,16
John	79	21	100	26,59

Das Zinkoxyd ist ohne Geschmack, erscheint im Zustande eines weißen Pulvers, ist leicht und in Wasser unauflöslich. Es wird als weißes Pigment gebraucht, und ist in dieser Hinsicht den anderen metallischen Pigmenten vorzuziehen.

Dieses bei dem Verschmelzen der Zinkerze erhaltene Oxyd ist jedoch keinesweges chemisch rein, sondern kann nach Beschaffenheit der Zinkerze mit etwas Schwefelsäure, Blei, Eisen u. s. w. verunreinigt seyn. Enthielten die Zinkerze Cadmium, so wird auch dieses als Bestandtheil in das Oxyd eingehen. Ferner ziehen die Zinkblumen, den Erfahrungen von Vogel zufolge, ziemlich schnell Kohlensäure aus der Luft an. Die meisten in den Officinen vorräthigen Zinkblumen enthalten immer mehr oder weniger Kohlensäure. Die preussische Pharmacopoe giebt zur Bereitung des Zinkoxyds folgende Vorschrift: Neun Theile getrocknetes schwefelsaures Zink werden mit einem Theile Salpeter gemengt, und in einem Schmelzriegel bis zum Glühen erhitzt, hierauf in dem zehnfachen Gewichte kochendem Wasser aufgelöst und die Auflösung durch eine hinreichende Menge im Wasser aufgelöstes kohlensaures Natrum gefällt; der wohl ausgewaschene

weiße Niederschlag wird in einem bedeckten Schmelztiegel eine Viertelfunde lang ausgeglühet, und in einem verschlossenen Gefäße aufbewahret. Ein völlig reines Zinkoryd wird durch Auflösen von einem Zink in verdünnter Schwefelsäure oder einer anderen Säure und durch Fällen vermittelst Kalk erhalten. Dieses muß in verschlossenen Gefäßen gegen den Zutritt der Luft gesichert aufbewahrt werden.

Die Reduktion des Zinkoryds ist wegen der nahen Verwandtschaft zwischen dem Metalle und dem Sauerstoffe und dem Bestreben, welches das Zink äußert, nach der Reduktion sich wieder mit Sauerstoff zu verbinden, mit Schwierigkeiten verknüpft. Man muß es mit Kohle gemengt in Gefäßen, die es gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft schützen, einem starken Feuergrade aussetzen.

6. Das Zink scheint sich in einer geringen Menge im Wasserstoffgas auflösen zu können. Wird Wasser durch Zink unter Mitwirkung einer Säure zersetzt, so brennt das dadurch gebildete Wasserstoffgas mit blauer Flamme, welches man dem Daseyn von Zink zugeschrieben hat. Einige behaupten sogar, daß sich bei dem Verbrennen des auf die angegebene Art bereiteten Wasserstoffgas Zink im Zustande des Dryds abscheide: diese Behauptung ist jedoch noch nicht erwiesen.

7. Ob eine Verbindung des Zinkes mit Kohle statt finde, ist immer noch zweifelhaft. Man hatte die Bemerkung gemacht, daß Wasserstoffgas, welches durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink erzeugt worden, bei'm Verbrennen die Bildung eines Antheiles Kohlenensäure veranlasse. Hieraus folgerte man, daß dem Gas ursprünglich ein Antheil Kohlenwasserstoffgas beigemengt sey, welches durch einen im Zink enthaltenen Antheil Kohle erzeugt werde.

Bei der Auflösung des Zinks in Schwefelsäure, Salzsäure oder concentrirter Essigsäure scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, das in der Flüssigkeit herumschwimmt, und sich nach und nach zu Boden senkt. Wird das Zinkmetall mit kochender Salpetersäure behandelt, so entsteht nur ein gelbrothes Pulver.

Wurde das Zink vorher sublimirt, so wird durch Einwirkung der Säuren das schwarze Pulver nicht abgeschieden. Dieses schwarze Pulver wurde von Fourcroy, Baumeslin und Seguin für Graphit erklärt (Annales de Chim. VIII. 230.), und seiner Gegenwart schrieben sie die Bildung des Kohlenwasserstoffgas unter den vorher erwähnten Umständen zu. Prout erklärte dieses schwarze Pulver für eine Verbindung von Arsenik, Kupfer und Blei (a. a. O. B. XXXV, S. 51.). Thomson bemerkte, daß wenn dieser Körper abgesondert und getrocknet wurde, er eine olivengrüne Farbe annahm. Die Analyse gab als Bestandtheile desselben Blei und Kupfer an. Nach Vogel (Schweigers Journal B. XI. S. 408.) ist dieses schwarze Pulver aus Kohle, Eisen und schwefelsaurem Blei gebildet.

Herr Karsten bemerkt (Magazin für Bergbau und Hüttenwesen B. I. H. I. S. 219.), daß er im schlesischen Zink niemals Kohle, am wenigsten eine Verbindung des Zinks mit Kohle zu einem dem Graphit analogen Körper gefunden habe. Das schlesische Zink löst sich in Salpetersäure ganz vollkommen und ohne Spur eines Rückstandes auf. Bei der Auflösung in Schwefelsäure zeigt sich ein schmutzig grauer Rückstand, der sich aber unter Mitwirkung der Hitze vollkommen auflöst, und reines schwefelsaures Blei ist.

H. Herr Edmund Davy bewirkte eine Verbindung des Zinks mit Schwefel dadurch, daß er Schwefel im

Zustande von Dämpfen über schmelzendes Zink gehen ließ. Das künstlich bereitete Schwefelzink hatte eine gelbe Farbe, und ähnelte im Aeußeren der Blende.

Auch wenn man eine Verbindung von Schwefelwasserstoff und einem Alkali in eine Auflösung von Zink tröpfelt, wird ein Niederschlag gebildet, der eine Verbindung des Zinks mit Schwefel ist. Derselbe ist anfänglich weiß, seine Farbe wird aber durch das Trocknen dunkler. In der Natur kommt, wie bereits bemerkt wurde, die Verbindung des Zinks mit Schwefel in der Blende vor.

9. Wirft man auf schmelzendes Zink kleine Stückchen Phosphor, so erfolgt eine Verbindung des Zinks mit Phosphor. Pelletier, dem wir diesen Versuch verdanken, setzte etwas Harz zu, um die Oxydation des Zinkes zu verhindern.

Das Phosphorzink hat eine weiße Farbe, metallischen Glanz, ähneln aber mehr dem Blei als dem Zink. Es ist etwas streckbar. Bei'm Hämmern oder Feilen stößt es den Geruch nach Phosphor aus. Einem starken Feuer gerade ausgesetzt, brennt es wie Zink.

Auch mit dem Zinkoxyd verbindet sich der Phosphor. Marggraf erhielt diese Zusammensetzung bei seinen Versuchen mit dem Phosphor. Destillirt man zwölf Theile Zinkoxyd, zwölf Theile Phosphorglas und zwei Theile Kohlenpulver aus einer irdenen Retorte, und wendet man eine starke Hitze an, so sublimirt sich eine metallisch glänzende Substanz von silberweißer Farbe, die, wenn sie zerbrochen wird, ein glasiges Ansehn hat. Diese ist nach Pelletier eine Verbindung des Zinkoxyds mit Phosphor. Wird sie vor dem Löthrohre erhitzt, so verbrennt der Phosphor, und es bleibt ein Glas zurück, das im Fluß durchsichtig, nach dem Erkalten undurchsichtig ist.

Es wird nach Pelletier ebenfalls eine Verbindung des Phosphors mit Zinkoxyd erhalten, wenn man 2 Theile Phosphor und 1 Theil Zink aus einer irdenen Retorte des stillirt. Die Produkte sind: 1) Zink; 2) Zinkoxyd; 3) ein rother Sublimat, der eine Verbindung des Zinkoxyds mit Phosphor ist; 4) nadel förmige Krystalle, von metallischem Glanz und bläulicher Farbe. Letztere betrachtet Pelletier ebenfalls als eine Verbindung des Zinkoxyds mit Phosphor.

10. Das Zink verbindet sich mit Leichtigkeit mit der Chlorine und stellt damit Chlorinezink dar. Wird Zink in gas förmige Chlorine gebracht, so entzündet es sich, und es wird Chlorinezink erzeugt. Dasselbe wird gleichfalls gebildet, wenn man Zink in Salzsäure auflöst, die Auflösung zur Trockene verdunstet, und sie in einer Glasröhre mit enger Mündung der Rothglühhitze aussetzt. Bereitet man es auf die Art, daß man ein Gemenge aus Zinkfelle und äzendem Quecksilbersublimat destillirt, so wird es in dem Zustande erhalten, den man sonst Zinkbutter nannte. Das so bereitete Chlorinezink sublimirt sich leicht, wenn man es erhitzt, und krystallisirt in Nadeln.

Herr John Davy bemerkt, daß wenn das Chlorinezink durch Erhitzen der salzsauren Verbindung in einer Glasröhre bereitet wird, es sich selbst bei der Rothglühhitze nicht sublimirt, sondern in einem Zustande des Schmelzens beharrt. Der Luft ausgesetzt zerfließt es bald.

Der Analyse von Herrn John Davy zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Zusammensetzung:

Chlorine	50	100
Zink	50	100
	<hr/>	
	100	

11. Mit der Jodine läßt sich das Zink bei Mitwirkung der Wärme verbinden. Das Jodinezink hat eine weiße Farbe. Es läßt sich mit Leichtigkeit verflüchtigen und krystallisirt in schönen vierseitigen Prismen. An der Luft zerfließt es, und im Wasser ist es sehr auflöslich. Die Auflösung ist farblos und krystallisirt nicht. Diese Auflösung enthält eine Verbindung von Jodinewasserstoffsäure und Zinkoxyd. Das Jodinezink muß demnach das Wasser zersetzen.

Das Verhältniß der Bestandtheile ist in dieser Zusammensetzung nach Gay Lussac:

Jodine	15,625	100,00
Zink	4,125	26,52

12. Mit dem Wasser verbindet sich das Zink zu einem Hydrat, wenn es aus den Auflösungen in Säuren niedergeschlagen wird. Es bedarf schon einer starken Rothglühhitze, um das Wasser aus dieser Verbindung zu verflüchtigen. Es scheint, daß in 146 Theilen dieses wohl getrockneten Hydrates 100 Theile metallisches Zink enthalten sind.

13. Die ähnden, feuerbeständigen Alkalien und das Ammonium greifen das regulinische Zink an, und lösen es theilweise auf. Leichter und schneller erfolgt die Auflösung des Zinkoxyds. Letzteres wird ebenfalls von den Verbindungen dieser Alkalien mit Kohlensäure aufgelöst. Aus der Auflösung in Alkalien wird das Zinkoxyd geschieden, wenn die Lauge durch eine Säure neutralisirt und durch kohlensaures Alkali kochend zersetzt wird. Das Zinkoxyd läßt sich auch durch Schmelzen mit den Alkalien und Erden vereinigen.

14. Das Zink verbindet sich mit den Metallen. Man kann dasselbe mit Kalium in der Wärme vereinigen; dieses Metallgemisch ist jedoch wegen Flüchtigkeit des Kaliums

schwer darzustellen. In der Luft wird es zersezt. Es braust mit Wasser auf, und mit Säurer noch heftiger.

Mit Natrium vereinigt sich das Zink leicht bei'm kirschrothen Glähen. Die Farbe des Metallgemisches ist bläulich grau. Es ist spröde und hat ein blätteriges Gesüße. An der Luft wird es zerstückt, mit Wasser und Säuren braust es auf.

Mit dem Arsenik läßt sich das Zink dadurch, daß man ein Gemenge aus Zink und weißem Arsenikoryd der Destillation unterwirft, verbinden. Nach Bergmann besteht das Metallgemisch aus vier Theilen Zink und einem Theile Arsenik.

Mit dem Antimonium kann man das Zink zusammenschmelzen. Das Metallgemisch ist hart und spröde, und hat die Farbe des Stahles. Sein specifisches Gewicht ist geringer als das arithmetische Mittel aus den specifischen Gewichten beider vermischten Metalle.

15. Das Gewicht eines Massentheilchen Zinks bestimmt Berzelius gleich 806,45.

16. Die vorzüglichste Anwendung, die man in früheren Zeiten von dem Zink machte, war als Zusatz zum Kupfer bei der Messingfabrikation. Man wandte hiezu nicht das regulinische Zink sondern den Galmei an. Jetzt da man das Zink zu Blechen streckt, wird es häufig zum Dachdecken statt der Kupfer- und Bleiplatten angewandt. Man hat Versuche gemacht, Schiffe statt mit Kupfer mit Zinkplatten zu beschlagen. Es wird zur Verfertigung von Röhren, zu Wasserleitungen, Badewannen u. s. w. benutzt. Seine Anwendung zur Verfertigung von Küchengehör ist seit der Untersuchung einer für diesen Zweck ernannten Commission französischer Chemisten wohl ganz aufgehoben worden.



den, indem diese fanden, daß selbst das Wasser auf dieses Metall stark einwirkt, und daß das aufgelöste Zink auf die Gesundheit einen nachtheiligen Einfluß hat. Zur Vorfertigung von Maaßen für trockene Gegenstände läßt sich dieses Metall ohne Bedenken brauchen. (Man sehe: Gilbert's Annalen B. XLV. S. 391 ff.)

Man sehe bei diesem Abschnitt: Bergmanni Opusc. II. 209. Scherer's Neues Journal der Chemie. II. S. 362. Journal des mines N. 162; N. 167; N. 183. Vauquelin, Annales de Chimie T. XXVIII. p. 31. T. XXXVII. p. 57. Proust, a. a. O. T. XXXV. p. 51. Gay Lussac, a. a. O. T. LXXX. p. 70. Berzelius, a. a. O. T. LXXXVII. p. 84. Watson's chemical Essays Vol. IV. p. 1. Fuchs Geschichte des Zinks. Erfurt 1788. John, chem. Schr. B. IV. S. 272. Vogel in Schweigger's Journal B. XI. S. 408; B. XIV. S. 409.

## Sechzehnter Abschnitt.

### Von dem Wismuth.

Dieses Metall scheint den Griechen und Römern unbekannt geblieben zu seyn. Basilus Valentinus erwähnt der Flüchtigkeit desselben. Georg Agricola unterscheidet es von den Bleiarten und dem Silber, und Mathesius beschreibt es im Jahre 1562 als ein leichtflüchtiges, flüchtiges Metall, das von den Zinngießern angewandt werde, um dem Zinn Klang und Härte zu ertheilen. Von



dem Namen dieses Metalles sagt er: Es habens die alten Vergleut Bismuth genannt, daß es blühet wie eine schöne Wiese (Wiesematte), darauf allerlei farb Blumen (bunt angelausen) stehen. Becher scheint der erste Chemist gewesen zu seyn, der mehrere der merkwürdigsten Eigenschaften dieses Metalles darlegte. Pott trug in seiner Abhandlung (1739) über das Bismuth alles zusammen, was er in den Schriften der Alchemisten vorfand, und giebt sein Verhalten gegen mehrere Naturkörper an. Einige Zusätze zu diesen Bemerkungen machten Neumann, Helot und Dufay. Die vollständigste Arbeit über dieses Metall lieferte jedoch Geoffroy der jüngere. John Davy theilte im Jahre 1812 eine Reihe von Versuchen über die Verbindungen des Bismuthes mit dem Sauerstoff, der Chlorine und dem Schwefel mit. Herr Lagerhjelm hat das Verhältniß der Bestandtheile seiner Oxyde genauer zu bestimmen gesucht, und Chaudet gezeigt, wie man sich des Bismuthes zur richtigen Bestimmung des Gehaltes des Goldes und Silbers bedienen könne.

Das Bismuth kommt in folgenden Zuständen in der Natur vor: 1) als Gediegen Bismuth. 2) Mit Sauerstoff verbunden im Bismuthoker. Als Bestandtheile desselben fand Herr Lampadius: 86,3 Bismuthoxyd; 5,2 Eisenoxyd; 4,1 Kohlensäure; 3,4 Wasser. 3) Mit Kohlensäure verbundenes Bismuthoxyd. Dieses Erz, welches von Herrn John Mitchell in der Parochie St. Agnes, Grafschaft Cornwall, entdeckt worden ist, enthält der Analyse von Herrn W. Gregor zufolge: 58,2 kohlen-saures Bismuthoxyd mit einer Spur von Alaunerde und Eisenoxyd; 4,2 Eisenoxyd; 15 Alaunerde; 13,4 Kieselerde; 7 Wasser. (Thomson's Annals Vol.

VIII. p. 277.) 4) Durch Schwefel vererzt im Wismuthglanz. Bestandtheile nach Sage: 60 Wismuth nebst einer Spur von Silber; das Fehlende hält Herr Sage für Schwefel. 5) Mit Kupfer und Schwefel verbunden im Kupferwismuth. Bestandtheile nach Klavroth: Wismuth 47,24; Kupfer 34,66; Schwefel 18,10. 6) Mit Kupfer, Blei und Schwefel im Nadelerze. Bestandtheile nach John: Wismuth 43,2; Blei 24,32; Kupfer 12,1; Nickel 1,58; Tellur (?) 1,32; Schwefel 16,58.

Das im Handel vorkommende Wismuth wird aus dem Gediegen Wismuth durch Saigern ausgebracht; indem aus dem Gestein, in welchem es liegt, und welches zu gröblichen Stücken zerschlagen wird, das so leicht flüssige Metall bei geringer Erhitzung sich ausseigert. Diese Ausseigerung geschieht in gegossenen eisernen Röhren, die unmittelbar über dem Roste, nach Art der Gefäße in den Galeerenofen, liegen, und denen man eine kleine Neigung gegen den Horizont giebt, um das Ausfließen des ausgefligerten Wismuthes in untergesetzte Mäpfe zu erleichtern. Die Röhren sind auf beiden Seiten durch die Wand des Ofens gelegt, und mit Schiebern oder Deckeln, jedoch nicht luftdicht geschlossen, damit das etwa vorhandene Arsenik und Schwefel in Dämpfen fortgehen können. Der Schieber oder Deckel, welcher die am tiefsten liegende Oeffnung der Röhre verschließt, ist unten mit einem kleinen Loche versehen, um das geschmolzene Wismuth ablaufen zu lassen. Die Röhren werden durch die am entgegengesetzten Ende befindliche und aus der Ofenmauer hervorragende Oeffnung mit neuen Erzen beschickt, und aus dieser Oeffnung werden zugleich die abgeseigerten Erze ausgezogen, so daß der Betrieb ununterbrochen fortgeht.

Die im Erze mit befindlichen strengflüssigeren Kobalt- und Silbertheile bleiben hiebei zurück, und werden noch besonders benutzt.

Das auf dem angegebenen Wege erhaltene regulinische Wismuth ist noch immer mit vielem Dryd vermengt. Es wird daher in eisernen Kesseln oder in thönernen Tiegeln bei sehr schwacher Hitze eingeschmolzen, mit Schaumlöffeln abgeschäumt und in Formen gegossen.

Herr Chaudet fand, daß das im Handel vorkommende Wismuth stets Arsenik enthält. Er reinigte es dadurch, daß er dasselbe im Probirofen in die Cupellen einziehen ließ, und nachmals aus den Cupellen das Dryd durch einen Zusatz von zwei Theilen schwarzem Fluß wiederherstellte und die Operation wiederholte.

Das Wismuth läßt sich auch dadurch von fremden Beimischungen befreien, daß man es in concentrirter Salpetersäure auflöst, die filtrirte Auflösung in eine sehr große Menge Wasser gießt, und den gesammelten, wohl ausgewaschenen Niederschlag in verschlossenen, mit Kohle ausgefütterten Tiegeln mit Zusatz von etwas schwarzem Fluß bei gelinder Rothglühitze reducirt oder auch mit Kienruß gemengt aus einer Retorte destillirt.

1. Das Wismuth hat eine weiße, in's Röthlichgelbe sich ziehende Farbe. Der Glanz ist vollkommen metallisch und spiegelnd. Sein Gefüge ist blätterig. Die Gestalt seiner kleinsten Theilchen ist nach Hauy ein Oктаëder oder zwei vierseitige mit ihren Grundflächen an einander gefügte Pyramiden.

2. Das specifische Gewicht dieses Metalles weicht von 9,7 bis 9,9 ab, und scheint durch vorsichtiges Hämmern vergrößert zu werden.

3. In

3. In Hinsicht der Härte steht das Wismuth dem Kupfer kaum nach; es hat jedoch keinen besonderen Klang.

4. Es besitzt weder Zähigkeit noch Geschmeidigkeit, sondern ist so spröde, daß es bei heftigen Schlägen mit dem Hammer in Stücke springt. Es läßt sich daher weder zu Draht ziehen, noch zu dünnen Blättern ausschlagen. Herr Chaudet fand jedoch, daß das durch das früher angegebene Verfahren gereinigte Wismuth ungleich biegsamer als gewöhnlich war. Ein kleiner Zain von sechs Zoll Länge und zwei Linien Dicke ließ sich bis zur Berührung beider Enden zusammenbiegen, ohne zu zerbrechen. Dabei knirschte es eben so wie das Zinn. (Annales de Chimie et de Physique T. VIII. p. 124 — 125.)

5. Wird dieses Metall bis auf  $476^{\circ}$  Fahr. erhitzt, so schmilzt es. In einer starken Rothglühhitze ist es flüchtig, und sublimirt sich in der Weißglühhitze, wenn der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten wird, unverändert, und mit Vertheilung aller seiner Eigenschaften. Beim langsamen Erkalten erscheint es, wenn die Oberfläche erstarrt, und man das noch flüssige Metall ausfließen läßt, in Parallelepipedem krystallisirt, welche einander unter rechten Winkeln durchschneiden.

6. An der Luft verliert das Wismuth bald seinen Glanz, ohne sonst eine Veränderung zu erfahren. Es wird nicht verändert, wenn man es unter Wasser aufbewahrt.

Erhält man es einige Zeit in einem offenen Gefäß im Fluß, so bedeckt sich seine Oberfläche bald mit einem dunkelblauen Häutchen. Wird dieses hinweggenommen, so tritt ein anderes an die Stelle desselben, bis das ganze Metall oxydirt ist. Werden diese Häutchen in einem offenen Gefäße erhitzt, so werden sie bald in ein bräunliches oder gelb-

bes Pulver verwandelt, das Wismuthasche genannt wird.

Bei einer stärkeren Erhitzung entzündet sich das Wismuth, brennt mit schwach blauer Flamme, und stößt einen gelben Dampf aus, der sich zu einem gelben, nicht flüchtigen Pulver, das gelbes Wismuthoxyd genannt worden ist, verdichtet. Die Dryde, welche sich auf solche Art durch ein langsames oder schnelleres Verbrennen bilden, zeigen einerslei Verhalten.

Das Wismuthoxyd ist ein gelbes Pulver, ohne Geschmack und in Wasser unauflöslich. Es ist sehr feuerbeständig. In einer nicht sehr starken Rothglühhitze schmilzt es zu einem gelben, durchsichtigen Glase, das die Thongefäße leicht durchbohret. Zu seiner Verflüchtigung ist ein hoher Feuersgrad erforderlich.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd ist von mehreren Chemisten bestimmt worden. Nachstehende Tabelle enthält die von ihnen erhaltenen Resultate:

	Metall.	Sauerstoff.
Nach Klaproth und Bucholz ist es gebildet aus	100	12
Nach John Davy	100	11,111
Nach Lagerhjelm	100	11,275
Nach Thomson	100	11,3.

Das arithmetische Mittel aus diesen Angaben ist 100 Metall, 11,421 Sauerstoff. Von diesen Bestimmungen scheint die von Lagerhjelm besonders Vertrauen zu verdienen, da er seine Versuche mit großer Sorgfalt angestellt hat, und er das Wismuth möglichst von allem Eisengehalte, von dem es nicht ganz frei zu seyn pflegt, reinigte.

Außer diesem Dryd kennt man ferner kein Wismuths-

oxyd. Man hielt zwar sonst das weiße Pulver, welches sich niederschlägt, wenn Wasser in eine Auflösung von Wismuth in Salpeter äure geschüttet wird, für Wismuthoxyd, das man spanisches Weiß, Schminkeweiß, Wismuthweiß, Magisterium Bismuthi nannte, und dessen man sich als weißes Pigment, auch als weiße Schminke bediente. Es ist jedoch keinesweges ein reines Oxyd, sondern ein basisches salpetersaures Salz, in dem sich das Wismuthoxyd im Zustande eines Hydrates zu befinden scheint. Schon durch Einwirkung des Lichtes verändert sich die Farbe desselben in die dem Wismuthoxyd eigenthümliche gelbe Farbe. Von diesem Niederschlage zeigen nach Klaproth 122,25 Theile 100 Theile Metall an.

7. Mit dem Schwefel läßt sich das Wismuth leicht durch Schmelzen verbinden. Das Schwefelwismuth hat eine bläulich graue Farbe. Es krystallisirt in schönen tetraëdrischen Nadeln, die einander durchkreuzen. Es ist sehr spröde und schmelzbar, und hat viel Aehnlichkeit mit dem Schwefelantimonium, nur ist seine Farbe etwas heller. Nach Wenzel verbinden sich beim Schmelzen 100 Theile Wismuth mit 17,5 Schwefel. Nach Wauquelin sind die Bestandtheile des Schwefelwismuthes:

Wismuth	68,25	100,00
Schwefel	31,75	46,52
	<hr/>	100,00.

Nach John Davy ist das Verhältniß dieser Bestandtheile:

Wismuth	67,5	100
Schwefel	15,08	22,34.

Nach Lagerhjelm:

Wismuth	100
Schwefel	22,52.



Aus diesen Resultaten sieht man, daß das Wismuth sich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefel verbindet. In der von Davy und Lagerhjelm untersuchten Schwefelverbindung scheint ein Verhältniß Wismuth mit einem Verhältnisse Schwefel verbunden zu seyn; während die Analyse von Bauquelin eine Schwefelverbindung anzeigt, in welcher ein Verhältniß Wismuth mit zwei Verhältnissen Schwefel vereinigt ist.

8. Wird Wismuth in gasförmige Chlorine gebracht, so entzündet es sich, und es wird Chlorinewismuth gebildet. Diese Zusammensetzung führte sonst den Namen Wismuthbutter. Man bereitet sie dadurch, daß man Wismuth mit ähendem Quecksilbersublimat erhitzt. Indem man die Mischung eine bis zwei Stunden lang in einer Temperatur, welche niedriger als der Siedpunkt des Quecksilbers ist, erhitzt, senkt sich das Metall zu Boden, und das Chlorinewismuth bleibt rein zurück.

Die so bereitete Chlorineverbindung hat eine grauweiße Farbe, ist undurchsichtig, von körnigem Gefüge, obgleich sie nicht krystallisiert ist. Sie sublimirt sich nicht, wenn man sie in einer Glasröhre mit enger Mündung bis zum Rothglühen erhitzt. Der Analyse des Herrn Dr. John Davy zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Zusammensetzung:

Chlorine	33,6
Wismuth	66,4
	<hr/>
	100,0

9. Die Jodine verbindet sich bei Mitwirkung der Wärme mit Leichtigkeit mit diesem Metalle. Das Jodineswismuth hat eine orangengelbe Farbe, und ist in Wasser unauflöslich. In kauftischer Kalilauge löst es sich auf, ohne daß ein Niederschlag stattfindet.

10. Die Alkalien haben auf das regulinische Wismuth keine Wirkung; das Oxyd dieses Metalles scheint aber einigermaßen von ihnen aufgelöst zu werden, obgleich die Auflösung sich bald wieder zersetzt.

11. Das Gewicht eines Massenthellschen Wismuth ist nach *Verzelius* 1773, 8.

Man macht nur sehr wenige Anwendungen von diesem Metalle. Des weißen Hydrates bedient man sich als Pigment; es ist jedoch nicht sehr beständig, indem es durch die Wirkung des Lichtes gelb wird. Auch als weiße Schminke wird es angewandt. Man bereitet ferner mit dem Wismuthe Metallgemische, welche zu leicht schmelzbaren Lothen dienen. Auch zur Cupellation des Silbers statt des Bleies hat man sich des Wismuthes bedient. *Dufay* schlug im Jahre 1727 zuerst vor, diese Anwendung von demselben zu machen, *Pott* bestätigte nachmals diese Versuche, welche durch *Chaudet's* Arbeiten über diesen Gegenstand einen noch höheren Grad von Genauigkeit und Bestimmtheit erhalten haben.

Man sehe bei diesem Abschnitt: *Vasilli Valentini* Chem. Schr. S. 347; 525; 693. *König's* *Regnum minerale* p. 80. *Etmüller's* *Chemie* S. 321. *Thomson's* *Annals of Philosophy* Vol. IV. p. 357. *Journal des Mines*. An. V. p. 582. *Klaproth's* *Verträge* B. II. S. 294. *Bucholz's* *Verträge* B. III. S. 3. *Annales du Mus. d'hist. nat.* XV. 9. *Philos. Transact.* 1812. p. 201.

## Siebzehnter Abschnitt.

## Von dem Blei.

Das Blei gehört zu denen Metallen, welche seit den ältesten Zeiten bekannt sind. Die Natur bietet uns dasselbe in folgenden Zuständen dar.

I. Mit anderen Metallen verbunden 1) im Wismuthblei. Das von Schapbach auf dem Schwarzwalde enthält der Analyse von Klaproth zufolge: Blei 33; Wismuth 27; Silber 15; Eisen 4,3; Kupfer 0,9; Schwefel 16,3. 2) im Weißgültigerz. In dem lichten, vom jungen Himmelsfürst, fand Klaproth: Blei 41; Antimonium 21,5; Silber 9,25; Eisen 1,75; Schwefel 22; Alaunerde 1; Kieselerde 0,75. In dem dunkelen, vom Himmelsfürst bei Freyberg, fand ebenderselbe: Blei 48,06; Silber 20,4; Antimonium 7,88; Eisen 2,25; Schwefel 12,25; Alaunerde 7; Kieselerde 0,25. 3) im Spießglanzblei. In dem von Clausthal sind die Bestandtheile nach Klaproth: Blei 42,5; Antimonium 19,75; Kupfer 11,75; Eisen 5; Schwefel 18. In einer Abänderung von Neudorf bei Harzgerode fand Herr Dr. Meisner: Blei 37,59; Antimonium 20,769; Kupfer 18,4; Eisen 1,386; Schwefel 19,863; oder Schwefelblei 43,3957; Schwefelantimon 28,5054; Schwefelkupfer 25,11; Schwefeleisen 3,035. Herr Pfaff in einem Bleierz, dem er den Namen Bleischimmer giebt: 49,94 Schwefelblei; 39,58 Schwefelspießglanz; 10,15 Arsenikspießglanz.

II. Durch Schwefel vererzt findet man das Blei im Bleiglanze, welches das am häufigsten vorkommende

Bleierz ist. Man unterscheidet von demselben drei Arten: a) gemeinen Bleiglanz; b) Bleischweif und c) mulsigen Bleiglanz. Das Verhältniß des Schwefels zum Blei in dem natürlichen Schwefelblei scheint in den Grenzen von 15,384 bis 25 Schwefel gegen 100 Theile Blei enthalten zu seyn. Silber scheint ferner einen wesentlichen Bestandtheil von jedem Bleiglanz auszumachen, dessen Menge im Centner von 9 Loth bis zu kaum bemerkbaren Spuren abwechfelt. Beträgt die Menge des Silbers im Centner unter 2 Loth, so nennt der Bergmann den Bleiglanz silberarm, den vier bis neunlöthigen aber silberreich. Auch hat man zuweilen in demselben Spuren von Gold (wie z. B. zu Kremnitz) und von Antimonium gefunden. Thomson fand in einer Abänderung des Bleiglances, die von ihm untersucht wurde: 13,02 Schwefel; 85,13 Blei; 0,5 Eisen. Im Bleischweif ist das geschwefelte Blei mit etwas geschwefeltem Spießglanz verbunden. Werner's Blaubleierz scheint auch Schwefelblei zu seyn. In Verbindung mit geschwefeltem Kupfer und geschwefeltem Eisen fand das Schwefelblei Thomson in einem von ihm untersuchten Bleierze aus Ostindien. Dasselbe bestand seiner Analyse zufolge aus 57,269 Bleiglanz; 40,85 geschwefeltem Kupfer und 2,19 geschwefeltem Eisen.

III. Mit Säuren verbunden kommt das Blei in nachstehenden Erzen vor. 1) mit Phosphorsäure, jedoch nicht rein, sondern mit Arseniksäure, auch Salzsäure in verschiedenen Verhältnissen gemischt; a) im Braunbleierz. Bestandtheile nach Klaproth des Braunbleierzes von Huelgoet in Bretagne: Phosphorsäure 19,73; Salzsäure 1,65; Bleioxyd 78,58. b) im Grünbleierz. Klaproth hat Abänderungen desselben von Zschopau, von

Hofsgrund und Wanlock Head untersucht. Im ersten fand er: Phosphorsäure 18,37; Salzsäure 1,7; oxydirtes Blei 78,4; oxydirtes Eisen 0,1. Im zweiten fand ebenderselbe: Phosphorsäure 19; Salzsäure 1,54; oxydirtes Blei 77,1; oxydirtes Eisen 0,1. In dem von Wanlock Head fand ebenderselbe: Phosphorsäure 18; Salzsäure 1,62; oxydirtes Blei 80. c) im Arsenikblei. Von diesem unterscheidet man zwei Arten: faseriges und muschlirtes. Im faserichten aus Auvergne fand Klaproth: oxydulirtes Blei 76; Phosphorsäure 13; Arseniksäure 7; Salzsäure 1,75; Wasser 0,5. Im Arsenikblei (muschlirtes?) von Johann Georgenstadt fand Laugier: Phosphorsäure 7,5 bis 9; Salzsäure 1,5 — 7; Arseniksäure 12,5 — 4; oxydirtes Blei 77,5 — 76,8. 2) Mit Kohlenensäure verbunden trifft man das Blei an a) im Schwarzbleierz. Bestandtheile nach Lampadius: Kohlenensäure 18; Bleioryd 78,5 bis 79; Kohle 1,5 bis 2. b) im Weißbleierz; Klaproth fand in dem von Leads hills: Kohlenensäure 16; Blei 77; Sauerstoff 5; flüchtige Theile 2. c) in der Bleierde. Von dieser unterscheidet man zwei Arten: zerreibliche Bleierde und verhärtete Bleierde. Letztere zerfällt in zwei Unterarten: in die gemeine verhärtete Bleierde und in die schallige verhärtete Bleierde. In der zerreiblichen Bleierde von Kall im Nbr Departement fand John: Blei 44,15; Sauerstoff 4,1; Kohlenensäure 10; Wasser 4; Kieselerde 29; Eisen- und Manganoryd 3,5; Alaunerde 5,25. In der verhärteten Bleierde aus Tarnowitz fand ebenderselbe: Blei 60; Sauerstoff 6; Kohlenensäure 12; Wasser 2,25; Kieselerde 10,5; Eisens- und Manganoryd 1,25; Alaunerde 4,75; in einem Exemplar von

Eschweiler: Blei 63,5; Sauerstoff 6,25; Kohlen säure 14,25; Wasser 1,5; Kieselerde, Eisen- und Manganoryd 14,5. d) im kohlen sauren Kupfererze aus Poinik in Ungarn. Die Bestandtheile desselben sind nach Bucholz und Brandes: Kohlen saures Kupferoryd 62 $\frac{1}{2}$ ; Schwefelwismuth 11 $\frac{1}{2}$ ; Kieselerde 9 $\frac{1}{2}$ ; Kupferoryd 6 $\frac{1}{4}$ ; Eisenoryd 3 $\frac{1}{11}$ ; Wasser 5 $\frac{1}{2}$ . 3) Mit Arsenik säure in der Bleiniere. Bestandtheile nach Bindheim: Arsenik säure 25; oxydulirtes Blei 35; Wasser 10; Eisenoryd 14; Silber 1,15; Kieselerde 7; Alaunerde 3. Herr Professor Pfaff fand in diesem Fossil: 33,1 Bleioryd; 43,96 Spießglangoryd; 16,42 Arsenik säure; 3,24 Kupferoryd; 0,24 Eisenoryd; 2,34 Kieselerde; 0,62 Schwefel säure; 3,52 Eisen, Mangan u. s. w. Im arsenik sauren Blei von Johann. Seorgenstadt fand Rose: oxydulirtes Blei 77,5; Arsenik säure 19; Salzsäure 1,53; Eisenoryd 0,25. 4) Mit Salzsäure im Hornblei. Bestandtheile des aus Derbyshire: Bleiorydül 88,5; Salzsäure 8,5; Kohlen säure und Wasser 6. 5) Mit Schwefel säure verbunden kommt das Blei im Bleivitriol vor. Bestandtheile des weißen von Wankelhead nach Klaproth: Bleiorydül 70,5; Schwefel säure 25,75; Wasser 2,2; von Anglesea: Bleiorydül 71; Schwefel säure 24,8; Wasser 2. Im blauen Blauvitriol von Linares in Spanien fand John: schwefel saures Blei 95; Wasser 5; Spuren von Kohlen säure und Kupfer. Im grünen Bleivitriol fand Stromeyer: Bleiorydül 72,9146; Schwefel säure 26,0191; Wasser 0,1242; Mangan 0,1654; Eisenoryd 0,1151; Kieselerde 0,4608. 6) Mit Molybdän säure im Gelbbleierz. Bestandtheile des Gelbbleierz aus Kärnthén nach Klaproth: Molybdänoryd 34,25; Bleiorydül 64,42; nach Hatchett:

Molybdänoryd 38, Bleiorydül 58; Eisenoryd 3. 7) Mit Chromsäure im Rothbleierz. Bestandtheile nach Bauquelin: Chromsäure 36,04; Blei 57,1; Sauerstoff 6,86; nach Thenard: Chromsäure 36; Bleioryd 64.

Von diesen Erzen benutzt man zur Gewinnung des Bleies das Weißbleierz, wo es in hinreichender Menge vorkommt, vorzüglich aber das Schwefelblei, welches das am häufigsten vorkommende Bleierz ist. Bei den Weißbleierzen bedarf es weiter keiner Vorbereitungsarbeit; sie brauchen nur mit kohligem Zuschlägen geschmolzen zu werden. Die schwefelhaltigen Bleierze werden gewöhnlich geröstet. Nimmt man das Rösten mit Holz vor, und sind die Bleierze weich und rein, so scheidet sich oft während dieser Operation ein Theil des Bleies metallisch aus, und fließt aus den Rösthaufen heraus. Dieses ist das reinste Blei, und wird Jungfernblei genannt.

Nach dem Rösten wird das Blei geschmolzen. Man läßt das geschmolzene Blei durch eine in dem Ofen angebrachte und während des Schmelzens durch Lehm verschlossene Oeffnung abfließen, und erhält dadurch außer dem sogenannten Bleisteine — einer Mischung aus Blei, Schwefel und anderen Metallen, als Kupfer, Eisen u. s. w. — den man übrigens durch Rösten und Umschmelzen gleichfalls in metallisches Blei verwandelt, das sogenannte Werkblei. Aus diesem scheidet man, wosfern es so viel an edelen Metallen enthält, daß dadurch Ausbeute, Kosten und Arbeit gedeckt werden, diese ab.

Bei dieser Operation wird der größte Theil des Bleies in ein Dryd verwandelt, das Bleiglätte genannt wird, das man nachmals wieder reducirt. Diese Arbeit heißt das Frischen oder Anfrischen der Glätte, so wie das dadurch gewonnene Blei Frischblei.

Das durch die beschriebenen Verfahrensarten erhaltene Blei befindet sich keinesweges im Zustande völliger Reinheit, sondern es enthält zuweilen noch Schwefel, zuweilen Arsenik, Zink, Antimonium, Kobalt, Kupfer, die es hart, spröde und unbrauchbar machen. Es muß demnach gereinigt und geläutert werden. Dieses bewirkt man entweder durch bloßes Umschmelzen des Bleies in einer niedrigen Temperatur, wodurch es von dem noch unzersehten Bleiglanz, vom Kupfer, Kobalt u. s. w. geschieden wird. Enthält hingegen das Blei viel Arsenik und Zink, so bewirkt man die Reinigung durch ein Einschmelzen und Verkalken der Oberfläche der eingeschmolzenen Masse.

Will der Chemist das Blei im Zustande der größtmöglichen Reinheit darstellen, so erreicht er seinen Zweck das durch, wenn er das Blei durch ein Zinkstäbchen aus seiner Auflösung in Essigsäure metallisch niederschlägt.

1. Das Blei hat eine bläulich weiße Farbe mit einem Stich in's Graue, doch bekommt die graue Farbe, wenn es einige Zeit der Luft ausgesetzt war, bald die Oberhand, daher pflegt man die Farbe des Bleies gewöhnlich durch die eigenthümliche Benennung bleigrau zu bezeichnen.

Wenn es frisch geschmolzen worden, hat es einen lebhaften metallischen Glanz; es verliert ihn aber bald an der Luft. Es ist fast ganz ohne Geschmack, verbreitet aber einen eigenthümlichen Geruch, wenn es gerieben wird. Zwischen den Fingern und auf Papier gerieben, färbt es ab, und ertheilt ihnen eine bleigraue Farbe. Innerlich genommen wirkt es als Gift.

2. Sein specifisches Gewicht ist, wenn es recht rein ist, 11,3523. Thomson fand das specifische Gewicht eines



Stückes gewalzten Bleies bei einer Temperatur von  $64^{\circ}$  gleich 11,407. Das specifische Gewicht des Bleies wird durch Hämmern nicht vermehrt, ja Muschenbröck fand, daß wenn es zu Drahte gezogen oder anhaltend gehämmert wurde, daß sein specifisches Gewicht abnahm. Ein Stück Blei, dessen specifisches Gewicht gleich 11,479 war, wurde zu feinem Drahte gezogen, dadurch um sein specifisches Gewicht bis auf 11,317 vermindert, und als es gehämmert wurde, nahm dasselbe bis auf 11,2187 ab; seine Festigkeit war jedoch nahe dreimal größer. Guyton Morveau bestätigte durch Wiederholung dieser Versuche die angegebenen Resultate vollkommen. Er fand den Grund dieser scheinbaren Anomalie in der großen Weiche des Metalles, welche macht, daß es dem Druck ausweicht. Wurde das Metall so eingengt, daß es nicht ausweichen konnte, so nahm sein specifisches Gewicht durch Hämmern eben so wie bei den andern dehnbaren Metallen zu. Bei einem Stücke Blei, das er diesem Versuche unterwarf, wuchs das specifische Gewicht von 11,358 bis 11,388. (Annales de Chimie, Vol. LXXI, P. 189.)

3. Das Blei gehört zu den weichsten und geschmeidigsten Metallen. Man kann es sehr leicht hämmern und zu den dünnsten Platten strecken. Auch zu Draht läßt es sich ziehen, allein seine Ziehbarkeit ist nicht bedeutend. Den Versuchen von Muschenbröck zufolge kann ein Bleidraht von  $\frac{1}{16}$  Zoll im Durchmesser ohne zu zerreißen nicht mehr als 30 Pfund tragen.

4. Herr Erichson aus Glasgow fand bei seinen Versuchen, daß das Blei bei einer Temperatur von  $612^{\circ}$  Fahr. schmilzt. Bei einer sehr verstärkten Hitze siedet es und verdunstet. Bei welchem Grade der Hitze die Ver-

flüchtigung des Bleies im metallischen Zustande anfängt, ist noch nicht genau bekannt, indessen findet sie in den Hohensöfen zum Eisenschmelzen bereits statt.

Ist das Blei im geschmolzenen Zustande mit der Luft bei keinem zu hohen Grade der Hitze in Verührung, so bedeckt es sich in Folge der Verbindung mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre mit einem grauen Häutchen, das bald grün und zuletzt gelblich wird, und welches das darunter befindliche Blei gegen fernere Oxydation schützt. Ist der Grad der Hitze sehr hoch, so fängt das Blei mit einer blauen Flamme an zu brennen, und sich in Dämpfen zu verflüchtigen. Dieses Verbrennen erfolgt um so schneller und stärker, je größer die Hitze ist, und je mehr Luft zuströmt. Man muß daher, wenn man nicht bedeutenden Verlust durch dieses Verbrennen erleiden will, beim Verschmelzen der Bleierze die starken Luftströme möglichst zu vermeiden suchen oder doch das ausgebrachte Blei durch Decken gegen dieselben schützen.

Bei'm langsamen Erstarren krystallisirt das Blei. Der Abt Mongez erhielt es in vierseitigen Pyramiden, die auf einer ihrer Seitenlagen krystallisirt waren. Jede Pyramide schien aus drei Lagen gebildet zu seyn. Pajot erhielt es in Gestalt eines Polyeders mit 32 Flächen, das durch Zusammenstreifen von sechs vierseitigen Pyramiden gebildet wurde.

5. An der Luft verliert dieses Metall sehr bald seinen Glanz, seine Farbe wird schmutzig grau, und zuletzt wird seine Oberfläche beinahe völlig weiß. Dieses kommt von der nach und nach erfolgenden Verbindung des Metalles mit dem Sauerstoffe und seiner Umwandlung in Dryd her. Diese Umwandlung erfolgt aber ungemein langsam. Die äußere Rinde des Dryds, welche sich zuerst bildet, schützt

den darunter liegenden Theil des Metalles lange Zeit gegen die Wirkung der Luft.

Das Wasser äußert keine unmittelbare Wirkung auf das Blei, es erleichtert aber die Wirkung der äußeren Luft; denn wenn Blei der Luft ausgesetzt und beständig feucht erhalten wird, so wird es ungleich schneller oxydirt, als es sonst der Fall seyn würde. Dieses erklärt die Erscheinung, daß bleierne Gefäße, in denen Wasser enthalten ist, an der Stelle, wo die obere Wasserfläche sich endigt, mit einer weißen Kruste belegt werden. Nach Guyton Morveau ist dieselbe jedoch nicht sowohl ein reines Dryd, als vielmehr ein Hydrat.

Das Blei verbindet sich in drei Verhältnissen mit dem Sauerstoffe und bildet drei Dryde. Von diesen hat das erste oder mindest oxydirte Blei eine gelbe, das zweite eine rothe und das dritte oder höchst oxydirte Blei eine braune Farbe.

a) Das erste Bleioryd, das seit langer Zeit bekannt und mit vieler Sorgfalt untersucht ist, wird erhalten, wenn man Blei in einer hinreichenden Menge Salpetersäure auflöst, so daß eine farblose Auflösung gebildet wird, und dann diese mit kohlensaurem Kali übersättigt. Es fällt ein weißes Pulver zu Boden, das, wenn es getrocknet und bei nahe bis zum Rothglühen erhitzt wird, eine gelbe Farbe annimmt. Dieses ist reines gelbes Bleioryd.

Dieses Dryd besitzt keinen Geschmack, ist in Wasser unauf löslich, wird hingegen in Laugen von Kali und Natrium so wie von den Säuren aufgelöst. Herr Houton La Villardiere kochte gelbes Bleioryd in einer Lauge aus kauftischem Natrium. Ein Theil des Dryds wurde aufgelöst, und nach geraumer Zeit fanden sich in der Auflösung weiße,

Halbdurchsichtige Krystalle von der Größe eines Nadelknopfes ein, die durch das Mikroskop betrachtet als regelmäßige Dodekaëder erschienen. Versuche, die er anstellte, um die Natur dieser Krystalle zu entdecken, überzeugten ihn, daß sie reines Bleioryd waren. (Journal de Pharmacie, Aout. 1817.)

Wird dieses gelbe Dryd, dem man den Namen *Masticot*, Bleigelb gegeben hat, erhitzt, so schmilzt es leicht, und bildet ein gelbes, halb durchsichtiges, sprödes, hartes Glas, welches Bleiglas genannt worden ist. In einer heftigen Hitze wird ein Theil dieses Dryds verflüchtigt. Erhitzt man es anhaltend an der freien Luft, so wird seine Oberfläche ziegelroth.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd ist nach Bucholz:

Blei	100	92,593
Sauerstoff	8	7,407
		<hr/> 100,000

nach Berzelius:

Blei	100,000	92,829
Sauerstoff	7,725	7,171
		<hr/> 100,000

Früher wurde bereits bemerkt, daß wenn Blei unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft geschmolzen wird, die Oberfläche desselben mit einem grauen Häutchen bedeckt werde, welches eine Folge der Oxydation des Metalles ist. Wird dieses Häutchen hinweggenommen, so wird es durch ein anderes ersetzt, und wenn man die Einwirkung der Hitze fort dauern läßt, und das erzeugte Häutchen immer fort nimmt, so kann das ganze Blei nach und nach in diese Substanz verwandelt werden. Erhitzt man diese Häutchen

während man sie umrührt, einige Zeit in einem offenen Gefäße, so werden sie in ein grünlich gelbes Pulver verwandelt. Dieses betrachtete man sonst als das erste Dryd des Bleies. Herr Proust hat jedoch gezeigt, daß dieses Pulver ein Gemenge aus gelbem Dryd und einem Antheile Blei im metallischen Zustande sey. Seine grüne Farbe rührt davon her, daß ein gelbes Pulver mit einem blauen gemengt ist. Wird dieses Pulver einige Zeit lang in einem offenen Gefäße erhitzt, so absorbirt es eine größere Menge Sauerstoff, nimmt eine gelbe Farbe an, und wird durchgängig in gelbes Dryd verwandelt.

Die Bleiglätte, die sich gewöhnlich bei der Läuterung des Silbers auf der Kupelle oder dem Treibherde bildet, und die eine aus dünnen, glänzenden, halbdurchsichtigen Blättchen, die denen des Stimmers ähnlich sind, bestehende Masse bildet, wurde sonst für Blei auf derselben Stufe der Drydation wie das gelbe Dryd gehalten. Nach Thomson bestehet jedoch die Bleiglätte aus gelbem Dryd mit einem Antheil Kohlensäure verbunden. Die Benennungen Silberglätte und Goldglätte beziehen sich auf die Farbe derselben; diejenige welche mehr weißlicht ist, führt den ersten, die mehr röthliche den letzten Namen. Frischglätte nennt man denjenigen Theil der Glätte, der in größeren Massen zusammen geschmolzen ist.

Das Bleiweiß, welches erhalten wird, wenn man Blei in dünnen Platten den warmen Dämpfen von Essig aussetzt, wodurch das Blei in ein weißes Pulver, dessen man sich als Pigment bedient, verwandelt wird, wurde sonst ebensfalls für ein eigenthümliches Bleioryd gehalten; es ist jedoch eine Zusammensetzung aus gelbem Dryd und Kohlensäure.

Wird Masicot zu einem feinen Pulver zerrieben auf dem

dem Herde eines Ofens unter beständigem Umrühren erhitzt, so daß es von der schwachen Flamme des Kofstfeuers bestrichen wird; oder calcinirt man das gelbe Bleioryd in thönernen Gefäßen, welche in einem Galeerenofen über der schwachen Kofstflamme liegen, und mit einer Oeffnung versehen sind, die sowohl zum Eintragen als Herausnehmen des Inhalts der Gefäße dient als auch zum Einströmen der Luft bestimmt ist \*), so verwandelt sich das Dryd nach einiger Zeit in ein Pulver von schön rother Farbe, das unter dem Namen der Mennige bekannt ist, und als Pigment von den Malern gebraucht wird, für welchen Zweck man dieses Dryd im Großen bereitet.

Die bequemste Art, die Mennige zu bereiten, ist, wenn man dazu reine, in sehr hoher Temperatur erzeugte Glätte, welche aber nicht geflossen seyn darf, anwendet, und sie in verschlossenen, großen, muffelartigen Gefäßen von unten und von allen Seiten vorsichtig durch Flammenfeuer erhitzt.

Das rothe Bleioryd oder die Mennige ist ein Pulver von brennend rother Farbe, die sich öfters in's Oranien gelbe zieht. Es ist ohne Geschmack und sehr schwer. Nach Muschenbroeck beträgt das specifische Gewicht der Mennige 8,94. In einer Hitze von 400° erfährt sie keinen bemerklichen Gewichtsverlust; wird sie aber bis zum Rothglühen erhitzt, so entwickelt sich aus ihr Sauerstoff, und sie fließt zu einem dunkelbraunen Glase von bedeutender Härte. Durch diese Behandlung verliert sie vier bis sieben Procent von ihrem Gewichte, und ein Theil des Bleies wird in den

---

\*) Diese Oeffnung wird jedoch in der ersten Periode der Calcination lose verschlossen gehalten.

metallischen Zustand zurückgeführt. Das rothe Dryd scheint sich nicht mit den Säuren zu verbinden. Mehrere Säuren wirken auf dasselbe, scheinen es aber, ehe sie sich mit demselben vereinigen, erst in den Zustand des gelben Dryds zurückzuführen.

Aus der Analyse von Herrn Berzelius ersieht man, daß das im Handel vorkommende rothe Bleioxyd mit gelbem Dryd, schwefelsaurem Blei, salzsaurem Blei und Kieselerde gemengt ist. Trennt man es von allen diesen fremdartigen Beimischungen, so ist die Zusammensetzung des rothen Dryds:

Blei	100	90
Sauerstoff	11,08	10
		<hr/>
		100

Gießt man Salpetersäure von einem specifischen Gewichte gleich 1,260 auf rothes Bleioxyd, so werden  $\frac{2}{3}$  davon aufgelöst, allein  $\frac{1}{3}$  bleiben in dem Zustande eines schwarzen oder vielmehr dunkelbraunen Pulvers zurück. Dieses ist höchstoxydirtes Blei, das zuerst von Scheele (phys. chem. Schr. B. II. S. 90.) dargestellt wurde. Das beste Verfahren, dieses Dryd zu bereiten, ist von Proust angegeben und nachmals von Bauquelin verbessert worden. Man vertheilt rothes Bleioxyd in Wasser, und läßt gasförmige Chlorine durch dasselbe hindurchgehen. Die Farbe des Dryds wird nach und nach immer dunkeler, und dasselbe wird zuletzt aufgelöst. Man schüttet hierauf Kali in die Auflösung, wo dann das braune Dryd niedergeschlagen wird. Durch dieses Verfahren kann man aus jeden 100 Theilen rothem Dryd 68 Theile braunes Dryd erhalten.

Dieses Dryd ist ein sehr feines, leichtes Pulver von flohbrauner Farbe. Es besitzt keinen Geschmack. Weder

Schwefelsäure noch Salpetersäure wirken auf dasselbe. Bringt man Salzsäure damit in Berührung, so wird diese in Chlorine verwandelt. Wird es erhitzt, so entweicht die Hälfte seines Sauerstoffes und es wird in gelbes Dryd verwandelt.

Das Verhältniß der Bestandtheile ist in diesem Dryd nach der Bestimmung von Berzelius:

Blei	100	86,51
Sauerstoff	15,6	13,49
		<hr/> 100,00

Da sich nun in diesen drei Dryden 100 Theile Blei mit 7,7; 11 und 15,6 Sauerstoff verbinden, so stehen diese Zahlen nahe in dem Verhältnisse wie 1 zu  $1\frac{1}{2}$  zu 2. Dieses würde ein Fall seyn, in welchem das Verhältniß, in dem die Körper sich mit einander befinden, sich nicht durch ganze Zahlen ausdrücken läßt. Gäbe es eine niedrigere Drydationsstufe für das Blei, in welcher die Menge des Sauerstoffes zu der im gelben Dryd sich wie 1 zu 2 verhielte, so würde man folgendes Verhältniß für die Menge des Sauerstoffes in den verschiedenen Dryden haben: 1, 2, 3, 4. Das Daseyn eines solchen Dryds ist jedoch keinesweges erwiesen.

Die Bleioxyde lassen sich durch Einwirkung der Hitze leicht in Glas verwandeln, und in diesem Zustande oxydiren sie fast alle andere Metalle, und verbinden sich mit denselben, mit Ausnahme von Gold, Platin, Silber und den Metallen, welche vor nicht langer Zeit im rohen Platin entdeckt wurden. Diese Eigenschaft macht das Blei geschickt, das Gold und Silber von den unedlen Metallen zu trennen, mit denen sie verunreinigt sind. Das Gold und Silber, die man reinigen will, werden einige Zeit lang in einer



flachen Schale, die man eine Kupelle nennt, und die aus gebrannten Knochen und Holzasche verfertigt wird, einem heftigen Feuer ausgesetzt. Das Blei wird nach und nach verglast, von der Kupelle eingesogen, und nimmt die Metalle, mit denen das Glod und Silber vermischt waren, mit; während die edlen Metalle in der Kupelle rein zurückbleiben. Dieser Prozeß wird Kupellation oder das Abtreiben genannt.

Durch einen ähnlichen Prozeß wird dem Blei, das fast immer einen Antheil Silber enthält, dieses in denen Fällen, in welchen die Ausbeute die Kosten der Gewinnung übersteigt, entzogen. Man schmilzt zu dem Ende das Werkblei auf großen porösen Heerden, den Treibheerden, die aus ausgelaugter und gestobter Asche bestehen, befördert durch ununterbrochen in Thätigkeit gesetzte Gebläse die Drydation des Bleies, das dadurch in den Zustand der Glätte versetzt wird, und die anderen dem Blei etwa beigemischten unedelen Metalle mit sich nimmt, und sucht die geschmolzene Glätte so viel als möglich gleich von der Oberfläche ablaufen zu lassen, um das Einziehen in die poröse Heerdmasse möglichst zu verhindern, weil dadurch die Reduktion der Glätte erschwert wird. Je mehr die Menge des Bleies abnimmt, desto mehr verstärkt man stufenweise das Feuer, um das Erstarren des nun strengflüssiger gewordenen Metallgemisches zu vermeiden, und setzt die Arbeit so lange fort, bis das zurückbleibende Silber sich mit einer zarten, regenbogenfarbigen Haut überzieht, welche zerreißt und die klare Fläche des Silbers blicken läßt.

Durch diese Operation, welche das Abtreiben genannt wird, wird die im Handel vorkommende Glätte — wenigstens in Deutschland — gewonnen.

6. Man kann das Blei mit dem Schwefel entweder dadurch verbinden, daß man beide Bestandtheile in einem Schmelztiegel stratificirt und sie mit einander schmilzt, oder daß man Schwefel in Zwischenräumen auf schmelzendes Blei wirft. Das Schwefelblei ist spröde, glänzend, von dunkel blaugrauer Farbe, und nicht so leichtflüssig wie das Blei. In der Natur kommt diese Verbindung in Würfeln krystallisirt als Bleiglanz vor.

Es scheint jedoch, wie bereits bemerkt wurde, daß das Blei sich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefel verbinden könne. Mit dem Minimum von Schwefel verbunden bietet es uns die Natur im Bleiglanze dar, in welchem 100 Theile Blei mit 15,384 Schwefel verbunden sind. Es scheint jedoch in der Natur noch eine Verbindung des Bleies mit einer größeren Menge von Schwefel zu geben, von welcher der Schwefel wenigstens 25 Procent dem Gewichte nach ausmacht.

7. Die Verbindung des Bleies mit dem Phosphor läßt sich bewerkstelligen, wenn man ein Gemenge aus gleichen Theilen Bleifeile und Phosphorglas in einem Schmelztiegel schmilzt. Das Phosphorblei läßt sich mit einem Messer schneiden, trennt sich aber in Platten, wenn es gehämmert wird. Seine Farbe ist silberweiß, mit einer Schattirung von Blau, es läuft aber bald an, wenn es der Luft ausgesetzt wird. Auch dadurch läßt sich das Phosphorblei darstellen, daß man Phosphor auf geschmolzenes Blei wirft. Es bestehet nach Pelletier ungefähr aus 12 Theilen Phosphor und 88 Theilen Blei.

8. Bringt man Blei in gasförmige Chlorine, so entzündet es sich nicht, allein es absorbirt das Gas und wird in Chlorineblei verwandelt. Diese Verbindung

läßt sich leicht dadurch darstellen, daß man eine Auflösung von salpetersaurem Blei mit einer Auflösung von Kochsalz vermischt. Es fällt ein Niederschlag, der aus kleinen, weißen, seidenartigen Krystallen besteht. Werden diese Krystalle erhitzt, so schmelzen sie, und werden in reines Chlorineblei verwandelt. Ehemals nannte man diese Verbindung Hornblei. Sie ist eine halbdurchsichtige, grauweiße Masse, die in ihrem Außern einige Aehnlichkeit mit dem Horne hat. Wird sie unter dem Zutritt der Luft erhitzt, so entweicht sie zum Theil als ein weißer Dampf; wird aber der Zutritt der Luft abgehalten, so bleibt sie in der Rothglühhitze feuerbeständig.

Der Analyse von Dr. John Davy zufolge sind die Bestandtheile des Chlorinebleies:

Chlorine	25,78
Blei	74,22
	<hr/>
	100,00

9. Wird Blei mit Jodine erhitzt, so verbinden sich beide Metalle leicht mit einander. Das Jodineblei hat eine schön gelbe Farbe. Der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine jodinewasserstoffsäure Verbindung in eine Bleiauflösung bringt, ist Jodineblei. In Wasser ist es unlöslich. Noch fehlt es an einer chemischen Zerlegung desselben. Die Angabe von Thomson, daß es aus 45,414 Jodine und 54,586 Blei gebildet sey, beruhet auf der Voraussetzung, daß es eine Verbindung aus einem Massentheilchen Jodine und einem Massentheilchen Blei sey.

10. Die feuerbeständigen Alkalien und das Ammonium lösen das regulinische und oxydirte Blei beim Schmelzen und Digeriren theilweise auf, indeß ist die Auflösung nicht beständig, indem sich das Bleioxyd nach einiger

Zeit von selbst niederschlägt. Auf dem trockenen Wege wird die Verschlackung der Erden und Alkalien durch Bleioxyd ungemein befördert.

11. Das Blei läßt sich mit Leichtigkeit a) mit dem Kalium verbinden. Die Vereinigung beider Metalle findet statt, wenn die Temperatur bis zum Schmelzen des Bleies erhöht wird. Dieses Gemisch ist sehr schmelzbar und spröde. Sein Gefüge ist feinkörnig. Wird es der Luft ausgesetzt so wird es schnell zerstört. Im Wasser braust es. Das Kalium wird in Kali verwandelt, und das Blei bleibt unverändert.

b) Mit Natrium kann das Blei auf gleiche Art verbunden werden. Dieses Gemisch hat einige Geschmeidigkeit. Es ist feinkörnig, hat eine bleigraue Farbe und ist beinahe eben so schmelzbar wie Blei. Wird es der Luft ausgesetzt oder unter Wasser aufbewahrt, so verwandelt sich das Natrium bald in Natrum und das Blei wird unverändert abgeschieden.

c) Scheelium gab, den Versuchen der Herren d'Elshuyart zufolge, mit Blei ein Metallkorn von matter brauner Farbe, das schwammig, sehr geschmeidig war, und bei'm Hämmern sich in Blättchen trennte.

d) Ein Theil Molybdän mit zehn Theilen Blei zusammengeschmolzen gab ein Metallgemisch, das etwas streckbarer und weißer als reines Blei war. Wurde es einige Zeit lang der Hitze ausgesetzt, so floß das Blei zum Theil aus. Wurde die Menge des Molybdäns vermehrt, so wurde das Metallgemisch spröde, dunkeler gefärbt und strengflüssiger.

e) Mit Arsenik läßt sich das Blei durch Zusammenschmelzen verbinden. Das Metallgemisch ist spröde, dunkel gefärbt, und bestehet aus Blättern. Das Blei nimmt von dem Arsenik  $\frac{1}{2}$  seines Gewichtes auf.

f) Selenium und Blei vereinigen sich mit Feuererscheinung. Das Blei schwillt dabei zu einer hellgrauen, porösen Masse auf, welche nicht schmilzt. Sie ist weich, nimmt Politur an, und wird dann silberweiß.

Im offenen Feuer dampft zuerst ein wenig Selenium ab, und nachher bei strengem Feuer Selenblei in Gestalt eines dicken, weißen Rauches. Den Rückstand kann man in einer sehr strengen Hitze zum angehenden Schmelzen bringen. Beim anhaltenden gelinden Anblasen in der äußeren Flamme des Lethrohres wird es in basisches selen-saures Bleioxyd verwandelt, das am Ende plötzlich in die Kohle eindringt, und einen silberglänzenden Ueberzug von wiederhergestelltem Selenblei zurückläßt. Reines Blei nimmt in strengem Feuer einen Antheil Selenblei auf, wird weicher und verliert an Weichheit und Geschmeidigkeit.

g) Werden gleiche Theile Antimonium und Blei zusammengeschmolzen, so erhält man ein poröses und sprödes Metallgemisch. Drei Theile Blei und ein Theil Antimonium geben ein dichtes Metallgemisch, das sich hämmern läßt und weit härter als Blei ist; zwölf Theile Blei und ein Theil Antimonium geben ein Metallgemisch, das sich sehr gut hämmern läßt, und das ein gut Theil härter als Blei ist; 16 Theile Blei und 1 Theil Antimonium bilden ein Metallgemisch, das sich vom Blei, außer in der Härte, nicht unterscheidet. Aus diesem Metallgemisch werden die Buchdruckerlettern verfertigt. Seine Festigkeit ist bedeutend, und sein specifisches Gewicht größer als das arithmetische Mittel.

h) Man glaubte sonst, daß Kobalt und Blei nicht durch Zusammenschmelzen verbunden werden könnten; denn wenn gleiche Theile Blei und Kobalt zusammengeschmolzen wurden, so fand man beide Metalle getrennt, das Kobalt

an der unteren Stelle und das Blei über demselben. Wird jedoch nach dieser Behandlung das Kobalt mit Eisen zusammenschmolzen, so überzeugt man sich, daß es etwas Blei in sich genommen hat, denn das Eisen verbindet sich mit dem Kobalt, und es wird etwas Blei abgeschieden. Herr Smelin bewirkte durch nachstehendes Verfahren eine vollständigere Vereinigung beider Metalle. Er schüttete gepulvertes Kobalt zwischen Bleiplatten, und bedeckte diese mit Kohlenpulver, um den Zutritt der Luft abzuhalten. Hierauf erhitzte er die Schmelzriegel, welche die Mischung enthielten. Gleiche Theile Kobalt und Blei gaben ein Metallgemisch, in welchem beide Metalle ziemlich gleichförmig vertheilt erschienen, obgleich in einigen Fällen das Blei vorwaltete. Es war spröde, nahm eine bessere Politur als Blei an, dem es übrigens mehr als dem Kobalt ähnelte. Sein specifisches Gewicht war 8,12. Zwei Theile Blei und ein Theil Kobalt gaben ein gleichförmiges Gemisch, mehr dem Kobalt als dem Blei ähnelnd, das sich sehr wenig hämmern ließ, und weicher war, als das aus gleichen Theilen beider Metalle gebildete Metallgemisch. Sein specifisches Gewicht war 8,28. Vier Theile Blei und ein Theil Kobalt gaben ein Metallgemisch, das immer noch spröde war, den Bruch des Kobalts, allein den Glanz des Bleies hatte. Es war härter als Blei. Sechs Theile Blei und ein Theil Kobalt bildeten ein Metallgemisch, das streckbarer und härter als Blei war. Sein specifisches Gewicht war 9,65. Ein Metallgemisch aus acht Theilen Blei und einem Theile Kobalt war noch härter als Blei, und nahm eine bessere Politur an, als dieses. Es ließ sich eben so strecken als Blei. Sein specifisches Gewicht war 9,78.

i) Die Metallgemische aus Blei und Zink sind von

Gallerius, Sclert, Muschenbröck und Smelin untersucht worden. Letzterer setzte dem Gemenge aus beiden Metallen etwas Ruß zu, und bedeckte den Schmelztiegel, um das Verdunsten des Zinks zu verhindern. War die Menge des Zinks bedeutend größer als die des Bleies, so ließ das Metallgemisch sich hämmern und war weit härter als Blei. Eine Mischung aus zwei Theilen Zink und einem Theile Blei bildete ein Metallgemisch, das dehnbarer und härter als das zuletzt erwähnte war. Eine Mischung aus gleichen Theilen Blei und Zink bildete ein Metallgemisch, das sich in der Farbe und Streckbarkeit wenig vom Blei unterschied; es war jedoch härter, klingender, und nahm eine bessere Politur als dieses an. Enthielt das Metallgemisch eine geringere Menge Zink, so näherte es sich in Hinsicht der Geschmeidigkeit und Farbe noch mehr dem Blei, nur war es härter, klingender und nahm eine bessere Politur an, als dieses, bis das Verhältniß ein Theil Zink gegen 16 Theile Blei war. In letzterem Falle unterschied sich das Metallgemisch vom Blei nur durch eine etwas größere Härte.

k) Das Metallgemisch aus Wismuth und Blei ist spröde; seine Farbe ist wenig von der des Wismuths verschieden. Sein Gefüge ist blätterig, und sein specifisches Gewicht größer als das mittlere. Nach Muschenbröck ist das specifische Gewicht eines Metallgemisches aus gleichen Theilen Wismuth und Blei 10,7097.

12. Das Gewicht eines Massenthellchen Blei ist den Bestimmungen von Berzelius zufolge 2589.

Wegen seiner großen Weichheit wird das Blei zum Ziehen von Röhren angewendet. Die Geschmeidigkeit des Bleies gestattet das Ausdehnen desselben unter Walzwerken

zu sehr dünnen Platten, die man zur Verfertigung von Kesseln, zum Dachdecken u. s. w. anwendet. Die Dryde desselben werden als Pigmente gebraucht. Ferner dienen sie als Zusatz bei den feineren Arten von Glas, die dadurch eine größere Dichte, ein stärkeres Brechungsvermögen, eine bedeutendere Gleichförmigkeit des Gefüges erhalten, und eine schönere Politur annehmen. Endlich machen sie einen Hauptbestandtheil der Glasur für die schlechteren Sorten Töpferzeug aus. Wegen der nachtheiligen, giftigen Wirkungen, welche dieses Metall auf die thierische Oekonomie äußert, ist die Anwendung desselben zu Röhren für Wasserleitungen und zum Glasiren der Kochgeschirre verdächtig.

Man sehe: Scheele phys. chem. Schr. B. II. S. 90. Berzelius, Ann. de Chimie LXXVIII. p. 11. LXXIX. p. 121. Desgl. Gilbert's Annalen. XLVI. S. 131. Proust, Annales de Chimie XXIII. 98. Watson's Chemical Essays Vol. III. p. 338. Bucholz in Gehlen's Journal V. S. 253.

## Achtzehnter Abschnitt.

### Von dem Zinn.

Dieses Metall ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Es machte einen wichtigen Handelszweig der Phönicië aus, die es aus Spanien und England holten. Zu Moses Zeiten war dasselbe in sehr allgemeinem Gebrauch.

In der Natur hat man bis jetzt das Zinn nur mit





Schwefel verbunden angetroffen. Im oxydirten Zustande kommt es im Zinnsteine vor, dem einzigen Zinnerze, welches auf Zinn benutzt wird. In diesem Erze befindet sich das Zinn im Zustande des reinen, weißen Oxyds. Herr Klaproth hat darin 77,5 Zinn gefunden, welches genau mit dem Mischungsverhältnisse des weißen Zinnoryds übereinkommt, indem in demselben 77,5 Zinn mit 21,5 Sauerstoff verbunden sind; das noch fehlende Procent besteht aus Kieselerde und Eisenoryd, welche die Mischungen des Zinnsteines mit ausmachen.

Einige unterscheiden vom Zinnsteine das Holzzinnerz oder das Kornisch Zinnerz als eine besondere Gattung. Es ist jedoch ebenfalls Zinn auf derselben Stufe der Oxydation, wie im Zinnsteine, und unterscheidet sich nur durch einen größeren Eisengehalt. Herr Wauquelin fand in 100 Theilen des mexikanischen Holzzinnes: Zinn 70,6; Sauerstoff 20,4; Eisenoryd 9 und eine Spur von Mangan; Herr Descotils erhielt aus einem von ihm untersuchten Exemplar des mexikanischen Holzzinnes: Zinn 68,36; Sauerstoff 26,64; Eisenoryd 5. Dem Zinnsteine, der zu Finbo vorkommt, fand Berzelius Tantaloryd beigemischt; so wie auf der anderen Seite die Tantalerze dieser Gegend Zinn enthalten. Eine von ihm untersuchte Varietät des Zinnsteines von Finbo war aus Zinnstein 85,3; Tantalit 14,7 zusammengesetzt.

Durch Schwefel vererzt kommt das Zinn im Zinnkies vor. Die Bestandtheile dieses Erzes sind nach Klaproth: 34 Zinn; 36 Kupfer; 2 Eisen; 25 Schwefel.

Das Zinn wird in Europa in den gallizischen Gebirgen von Spanien, im sächsisch böhmischen Erzgebirge und im böhmischen Zinngebirge gefunden.

Vorzüglich ergiebig sind die englischen Zinngruben in den Grafschaften Cornwall und Devon. Die Menge des von 1700 bis 1800, also in 100 Jahren, in England gewonnenen Zinnes beträgt 4,847760 Centner. (Archiv für Bergbau und Hüttenwesen von Dr. E. J. W. Karsten B. II. S. 2. S. 175—176.) Vor Kurzem hat man in Frankreich im Departement von Haute Vienne Spuren von Zinnerz angetroffen. In Asien kommt es vorzüglich auf der Insel Banca und auf Malacca, und in Amerika im Königreiche Mexiko zu Soanaruato vor.

Da, wie bereits bemerkt wurde, die Gewinnung des Zinnes sich nur auf die Zugutmachung des Zinnsteines erstreckt, und dieser fast als reines Zinnoryd betrachtet werden kann, so scheint die Auscheidung des Zinnes aus seinen Erzen mit keiner besonderen Mühe verknüpft zu seyn. Da jedoch die Reduktion des Zinnes nur mit einer sehr hohen Temperatur bewirkt werden kann, so steht dieses mit der ungewöhnlichen Leichtflüchtigkeit des Metalles zu sehr im Gegensatze. Auch bietet die Art des Vorkommens der Zinnsteine und die Eigenschaften des Zinnes, sich so sehr leicht fest mit allen Metallen zu verbinden, eine neue Schwierigkeit dar.

Die Erze werden mit Holz oder Kohlen auf offenen Heerden durchgeglühet, und durch Pochen, Waschen, Rösten und Schlämmen von den gleichzeitig damit vorkommenden Erzen anderer Metalle gereinigt. Die Schmelzung geschieht am vollkommensten in Flammöfen auf Gestübeheerden, deren mittlere Vertiefung zur Aufnahme der geschmolzenen Masse bestimmt ist, und welche mit einem Sticheerde in Verbindung steht. Die Zinnschliche werden mit Kohlen gemengt aufgesetzt, mit Schlacken bedeckt, und bei einem schnellen und heftigen Feuer eingeschmolzen. Die Schlacken werden

bei der Schmelzung bei gehemmtem Luftzuge noch im Ofen von dem darunter befindlichen Zinne abgezogen, worauf das Zinn abgestochen und in dem Stichheerde mit nicht zu sehr ausgetrockneten hölzernen Stangen umgerührt wird. Das Zinn kommt dadurch in eine kochende, wallende Bewegung, und stößt eine schlackenartige Masse aus, welche sich auf der Oberfläche ansammelt, behutsam abgezogen und bei'm nächsten Schmelzen wieder zugefetzt wird. Das erhaltene Zinn wird aufgesammelt, und wenn größere Quantitäten zusammen sind, so wird es bei sehr geringer Hitze auf demselben Heerde ausgefeigert.

Diese Operation wird mehrere Male wiederholt, um die fremden Metalle, welche es verunreinigen, abzuscheiden.

Die reinsten im Handel vorkommenden Zinnsorten sind die von Malacca und aus England. Thomson, der Proben, die aus mehreren englischen Schmelzhütten genommen worden, mit großer Genauigkeit untersuchte, fand in denselben Spuren von Kupfer und Eisen. Die Menge des ersten varirte von  $\frac{1}{200}$  bis  $\frac{1}{1000}$ ; er glaubte sie im Durchschnitt gleich  $\frac{1}{1000}$  setzen zu können. Die Menge des Eisens varirte von  $\frac{1}{1000}$  bis  $\frac{1}{10000}$ .

Will man ein von fremden Vermischungen möglichst reines Zinn haben, so löst man es in Salzsäure auf, fällt die salzsaure Auflösung durch kohlensaures Kalk, behandelt den Niederschlag mit reiner Salpetersäure, digerirt die Masse bis zur Trockniß damit, und laugt sie mit Wasser, das mit etwas Salpetersäure geschärft worden, aus. Das getrocknete Zinnoryd wird mit Kohlenstaub in einem mit Kohle ausgefütterten, wohl verschlossenen Schmelztiigel reducirt.

1. Die Farbe des reinen Zinnes ist silberweiß, mit einem Stich in's Blaue. Nachdem es frisch geschmolzen wor-

den, hat es einen reinen Silberglanz. Es hat einen schwach unangenehmen Geschmack, und stößt, wenn es gerieben wird, einen eigenthümlichen Geruch aus.

2. Seine Härte fällt zwischen die des Goldes und Bleies. Sein specifisches Gewicht ist 7,291; nach dem Hämmern 7,299.

3. Es ist sehr stretchbar. Die Zinnblättchen oder der Staniol, wie man sie auch nennt, haben eine Dicke von  $\frac{1}{1000}$  Zoll, und es würde sich zu noch dünneren Blättchen ausdehnen lassen, wenn es für die Anwendung in den Künsten nöthig wäre. In Hinsicht der Zähigkeit steht es vielen Metallen nach, übertrifft doch aber die des Bleies. Ein Zinndrath von 0,078 Zoll im Durchmesser vermag nach Morveau nicht mehr als 34,7 Pfund ohne zu zerreißen zu tragen. Es ist sehr biegsam, und erregt ein knirschendes Geräusch, wenn es gebogen wird.

4. Wird es bis zu  $442^{\circ}$  erhitzt, so schmilzt es. Zu seinem Verdunsten wird jedoch ein hoher Grad von Hitze erfordert. Läßt man es langsam erkalten, so kann man es in Gestalt von rhomboidalen Prismen krystallisirt erhalten.

5. An der Luft verliert das Zinn seinen Glanz bald, nimmt eine blaugraue Farbe an, erleidet aber ferner keine Veränderung. Es wird auch nicht merklich verändert, wenn es unter kaltem Wasser aufbewahrt wird. Läßt man jedoch Wasserdämpfe über rothglühendes Zinn streichen, so werden sie zersetzt, das Zinn wird oxydirt, und es entwickelt sich Wasserstoffgas.

Wird Zinn in einem offenen Gefäße geschmolzen, so bedeckt sich seine Oberfläche bald mit einer grauen Haut, die immer stärker wird. Diese, die sogenannte Zinnkräße,

ist ein Zinnoryd. Läßt man die Einwirkung der Hitze fort dauern, so verändert sich die Farbe des Pulvers nach und nach, und wird zuletzt gelb. Wird Zinn in einem offenen Gefäße sehr heftig erhitzt, so entzündet es sich, und wird in ein weißes Dryd verwandelt, das man in Krystallen erhalten kann. Staniol brennt, wenn man ihn in eine Lichtflamme bringt, indem er sich mit einem schwachen Lichtschein umgiebt, und wird in Dryd verwandelt.

Die ersten genauen Versuche über die Zinnoryde verdanken wir Proust. Dieser Gegenstand wurde nachmals von John Davy, Berzelius und Gay Lüssac weiter verfolgt. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß das Zinn sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoffe verbindet. Das erste Zinnoryd hat eine graue oder schwärzliche Farbe; ist es aber mit Wasser verbunden, so ist seine Farbe weiß. Das höchst oxydirte Zinn ist gelb und unter gewissen Umständen durchsichtig und beinahe weiß.

a) Das graue oder erste Zinnoryd wird erhalten, wenn man das Zinn einige Zeit lang einer mäßigen Hitze aussetzt. In diesem Falle ist es nicht rein. Durch folgen des Verfahren kann man es jedoch rein erhalten: Man löst Zinn in Salzsäure auf, entweder indem man die Auflösung durch Wärme befördert oder gelegentlich etwas Salpetersäure zusetzt. Ist die Auflösung vollständig erfolgt, so setzt man zu ihr ein Uebermaaß von Kali; es fällt ein weißes Pulver nieder, das aber zum Theil wieder aufgelöst wird. Der nicht wieder aufgelöste Antheil nimmt, wenn man ihn einige Zeit stehen läßt, eine dunkelgraue Farbe und selbst metallischen Glanz an — dieser ist reines erstes Zinnoryd.

Das weiße Pulver, welches zuerst niederfiel, war ein Hydrat

Hydrat des ersten Dryds. Wird es erhitzt, so läßt es sein Wasser fahren, wird dunkelgrau oder beinahe schwarz. Es ist ein geschmackloses Pulver, und löst sich sowohl in Alkalien als Säuren auf. Wird es erhitzt, so fängt es Feuer, brennt wie Zunder, und wird in höchst oxydirtes Zinn verwandelt. Im Zustande der Auflösung absorbiert es begierig Sauerstoff, und geht in den Zustand des höchst oxydirten Zinnes über.

Nachstehende Tabelle enthält die Angaben des Verhältnisses der Bestandtheile in diesem Dryd nach den bewährtesten Untersuchungen:

	Zinn.	Sauerstoff.
Gay Lüssac	100	13,5
John Davy	100	13,55
Berzelius	100	13,6

b) Das höchst oxydirte Zinn wird erhalten, wenn Zinn in concentrirter Salzsäure erhitzt wird. Es findet ein lebhaftes Aufbrausen statt, und alles Zinn wird in ein weißes Pulver verwandelt, das sich auf dem Boden des Gefäßes absetzt. Wird es erhitzt, so daß alles Wasser und alle Säure entweicht, so nimmt es eine gelbe Farbe an. Erhitzt man Zinnfeile und äßenden Quecksilbersublimat zusammen, so wird das höchst oxydirte Zinn von weißer Farbe erhalten; in jeder anderen Hinsicht aber besitzt es die Eigenschaften des gewöhnlichen höchst oxydirten Zinnes.

Dieses Dryd löst sich in Salzsäure nicht auf, stellt aber damit eine Zusammensetzung dar, welche in Wasser auflöslich ist. Eben so, wenn es mit Kali digerirt wird, verbindet es sich mit demselben, und diese Verbindung löst sich ebenfalls in Wasser auf. Wird diese Auflösung verdunstet, so bleibt eine gelbe, in Wasser auflöbliche Gallerte zurück.

Es scheint sich auch mit Schwefelsäure verbinden zu können; diese Verbindung löst sich in Wasser nicht auf, weil diese Flüssigkeit sich vorzugsweise mit der Säure verbindet.

Der Rothglühhitze ausgesetzt verliert dieses Dryd seine Auflöslichkeit in Säuren und Alkalien. Dieselbe Eigenschaft besitzen die meisten Metallyoxyde.

Wird dieses Dryd mit der größten Sorgfalt ausgewaschen, so röthet es noch die Lackmustinktur. Dieses läßt sich nicht der anhängenden Säure zuschreiben, da das Wasser, dessen man sich zum Abwaschen des Dryds bediente, das Lackmuspapier nicht röthet. Berzelius zählt demnach dieses Dryd den metallischen Säuren bei, besonders da es sich auch mit den Alkalien verbindet. Die Eigenschaft, sich mit Säuren zu vereinigen, und diese zu neutralisiren, steht dieser Behauptung entgegen. Wird es erhitzt, so verliert es das Vermögen, das Lackmuspapier zu röthen; diese Eigenschaft kann demnach nur dem Hydrate beigelegt werden.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd fanden:

	Zinn.	Sauerstoff.
Berzelius	100	27,2
Gay Lussac	100	27,2
Klaproth	100	27,64
John Davy	100	27,64.

Proust und Berzelius glaubten noch das Daseyn eines dritten Zinnoryds annehmen zu müssen. Proust's Meinung ist durch John Davy widerlegt worden. Auch Berzelius hat sich von dem Nichtdaseyn seines dritten Dryds überzeugt. Er glaubte, daß in der Libavischen Flüssigkeit sich das Zinn auf einer Zwischenstufe der Drydation befinde, fand jedoch, daß wenn er dieses Dryd



abschied, es genau dieselben Eigenschaften besaß, wie das höchst oxydirte Zinn.

6. Die Zinnoryde verbinden sich mit dem Wasser und stellen Hydrate dar. Wird das schwarze Oxyd aus seinen Salzen gefällt, so hat es eine weiße Farbe, und giebt, wenn man es erhitzt, Wasser. Wird das durch Einwirkung der Salpetersäure gebildete höchst oxydirte Zinn gewaschen und bei einer Hitze von  $130^{\circ}$  getrocknet, so bildet es nach Dr. Thomson ein weißes, halbdurchsichtiges zerreibliches Hydrat, das nach ihm 80,64 Oxyd und 19,36 Wasser enthält; oder 100 Theile Hydrat sind in diesem Oxyd mit 24 Theilen Wasser verbunden. Wird es an der freien Luft ohne Wärme anzuwenden getrocknet, so bildet es ein Hydrat, das sich durch Schönheit seiner weißen Farbe und seinen seidensartigen Glanz auszeichnet, und eine doppelt so große Menge Wasser enthält; nämlich 100 Theile Oxyd sind mit 48 Theilen Wasser vereinigt.

7. Mit dem Schwefel verbindet sich das Zinn in zwei Verhältnissen.

Wenn man Zinn und Schwefel zusammenschmilzt, und die erhaltene Zusammensetzung pülvert, sie mit Schwefel mengt, und zum zweiten Male schmilzt, wobei man zugleich eine genugsam hohe Temperatur anwenden muß, um den überflüssigen Schwefel zu verflüchtigen, so erhält man das erste Schwefelzinn, oder das Zinn mit dem Minimum von Schwefel.

Dasselbe hat eine bleigraue Farbe, metallischen Glanz und krystallisirt. Wird es in concentrirter Salzsäure aufgelöst, so wird es zerlegt. Es entweicht Schwefelwasserstoffgas, und es wird Zinnoryd gebildet. Das Verhältniß der Ver-

standtheile in demselben wurde von verschiedenen Chemisten folgendermaßen angegeben:

	Zinn.	Schwefel.
Bergmann	100	25
Proust	100	25
John Davy	100	27,3
Berzelius	100	27,234.

Das zweite Schwefelzinn oder das mit dem Musivum von Schwefel verbundene Zinn ist seit langer Zeit unter dem Namen des Musivgoldes oder unächren Mahlergoldes bekannt. Es scheint von den Alchemisten zuerst bereitet worden zu seyn. In Kunkel's Schriften findet man eine Vorschrift zur Verfertigung desselben. Im Jahre 1771 wurde die ältere Vorschrift durch Herrn Woulfe verbessert, und folgende, die ungleich wohlfeiler ist, gegeben. Man mischt zwölf Theile Zinn, 7 Theile Schwefel, 3 Theile Quecksilber und 3 Theile Salmiak zusammen, und setzt die Mischung in einem Schmelztiigel aus Graphit, an den eine Mudel angefittet worden, acht Stunden lang dem Feuer aus, wo sich dann das Musivgold sublimirt. Im Jahre 1792 zeigte Pelletier, daß es erhalten werde, wenn man in einer Retorte ein Gemenge aus gleichen Theilen Schwefel und Zinnoryd erhitzt. Es entweichen schweflichte Säure und Schwefel, und als Rückstand bleibt Musivgold.

Ehe die Abhandlung von Pelletier erschien, war die allgemeine Meinung der Chemisten, daß das Musivgold eine Verbindung des metallischen Zinnes mit Schwefel sey. Pelletier hingegen suchte zu zeigen, daß das Zinn sich in dieser Verbindung im Zustande des Oxyds befinde. Dieser Meinung trat ebenfalls Proust in seiner im Jahre 1805

erschienenen Abhandlung über das Zinn bei. Nach ihm ist das in dieser Verbindung enthaltene Zinn auf einer niedrigeren Stufe der Oxydation, als das im Vorhergehenden beschriebene erste Zinnoryd. John Davy folgerte aus seinen im Jahre 1812 bekannt gewordenen Versuchen, daß die ältere Ansicht die richtigere sey, und daß sich das Zinn nur im metallischen Zustande mit Schwefel verbinde. Berzelius wurde durch seine Untersuchungen ebenfalls zu dieser Annahme geleitet.

Das Musivgold erscheint, wenn es rein ist, in Gestalt leichter Schuppen, die sich leicht an andere Körper anhängen, und welche die Farbe des Goldes haben. Wird es erhitzt, so läßt es einen Theil Schwefel fahren, und wird in gewöhnliches Schwefelzinn verwandelt. Es ist in Wasser und Alkohol unauflöslich, und weder Salzsäure noch Salpetersäure wirken auf dasselbe. Wird es mit salperrichter Salzsäure gekocht, so wird es nach und nach zersetzt und aufgelöst. Kalilauge löst es unter Mitwirkung der Wärme auf. Die Auflösung hat eine grüne Farbe. Schüttet man eine Säure in die Auflösung, so fällt ein gelbes Pulver nieder, das nach Proust Schwefelwasserstoffzinn ist.

Die Bestandtheile des Musivgoldes sind nach:

	Zinn.	Schwefel.
John Davy	100	56,25
Berzelius	100	52,3.

Berzelius nimmt das Daseyn einer dritten Schwefelverbindung an, die anderthalbmal so viel Schwefel als das Schwefelzinn mit dem Minimum von Schwefel enthält. Thomsen, der bei seinen Versuchen, Musivgold zu bereiten, dieses Präparat mehrere Male erhielt, ist geneigt, es für eine Mischung aus Schwefelzinn im Maximum und Mini-

imum, oder mit anderen Worten für ein zum Theil zersehtes Schwefelzinn mit dem Maximum von Schwefel zu halten.

8. Phosphorzinn wird erhalten, wenn man in einem Schmelztiegel gleiche Theile von Zinnseile und Phosphorglas schmilzt. Das Zinn ist dem Sauerstoff näher verwandt als der Phosphor. Ein Theil des Metalles verbindet sich demnach während des Schmelzens mit dem Sauerstoff des Phosphorglases, der Ueberrest mit dem Phosphor.

Das Phosphorzinn läßt sich mit dem Messer schneiden, es streckt sich unter dem Hammer, sondert sich aber in Blätter. Auf dem frischen Schnitt hat es die Farbe des Silbers. Seine Feile ähnelt der Bleifeile. Wird das gefeilte Phosphorzinn auf glühende Kohlen geworfen, so entzündet sich der Phosphor. Diese Phosphorverbindung wird ebenfalls erhalten, wenn man Phosphor in kleinen Antheilen auf schmelzendes Zinn wirft. Den Versuchen von Pelletier zufolge besteht das Phosphorzinn aus 85 Theilen Zinn und 15 Phosphor.

9. Mit der Chlorine verbindet sich das Zinn, wie Herr John Davy gezeigt hat, in zwei Verhältnissen.

Das erste Chlorinezinn oder das mit dem Minimum von Chlorine verbundene Zinn wird gebildet, wenn man eine Mischung aus Zinnamalgam und Calomel erhitzt, oder wenn man das salzsaure mindest oxydirte Zinn zur Trockene verdunstet und den Rückstand in einem verschlossenen Gefäße schmilzt.

Es hat eine graue Farbe, einen Harzglanz und einen Bruch wie Harz. Wird es in gasförmiger Chlorine erhitzt, so entzündet es sich, und wird in Chlorinezinn mit dem Maximum von Chlorine verwandelt. In verschlossenen Gefäßen

läßt es sich, ohne zersezt zu werden, bei einer Hitze, die noch unter dem Gefrierpunkt ist, schmelzen. Wird es stark erhitzt, so scheint es zum Theil zersezt zu werden. Wasser verwandelt es in salzsaures Zinn.

Den Versuchen von John Davy zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Verbindung:

Zinn	100,00
Chlorine	60,71.

Das zweite Chlorinezinne oder das mit dem Maximum von Chlorine verbundene Zinn ist seit längerer Zeit unter dem Namen von Libav's rauchendem Liquor bekannt, weil es von Libavius, einem Chemisten des sechzehnten Jahrhunderts, entdeckt wurde. Die gewöhnliche Art, dasselbe zu bereiten, ist die, daß man eine Mischung aus Zinnamalgam und äzendem Quecksilbersublimat bei einer sehr mäßigen Hitze destillirt. Das beste Verhältniß, um diese Zusammensetzung darzustellen, ist, wenn man einen Theil Quecksilber, sechs Theile Zinn und drei und dreißig Theile äzendes Quecksilbersublimat anwendet. Die Destillation wird bei sehr mäßiger Hitze unternommen. Zuerst geht eine farblose Flüssigkeit, welche größtentheils aus Wasser besteht, in die Vorlage über; dann steigt die rauchende Flüssigkeit auf einmal in Gestalt eines weißen Dampfes in die Vorlage. Herr John Davy fand, daß sich das Chlorinezinne mit dem Maximum von Chlorine ebenfalls darstellen lasse, wenn man eine concentrirte Auflösung von salzsaurem, höchst oxydirtem Zinn mit Schwefelsäure mischt, und bei gelinder Hitze destillirt. Man erhält es auch, wenn man Zinn in gasförmige Chlorine bringt. Das Metall entzündet sich, und es wird Chlorinezinne mit dem Maximum von Chlorine sublimirt.

Die Elbav's rauchende Flüssigkeit ist eine farblose Flüssigkeit wie Wasser und sehr flüchtig. An der Luft dampft sie sehr stark, welches, wie Ader zuerst gezeigt hat, davon herrührt, daß sie mit großer Begierde Feuchtigkeit anzieht. Mische man einen Theil Wasser mit drei Theilen der rauchenden Flüssigkeit, so verdichtet sich die Mischung zu einer festen Masse. Aus diesem Grunde finden sich Krystalle auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein, wenn man sie in einer Flasche, die mit einem gewöhnlichen Korkstöpsel verschlossen ist, aufbewahrt. Sie saugt nach und nach Feuchtigkeit aus der Atmosphäre ein und krystallisirt dem gemäß. Diese Krystalle fallen in der Flüssigkeit zu Boden, und bleiben unverändert. Dr. Davy fand, daß der rauchende Liquor mit großer Heftigkeit auf Serpenthinöl wirkt. In einem Falle wurde dasselbe in Brand gesetzt.

Den Versuchen von Herrn John Davy zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Chlorineverbindung:

Zinn	100,00
Chlorine	140,44

10. Mit der Jodine verbindet sich das Metall leicht, wenn man es im geschmolzenen Zustande mit den Dämpfen der Jodine in Berührung bringt. Das Jodinezinn hat eine schmutzig orangefelbe Farbe, und ist sehr schmelzbar. Von dem Wasser wird es vollständig zersezt, und es werden Jodinewasserstoffsäure und Zinnoryd gebildet. Erhitzt man Zinn und Jodine zusammen unter Wasser, so wirken sie auf einander, und es entstehen ebenfalls Jodinewasserstoffsäure und Zinnoryd. Es fehlt an einer chemischen Analyse dieser Verbindung. Aus Gründen der Theorie schließt Thomso n, indem er annimmt, daß im Jodinezinn ein Verhältniß Jo

dine sich mit einem Verhältnisse Zinn verbunden habe, daß das Verhältniß der Bestandtheile folgendes sey:

Zinn	32,0652
Chlorine	67,9348
	100,0000

11. Die Alkalien scheinen die Zinnoxyde auflösen zu können, ohne daß hierzu das Daseyn einer Säure erforderlich ist. Die dadurch gebildeten Auflösungen sind sogar concentrirt. In Uebereinstimmung mit dem allgemein beobachteten Gesetze in Hinsicht des Verhältnisses der Alkalien zu den Metalloxyden ist die chemische Anziehung, welche sie gegen die Oxyde äußern, um so kräftiger; je höher der Grad der Oxydation bei diesen ist. Die Verbindung aus Zinnoxyd und Kali krystallisirt, wie Proust bemerkt, in linsenförmigen Krystallen. Das Alkali scheint sich nicht sowohl mit dem reinen Oxyd als vielmehr mit dem Oxyd im Zustande des Hydrates zu verbinden, denn ungeachtet die Verbindung sehr leicht erfolgt, wenn das Oxyd feucht ist, so findet sie doch nur schwer statt, wenn das Oxyd geglähet worden, und die Zusammensetzung wird, der Bemerkung von Berzelius zufolge, zersetzt, wenn man sie glähet. In diesem Falle läßt das Alkali sich durch Wasser hinwegnehmen.

Auf dem trockenen Wege wird die Verglasung und Verschlackung der Zinnoxyde durch Alkalien und Erden befördert. Auch das regulinische Zinn scheint durch Schmelzen mit Alkalien angegriffen zu werden.

12. Das Zinn vereinigt sich mit den meisten Metallen, und bildet damit Metallgemische, von denen mehrere für Künste und Gewerbe von großem Nutzen sind:

a) Zinn und Kalium lassen sich, wenn man sie zu

sammen erhitzt, leicht mit einander verbinden. Im Augenblicke der Vereinigung wird ein schwacher Lichtschein wahrgenommen. Das Metallgemisch ist spröde, nicht so weiß als Zinn, und ziemlich schmelzbar. An der Luft oder unter Wasser wird diese Zusammensetzung dadurch, daß das Kalium in Kalt verwandelt wird, leicht zersezt.

b) Während der Verbindung des Zinnes mit Natrium findet keine Lichtentwicklung statt. Dieses Metallgemisch ähnelt in seinen Eigenschaften dem vorhergehenden, es ist jedoch etwas schwerer schmelzbar als Zinn.

c) Gleiche Theile Wolybdän und Zinn geben durch Zusammenschmelzen ein schwärzlich graues, körniges, sprödes, weiches Metallgemisch. Durch Zusammenschmelzen von zwei Theilen Zinn und einem Theile Wolybdän wurde ein Metallgemisch, das härter als das vorhergehende war, erhalten; in den übrigen Eigenschaften unterschied es sich nicht von demselben. Vier Theile Zinn und ein Theil Wolybdän geben ein noch härteres Metallgemisch, das sich etwas hämmern ließ, nicht wie Zinn knirschte, wenn es gebogen wurde, und auf dem Bruche eine graue Farbe und ein körniges Gefüge zeigte. Wurde es stark erhitzt, so seigerte das Zinn nicht eher aus, als bis das Metallgemisch mit einer Zange zusammengedrückt wurde.

d) Scheelium gab in den Versuchen der Herren d'Elhuyart mit Zinn ein Metallkorn von dunkelbrauner Farbe, das sehr schwammig und etwas geschmeidig war.

e) Zinn erhält durch Verbindung mit Arsenik eine sehr weiße Farbe, wird härter, spröder und klingender; es sey denn, daß das Verhältniß des Arseniks sehr unbedeutend ist. Ein Metallgemisch aus 15 Theilen Zinn und einem Theile Arsenik krystallisirt in breiten Blättern wie Wismuth,



ist spröder als Zink und strengflüssiger als Zinn. Wird das Gemisch anhaltend unter dem Zutritt der Luft erhitzt, so läßt sich das Arsenik abscheiden.

f) Selenium und Zinn schmelzen leicht und mit Feuererscheinung zusammen. Das Zinn wird zu einer aufgeschwollenen Masse von grauer Farbe, die starken Metallglanz hat, verwandelt. Vor dem Löthrohre wird diese Verbindung leicht und ohne Schmelzen zerlegt, das Selenium wird verflüchtigt, und es bleibt Zinnoxyd zurück.

g) Zinn und Antimonium geben ein weißes, sprödes Metallgemisch, dessen spezifisches Gewicht geringer ist, als das arithmetische Mittel. Dieses Metallgemisch wird zu mannigfaltigen Zwecken angewendet, besonders zur Verrfertigung von Platten zum Notenstechen.

Herr Chaudet (Ann. de Chim. et de Physique. T. III. p. 376.) fand, daß wenn das Zinn mit dem zwanzigsten Theile seines Gewichtes Antimonium versetzt wird, Salzsäure alles Zinn aufzulösen vermöge, ohne auf das Antimonium zu wirken. Herr Thenard (Ann. de Chim. LV. p. 276.) macht die Bemerkung, daß wenn das aus Zinn und Antimonium bestehende Metallgemisch in Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung durch Wasser verdünnt wird, beide Metalle ganz niedergeschlagen werden.

h) Das Metallgemisch aus Kobalt und Zinn hat eine hellviolette Farbe und besteht aus feinen Körnern.

i) Wismuth und Zinn vereinigen sich mit Leichtigkeit. Ein kleiner Antheil Wismuth vermehrt den Glanz, die Härte und den Klang des Zinnes. Ein Metallgemisch aus gleichen Theilen Zinn und Wismuth oder aus vier Theilen Zinn und einem Theile Wismuth ist völlig spröde. Die Salzsäure löst nach Chaudet (Annales de Chimie et de

Physique, T. V. p. 142.) das Zinn mit eben der Leichtigkeit auf, als wenn kein Bismuth zugegen wäre, zugleich wird ungefähr ein Procent Bismuth aufgelöst. Ein Metallgemisch aus 25 Theilen Zinn und einem Theile Bismuth läßt sich zu Patten strecken, und Salzsäure von 1,190 specifischem Gewichte, die damit drittelhalb Stunden gekocht wird, löst alles Zinn auf, ohne den kleinsten Theil Bismuth in sich zu nehmen. Beide Metalle lassen sich demnach, wenn sie in diesem Verhältnisse mit einander verbunden sind, leicht durch Säure trennen.

Gleiche Theile Zinn und Bismuth geben ein Metallgemisch, das bei 280° Fahr. schmilzt; acht Theile Zinn und ein Theil Bismuth schmelzen bei 390°; zwei Theile Zinn und ein Theil Bismuth schmelzen bei 330°.

Mit dem Blei läßt sich das Zinn in allen Verhältnissen durch Zusammenschmelzen vereinigen. Zinn, welches zu zinnernen Gefäßen verarbeitet wird, ist immer mit Blei versehen. Das Verhältniß von drei Theilen Zinn und einem Theile Blei soll nach Muschenbroek das härteste Metallgemisch geben. Durch Geseße ist in allen Ländern ein gewisses Verhältniß des Zinnes zum Blei (das am häufigsten 5 zu 1 ist) festgesetzt. Das mit der gesetzmäßigen Menge Blei versehene Zinn, welches mit dem Stempel des Zinnarbeiters versehen wird, nennt man Probezinn. Zweipfündiges Zinn bestehet aus 1 Theile Zinn und 1 Theile Blei; dreipfündiges aus 2 Theilen Zinn und 1 Blei u. s. w. Reinstemplisches Zinn enthält 97 Theile Zinn und 3 Theile Blei; dreistemplisches Zinn 84 Theile Zinn und 16 Theile Blei.

Die Geseße bestimmten darum das Verhältniß von Blei, welches bei Verfertigung zinnerner Gefäße und bei dem

Zinne, dessen man sich zum Verzinnen kupferner Geräthe bedient, nicht überschritten werden darf, weil zu besorgen war, daß, da der Preis des Bleies ungleich geringer als der des Zinnes ist, man das Blei in einem solchen Verhältnisse zusetzen möchte, daß wenn man sich dergleichen Geräthe zum Bereiten der Speisen bediente, nachtheilige Folgen für die Gesundheit entstehen könnten. Jetzt ist man doch von diesen Besorgnissen zurückgekommen. Proust, der von der spanischen Regierung beauftragt worden, diesen Gegenstand zu untersuchen, überzeugte sich, daß wenn Zitronensaft und andere Pflanzensäuren in dergleichen Gefäßen gekocht wurden, zwar eine geringe Menge Zinn, keinesweges aber Blei aufgelöst wurde, und daß das Zinn das Blei vor der Auflösung schützt. Der Zusatz von Blei zu dem Zinne läßt demnach für die Gesundheit keine nachtheiligen Folgen besürchten.

Am sichersten entdeckt man die Menge des dem Zinne zugesetzten Bleies durch die Zerlegung auf nassem Wege. Gewöhnlich bedient man sich jedoch zu dieser Bestimmung der hydrostatischen Probe, indem das specifische Gewicht des Metallgemisches in dem Verhältnisse zunimmt, in welchem die Menge des Bleies größer wird. Es läßt sich mithin aus dem specifischen Gewichte der Mischung die Menge des Bleies finden, wie man aus nachstehender Tabelle, die Dr. Watson nach seinen Versuchen (Chemical Essays. IV. 165.) entworfen hat, ersieht.

Zinn.	Blei.	Specifisches Gew.
0	100	11,270
100	0	7,170
32	1	7,321
16	1	7,436

Zinn.	Blei.	Specifisches Gew.
8	1	7,560
5	1	7,645
3	1	7,940
2	1	8,160
1	1	8,817.

(Man sehe auch Bergenssterna in Crell's neuesten Entdeckungen VIII. 162.)

Die Metallgemische, welche aus Zinn, Bismuth und Blei in gewissen Verhältnissen gemacht werden, haben einen großen Grad von Schmelzbarkeit, so daß die Hitze des siedenden Wassers hinreicht, sie zum Schmelzen zu bringen. Man hat daher diese Metallgemische leichtflüssiges Metall genannt. Nach Valentin Rose (des Waters) älterer Vorschrift (1771) bereitet man dasselbe aus 1 Theile Zinn, 1 Theile Blei, 2 Theilen Bismuth; nach D'Arcet (1775) aus 3 Theilen Zinn, 5 Theilen Blei, 8 Theilen Bismuth. Der eigentliche Entdecker des leichtflüssigen Metalles ist jedoch Newton. Er setzte den 34sten Grad seines Thermometers (welcher dem 212ten von Fahrenheit entspricht) dahin, wo das Wasser kocht, oder ein Gemisch aus 2 Theilen Blei, 5 Theilen Bismuth und 3 Theilen Zinn zu erstarren anfängt. (Newtoni Opusc. T. II. p. 420.)

Herr von Reichenbach (Schweigger's Journal B. XVIII. S. 280 ff.) hat mehrere Versuche über die Schmelzbarkeit verschiedener Mischungen aus Zinn, Blei, Bismuth in der Absicht angestellt, und Verhältnisse auszumitteln gesucht, die bei verschiedenen Temperaturen schmelzen, um sich ihrer bei Dampfmaschinen zu bedienen, damit sie, im Falle, daß das Sicherheitsventil seinen Dienst versagt, durch ihr Schmelzen von selbst Deffnungen in dem

Kessel hervorbringen, durch die das Wasser ausfließt und das Feuer auslöscht.

Das Verhältniß eines Massentheils Zinn ist den Bestimmungen von Berzelius zufolge 1470,58.

Man sehe bei diesem Abschnitt: Hagen, *Diss. expendens stannum*, Regiomonti L. II. 1775, 1776. Proust, *Ann. de Chimie* XXVIII. 213; desgl. in *Scherer's Journal* VIII. S. 481. Proust, *Journ. de Physique*, T. LXI. p. 348; desgl. *Silbert's Annalen* B. XXV. S. 440; so wie *Gehlen's Journal für Chemie und Physik* B. I. S. 249. Berzelius in *Schweigger's Journ.* B. VI. S. 284; B. VII. S. 224; B. VIII. S. 300. Gay Lussac; *Annales de Chimie* T. LXXX. p. 169. T. XCI. p. 26. Bauquelin in *Schweigger's Journ.* II. S. 22. Berthollet, *Statique chimique* Vol. II. p. 457.

## Neunzehnter Abschnitt.

### Von dem Eisen.

Das Eisen gehört zu den nützlichsten und am häufigsten vorkommenden Metallen. Moses erwähnt bereits der Eisenerze, aus denen es durch Ausschmelzen erhalten wird, und bemerkt, daß Schwerdte, Messer, Aexte und Werkzeuge zum Steinhauen aus diesem Metalle verfertigt wurden. Nach Hesiod, den Plinius (Lib. VII. c. 57.) anführt, wurde die Kenntniß des Eisens durch die Daktylier von Phrygien nach Griechenland gebracht, die während der Res



gierung von Minos dem ersten um das Jahr 1431 vor Christi Geburt sich in Griechenland ansiedelten. Während des trojanischen Krieges, der 200 Jahre später fällt, stand das Eisen in einem sehr hohen Werthe, so daß Achill eine eiserne Kugel als Preis bei den Spielen aussetzt, welche er zum Andenken des Patroclus feiert. Die Waffen, deren sich die Griechen in diesem Zeitraume bedienten, waren keinesweges von Eisen, sondern von Erz.

In der Natur kommt das Eisen in sehr mannigfaltigen Zuständen vor. Als Gediiegen Eisen bietet es uns nur das Meteoreisen dar, das cosmischen Ursprunges ist. Klaproth fand in dem Meteoreisen von Agram: Eisen 96,5; Nickel 3,5; in dem aus Mexico: Eisen 96,75; Nickel 3,25. Stromeyer und John fanden Spuren von Kobalt in demselben. Durch Schwefel vererzt kommt das Eisen 1) im Schwefelkies vor. Man unterscheidet hievon nachstehende Arten: a) gemeinen Schwefelkies. In einer krystallisirten Abänderung fand Hatchett: Eisen 47,3 bis 47,85; Schwefel 52,15 bis 52,7. b) Strahlkies. Bestandtheile nach Hatchett: Eisen 45,66 bis 46,4; Schwefel 53,6 bis 54,34. c) Leberkies. 2) Die zweite Gattung des natürlichen Schwefeleisens ist der Magnetkies. Verschiedenheit des Bruches und des Glanzes theilen diesen in zwei Arten: a) den blätterigen und b) dichten oder gemeinen. Bestandtheile des gemeinen nach Hatchett: Eisen 63,5; Schwefel 36,5. Mit Sauerstoff verbunden kommt das Eisen 1) im Magneteisenstein vor. Man unterscheidet a) gemeinen Magneteisenstein und b) magnetischen Eisensand. Herr Cordier fand als Bestandtheile des von Niedernemnich: oxydulirtes Eisen 79; Titanoryd 15,9; oxydulirtes Mangan 2,6; Alaun-erde

erde 1. In dem von Teneriffa fand ebenderselbe: oxydulirtes Eisen 79,2; Titanoryd 14,8; oxydulirtes Mangan 1,6; Alaunerde 0,8. In dem von Puy fand ebenderselbe: oxydulirtes Eisen 82; Titanoryd 12,6; oxydulirtes Mangan 4,5; Alaunerde 0,6.

Es wurden noch 24 Abänderungen des magnetischen Eisensandes aus zehn verschiedenen Gegenden untersucht, und alle enthielten 11 bis 16 Procent Titanoryd. Deshalb nennt er es auch titanhaltiges Eisen (fer titané). 2) im Titaneseisen. Von diesem Eisen unterscheidet man zwei Arten: a) derbes und b) körniges. Im derben Titaneseisen von Aschaffenburg fand Klaproth: oxydulirtes Eisen 78; Titanoryd 22. Im körnigen von der Ostsee sind nach Klaproth die Bestandtheile: oxydulirtes Eisen 85,5; Titanoryd 14; Manganoryd 0,5. In dem von Saint Guay fand Collet Descotils: oxydulirtes Eisen 86; Titanoryd 8; Manganoryd 2; Alaunerde 1. Hiesher würde ferner der Iserin und Manakan gehören, von denen ersterer nach Klaproth: oxydulirtes Eisen 72; Titanoryd 28; letzterer oxydulirtes Eisen 51; Titanoryd 45,25 enthält. 3) Im Chromeisenstein. In der in Frankreich vorkommenden Abänderung fand Herr Vauquelin: oxydulirtes Eisen 34,7; Chromoryd 43; Alaunerde 20,3; Kieselerde 2. Im sibirischen fand Herr Laugier: oxydulirtes Eisen 34; Chromoryd 53; Alaunerde 11; Kieselerde 1; oxydulirtes Mangan 1; und Klaproth: oxydulirtes Eisen 33; Chromoryd 55,5; Alaunerde 6; Kieselerde 2. 4) im Eisenglanz. Diese Gattung wird in zwei Arten abgetheilt: a) in den gemeinen Eisenglanz und b) in den Eisenglimmer. Im gemeinen Eisenglanz fand Wülfhert: 66,1 Eisen; 21,2 Sauerstoff; 10,7 Wasser und

II. E c



Kohlensäure; 2 Kalkerde. 5) im Rotheisenstein. Diese Gattung wird in vier Arten getrennt: a) in den Rotheisenrahm; b) den ockerigen Rotheisenstein; c) den dichten Rotheisenstein; d) den faserigen Rotheisenstein oder Rothglaskopf. Dieses Erz scheint man in der größten Reinheit als höchstoxydirtes Eisen betrachten zu können; es gehen jedoch in seine Mischung häufig Erden, besonders Kieselerde und Alaunerde, mit ein. 6) im Brauneisenstein. So wie für die vorige Gattung die rothe Farbe, so ist für den Brauneisenstein die braune Farbe charakteristisch. Diese Gattung zerfällt wie die vorige in vier Arten: a) Brauneisenrahm; b) ockriger Brauneisenstein oder Brauneisenocker; c) dichter Brauneisenstein; d) faseriger Brauneisenstein oder Braunglaskopf. Im ockrigen Brauneisenstein von Elba fand d'Aubuisson: Eisenoryd 83; Kieselerde 5; Wasser 12; Manganoryd und Alaunerde Spuren. Im dichten Brauneisenstein von Biondesfos derselbe: Eisenoryd 81; Kieselerde 4; Wasser 12. In dem von Bergzabern ebenderselbe: Eisenoryd 84; Manganoryd 1; Kieselerde 2; Wasser 11. In dem von Voigtsberg derselbe: Eisenoryd 69; Manganoryd 3; Kieselerde 10; Wasser 13; Alaunerde 3; Kalkerde eine Spur. Im faserigen Brauneisenstein von Bergzabern ebenderselbe: Eisenoryd 79; Manganoryd 2; Kieselerde 5; Wasser 15. In dem von Biondesfos: Eisenoryd 82; Manganoryd 2; Kieselerde 2; Wasser 14; Kalkerde eine Spur. (D'Aubuisson in Gilberts Annalen V. XXXVIII. S. 41.) 7) Im Schwarzeisenstein. Nach Verschiedenheit des Bruches unterscheidet man zwei Arten: a) dichten Schwarzeisenstein und b) faserigen Schwarz-

eisenstein oder schwarzen Glaskopf. In dieser Gattung scheint das rothe Eisenoryd durch Manganoryd schwarz gefärbt zu seyn. 8) Im Blau-eisenstein. Bestandtheile eines Exemplars vom Vorgebirge der guten Hoffnung nach Klaproth: oxydulirtes Eisen 40,5; Kiesel-erde 50; Kalkerde 1,5; Natrum 5; Wasser oder vielmehr Glühungsverlust 3. 9) Im Thoneisenstein. Abweichender Bruch, abweichende Absonderung, Härte und ähnliche Verhältnisse veranlaßten die Mineralogen, diese umfassende Gattung in sieben Arten zu trennen, als: a) Krdchel; b) jaspisartigen Thoneisenstein; c) stänglichen Thoneisenstein; d) gemeinen Thoneisenstein. Bestandtheile des bei Brandau vorkommenden nach Lampadius: Eisenoryd 35—39; Alaunerde 39—40; Kiesel-erde 11—5; Wasser 10—9; Talkerde (?) 2—6. e) Kdrnigen Thoneisenstein. Bestandtheile nach Lampadius der rothen Varietät von Radnig: Eisenoryd 64; Alaunerde 23; Kiesel-erde 7,5; Wasser 5. Der Varietät vom Departement des Doubs nach d'Aubuisson: Eisenoryd 73; Kiesel-erde 9; Wasser 14; Manganoryd 1; Kalkerde eine Spur. f) Eisenniere; schalichter Thoneisenstein. Bestandtheile der Varietät aus dem Departement der Orne: Eisenoryd 78—76; Alaunerde 1—0; Kiesel-erde 7—5; Wasser 13—14; Manganoryd Spuren bis 2 Procent; Kalkerde Spur. g) Bohnerz oder kuglichten Thoneisenstein. Man unterscheidet hievon zwei Unterarten: 4) schaliges Bohnerz und 8) dichtes Bohnerz. Bestandtheile der Varietät von Gaillac nach Bauquelin: Eisenoryd 48; Alaunerde 31; Kiesel-erde 15; Wasser 6. In der Varietät von Högau fand Klaproth: Eisenoryd 53; Alaunerde 6,5; Kiesel-erde 23; Wasser 14,5; Manganoryd 6.

E c 2

IV. Mit Säuren verbunden. 1) Mit Kohlensäure verbunden kommt das Eisen im oxydulirten Zustande im Spatheisenstein vor. Bucholz, Klaproth, Collet Descotils fanden 59,5 — 58 — 57 — 50 — 49 Eisenorydul; 36 — 35 — 36 — 34 — 37 Kohlensäure. Außerdem kommen in diesem Erze kohlensaure Kalkerde, häufig kohlensaures Mangan, auch kohlensaure Zalkerde als Bestandtheile vor. 2) Mit Phosphorsäure verbunden kommt das Eisen vor: a) in der blauen Eisenerde. Von ihr lassen sich zwei Arten unterscheiden a) gemeine und b) krySTALLisirte blaue Eisenerde. Bestandtheile einer Varietät der gemeinen von Eckartsberga nach Klaproth: Eisenorydul 47,5; Phosphorsäure 32; Wasser 20. Bestandtheile einer Varietät von Spandau nach John: phosphorsaures, oxydulirtes Eisen 80; Wasser 14; kohlensaures Eisen 6. Die Bestandtheile einer Abänderung der krySTALLisirten von Isle de France fanden Fourcroy und Laugier: oxydulirtes Eisen 41,25; Phosphorsäure 19,25; Wasser 31,25; eisenschüssiger Kiesel 1,25; Alaunerde 31,25. Die Abänderung von Silberberg bestand nach Gehlen bloß aus wasserhaltigem, phosphorsaurem, oxydulirtem Eisen. b) Grüne Eisenerde. Von dieser unterscheidet man zerreibliche und feste grüne Eisenerde. Letztere zerfällt in dichte und faserige Grüne Eisenerde. c) Im Eisenpecherz von Werner. Bestandtheile von Bauquelin: Eisenorydul 31; Manganorydul 42; Phosphorsäure 27. d) Im Raseneisenstein. Man unterscheidet drei Arten desselben: a) Morasterz, b) Sumpferz und c) Wiesenerz. In einer Abänderung des Wiesenerzes von Klemnow in Vorpommern fand Klaproth: schwarzes Eisenorydul 66; Manganorydul 1,5; Wasser 23; Phosphor-

säure 8. In einer Varietät aus der Lausitz erhielt d' Aubuisson: rothes Eisenoryd 61; Manganoryd 7; Wasser 19; Phosphorsäure 2,5; Kieselerde 6; Alaunerde 2. 3) Mit Schwefelsäure verbunden kommt das Eisen vor im Eisensinter (Karsten's Eisenpfeffer). Klaproth fand in der Abänderung von der Christbescheerung: Eisenoryd 67; Schwefelsäure 8; Wasser 25. Zellner in einer schlesischen Varietät: Wasser 38,25; Eisenoryd 55; Schwefelsäure 6,75. 4) Mit Arseniksäure verbunden findet man das Eisen im Würfelerze. Bestandtheile einer Abänderung von Carachund Nuttrall in Cornwall: Eisenoryd 45,5; Arseniksäure 31; Kupferoryd 9; Kieselerde 4; Wasser 10,5. Bestandtheile einer Varietät aus Sibirien: Eisenoryd 27,5; Arseniksäure 33,5; Kupferoryd 22,5; Kieselerde 3; Wasser 12. Beide Analysen sind von Chenevir.

Um das Eisen im Großen auszubringen, wendet man vorzüglich diejenigen Eisenerze an, die entweder reine oder mit Erden, Wasser, Kohlensäure, Phosphorsäure und Manganoryd in sehr verschiedenen Verhältnissen verbundene Eisenoryde sind. Die Erze werden, nachdem sie in Stücke von der Größe einer Wallnuß zer schlagen worden, geröstet. Dieses geschieht theils um sie mürbe zu machen, und nachmals das Pochen zu erleichtern, theils und vorzüglich um die Kohlensäure und das sowohl mechanisch adhärirende als chemisch gebundene Wasser zu entfernen, theils aber auch, wenn sie viel Schwefelkies enthalten, um den Schwefel, und wenn sie Arsenik enthalten, diesen zu verflüchtigen.

Bei mehreren Eisenerzen nimmt man jedoch das Rosten nicht besonders vor, sondern verbindet es zugleich mit der Schmelzung. Der Hohofen wird ganz mit Eisenerzen an

gefällt; die im oberen Theile des Ofens befindlichen Erze werden demnach durch dasselbe Feuer geröstet, welches die im unteren Theile befindlichen zum Schmelzen bringt, und sinken, nachdem sie geröstet worden, in den Sack des Ofens herab. Diese Art der Röstung ist zwar bei leichtflüssigen Erzen, die wohl gepocht worden, anwendbar; es wird jedoch viel Vorsicht erfordert, damit die Erze nicht zu schnell in ein zu heftiges Feuer kommen.

Das Ausmelzen der Erze kann nun so geleitet werden, daß gleich bei dem ersten Ausmelzen geschmeidiges Eisen erhalten wird; oder so, daß man erst Gußeisen schmilzt, und dieses durch fernere Bearbeitung in geschmeidiges Eisen verwandelt. Das erste Verfahren giebt, bei einer gleichen Menge Erz, eine weit geringere Ausbeute, als das zweite, auch ist es in der Regel nur bei Erzen anwendbar, die reine Dryde sind. Dieses Schmelzen wird in niedrigen Defen (Stück- oder Wolfs-Defen) oder in offenen Heerden (Kennis-Heerden, Puppenfeuern) vorgenommen. Die Kohlen bewirken hier nur die Herstellung des Eisens, ohne ihm Kohlenstoff mitzutheilen, weil sie nicht lange genug mit dem Metalle in Verührung bleiben, und dieses der unmittelbaren Einwirkung des Luftstrohmes des Gebläses ausgesetzt ist, folglich die aufgenommene Kohle wieder abgeschieden wird. Das gewöhnlichere Verfahren ist, aus den Eisenerzen erst Roheisen oder Gußeisen zu schmelzen. Die Einrichtung der Defen, in welchen das Ausmelzen der Erze geschieht, muß man in praktischen Schriftstellern, welche von diesen Gegenständen handeln, nachsehen.

Zuschläge finden bei den Eisenerzen nicht statt, indem die Kohle selbst der Zuschlag ist, welcher die Trennung des Eisens von seinen Bestandtheilen im Erze bewirken soll.

Dagegen müssen die meisten Eisenerze mit Flüssen beschickt werden. Gewöhnlich wählt man thonerdehaltige oder kalkerdehaltige Körper zu Flüssen. Thonerdehaltige in dem Falle, wenn das Eisenerz sehr viel Kalkerde enthält; kalkerdehaltige, wenn das Erz eine zu große Menge Thonerde enthält, dieses ist am häufigsten der Fall. Das Verhältniß, in dem man diese Flüsse zusetzt, ist nach Beschaffenheit der Erze sehr verschieden. In einigen Gegenden kann man durch zweckmäßige Auswahl verschiedenartiger Eisenerze eines besonderen Zusatzes als Fluß entbehren.

Sind die zu verschmelzenden Erze in Hinsicht der Schmelzbarkeit verschieden, so setzt man zuerst die leichtflüssigen auf, läßt auf diese die anderen nach dem Grade ihrer minderen Schmelzbarkeit folgen, und läßt das Gebläse anfangs langsam, dann aber stärker gehen. Man zieht die Schlacken, so wie sie anfangen über die Form zu steigen, in so fern die Konstruktion des Ofens nicht einen freiwilligen Abfluß derselben gestattet, jedesmal ab, damit die Form sich nicht versehe; doch läßt man einen Theil der Schlacken über dem Eisen stehen, um das Verbrennen desselben zu verhindern. Sobald sich der untere Theil des Ofens mit einer gehörigen Menge Eisen angefüllt hat, werden die Schlacken völlig abgeräumt und das Eisen wird zum ersten Male abgelassen, in der Folge immer, so oft der Heerd voll ist und mit der Schlacke betnahe bis an die Form reicht. Man läßt es, so wie es von dem Schmelzheerde abfließt, in Vertiefungen laufen, die mit Sand, Kohlenstaub oder auch mit bloßem Lehm ausgefüttert sind. Die durch das angegebene Verfahren erhaltenen Eisenklumpen nennt man gewöhnlich Eisengänse.

In diesem Zustande wird das Eisen Gußeisen oder Roheisen genannt, und ist mit einer beträchtlichen Menge

Kohlenstoff verbunden. Diesen entzieht man demselben durch eine Operation, welche man das Verfrischen nennt. Die Verfahrungsarten, die man bei derselben befolgt, sind sehr verschieden, sie kommen jedoch im Wesentlichen darin überein, daß man das Roheisen auf einem offenen Herde unter Kohlen bis zum Schmelzen erhitzt. Man leitet auf die Oberfläche des schmelzenden Metalles das Gebläse, so daß über dieselbe ununterbrochen eine starke Flamme hingetrieben wird. Je mehr Kohlenstoff das Eisen enthält, desto schwächer muß das Gebläse gehen. Die Masse wird fleißig mit einer Brechstange gewendet, damit nach und nach alle Theile derselben auf die Oberfläche kommen. Man bringt die Eisenmassen zu wiederholten Malen unter einen großen, mehrere Zentnerschweren, durch Wasser schnell bewegten Hammer, und bearbeitet sie hier so lange, bis die Theile in die genaueste Berührung treten, die flüssigen Schlacken herausgepreßt werden, und das Eisen die erforderliche Geschmeidigkeit erlangt hat. In diesem Zustande wird das Eisen Stabeisen auch Schmiedeeisen genannt, und kann als reines Eisen (obgleich es immer noch eine Spur von Kohle enthält) betrachtet werden. Man sehe über diesen Gegenstand besonders E. J. V. Karsten, Handbuch der Eisenhüttenkunde. Theil I. II. Halle 1816. Eine Beschreibung des in England üblichen Puddling-Prozesses findet man im chemischen Wörterbuche Supplement: Band I. S. 640 ff.

1. Das reine Eisen, Stabeisen oder Schmiedeeisen hat eine lichtgraue Farbe mit vollkommen metallischem Glanze. Es hat einen sýptischen Geschmack und verbreitet, wenn es gerieben wird, einen eigenthümlichen Geruch. Es hat vor anderen Eisensorten den charakteristischen Vorzug, daß es sich kalt und glühend strecken, schmieden und biegen läßt, ohne zu brechen.

2. Das Gefüge des Eisens ist zackig oder hackig. Wird das Eisen durch starke äußere Gewalt zusammengedrückt oder ausgedehnt, so wird es lamellos, sehnig oder aderig. Sein spezifisches Gewicht beträgt in der Mittelzahl 7,7.

3. Die Härte des Stabeisens ist beträchtlich, doch finden in Hinsicht derselben bedeutende Verschiedenheiten statt, so daß man hartes und weiches Stabeisen zu unterscheiden genöthigt ist. Die Härte desselben wird, jedoch nicht bedeutend, vergrößert, wenn es in glühendem Zustande schnell in kaltem Wasser abgekühlt wird.

4. Die Festigkeit des Eisens ist außerordentlich groß. Zwar läßt es sich nicht zu so dünnen Blätchen wie Gold, Silber, Zinn, Kupfer ausdehnen, allein es läßt sich zu äußerst feinstem Drahte ausziehen. Seine Zähigkeit ist so bedeutend, daß ein Draht von 0,078 Zoll im Durchmesser ein Gewicht von 549 Pfund ohne zu zerreißen tragen kann.

Von den Herren Kennie und Duleau sind vor Kurzem sehr interessante Versuche über die Festigkeit des Eisens gemacht worden, von denen man in den *Annales de Chimie et de Physique* B. XI. S. 33 ff. B. XII. S. 133 ff. Nachricht findet. Es ist ferner in einem hohen Grade elastisch. Durch bloßes Hämmern kann man das Eisen bis zum Rothglühen erhitzen.

5. Das Eisen zeichnet sich durch seine magnetischen Eigenschaften aus. Natürlich gehört der Magnetismus demjenigen Eisenerze an, das natürlicher Magnet, Magneteisenstein, genannt wird. In geringem Grade zeigen ihn fast alle Eisenerze, die nicht vollkommen oxydirt sind. Das regulinische Eisen wird natürlich aber vorübergehend magnetisch, wenn Eisenstangen lange im magnetischen Mes-



rdian, in der Richtung der Inclination der Magnetnadel, ruhig aufgestellt sind. Künstlich kann man dem Eisen magnetische Eigenschaften durch Bestreichen mit dem Magnete, durch Einwirkung der Electricität, so wie durch andere Versuchungsarten ertheilen.

Sonst glaubte man, das Eisen sey der einzige Naturkörper, welcher magnetische Eigenschaften zu zeigen fähig sey, allein man hat sich überzeugt, daß sowohl das Nickel als das Kobalt magnetische Metalle sind. Die magnetischen Eigenschaften des Eisens gehen verloren, wenn es sich mit gewissen Körpern verbindet, während bei der Verbindung mit anderen sie sich erhalten. Uebersteigt die Menge des Sauerstoffes, die mit dem Eisen verbunden ist, nicht 20 Procent, so behält es seine magnetischen Eigenschaften, wird das Verhältniß des Sauerstoffes vergrößert, so werden sie geschwächt und verschwinden. Nach Darso (Nicholson's Journal Vol. XVII. p. 330.) erhalten sie sich bei einem höheren Grade der Oxydation ebenfalls, wenn das Oxyd sich in einem gewissen Zustande der Aggregation befindet, oder die Theilchen desselben sehr genähert sind.

Herr Lane hat gezeigt, daß die geringste Menge brennbaren Stoffes, die durch Einwirkung der Wärme mit dem Eisen chemisch verbunden wird, sein magnetisches Vermögen vermehrt, und in einigen Fällen entwickelt. Er folgert aus seinen Versuchen, daß reine Eisenoxyde, welche gar keinen brennbaren Stoff enthalten, auch nicht magnetisch sind. (Philos. Transact. 1805.) Ein Zusatz von Kohlenstoff ertheilt dem Eisen das Vermögen, die magnetischen Eigenschaften länger an sich zu halten, wie man dieses am Stahle wahrnimmt. Ist Schwefel in einem gewissen Verhältnisse mit dem Eisen verbunden (36 Schwefel gegen 64 Eisen),

so besitzt diese Verbindung bedeutende magnetische Polarität, und behält dieses Vermögen, so daß sie, wie Herr Hatchett sich überzeugte (a. a. O. Jahrg. 1804. S. 335.), wie ein permanenter Magnet wirkt. Ist das Eisen mit 45 bis 46 Procent Schwefel verbunden, so wird es noch vom Magnete gezogen; enthält es hingegen 52 Procent Schwefel oder mehr, so wirkt es ferner nicht auf die Magnetenadel. Der Phosphor bringt den Erfahrungen von Herrn Hatchett zufolge dieselbe Wirkung hervor, indem das Eisen, dem er in einem gewissen Verhältnisse beigemischt wurde, in kräftige permanente Magnete verwandelt werden kann. Die genannten drei brennbaren Stoffe äußern demnach in Hinsicht der magnetischen Eigenschaften eine ähnliche Wirkung auf das Eisen.

6. Wird das Eisen erhitzt, so fängt es an, braun zu glühen, nimmt bei fortgesetzter Einwirkung der Hitze eine rothe Farbe an, und geht aus dem rothglühenden Zustande nach und nach bis zum Weißglühen (bei 90° Wedgwood) über. Es scheint fast, daß diese Angabe zu hoch ist. Erst wenn es bis 153° Wedgwood erhitzt wird, kommt es, den Erfahrungen von Herrn Georg W. Kenzie zufolge, in Fluß. Es gehdrt demnach zu den strengflüssigsten Metallen. Da diese Temperatur fast die höchste ist, bis zu der man es erheben konnte, so fehlt es an Versuchen über die Temperatur, bei welcher es anfängt aufzuwallen und zu verdunsten. Auch die Form seiner Krystalle ist nicht bestimmt.

Bei einer Temperatur, die ungleich niedriger als sein Schmelzpunkt ist, erweicht sich das Eisen, so daß seine Oberfläche wie mit einer dicken, zähen Flüssigkeit bedeckt erscheint. Dieses Erweichen erstreckt sich durch die ganze Masse des

Eisens. In diesem Zustande läßt das Eisen sich hämmern und bearbeiten. Zwei so erweichte Stücke Eisen lassen sich mit einander verbinden, und vereinigen sich so innig mit einander, als wenn sie nur eine Masse bildeten. Diese Operation wird das Zusammenschweißen genannt. Von den übrigen Metallen besitzt das Platin allein diese Eigenschaft, allein in einem weniger vollkommenen Grade. Die Temperatur, bei welcher das Eisen so weit erweicht wird, daß es sich zusammenschweißen läßt, ist das vollständige Weißglühen.

Aus einigen Thatsachen, welche Herr James Hall anführt, scheint es, daß bei gewissen Temperaturen, welche die Schweißhize übersteigen, alles Eisen unter dem Hammer in Stücken bricht, und daß die Temperatur, bei welcher diese Erscheinung eintritt, bei den verschiedenen im Handel vorkommenden Eisenarten verschieden sey. Bei dem Gußeisen ereignete sie sich ungefähr bei 15° Wedgwood, bei Stahl bei 30°, bei schwedischem Eisen bei 50° bis 60° und bei sibirischem Eisen bei 100°. (Edinburgh Philos. Transact. Vol. VI.)

Es giebt einige Abänderungen des Eisens, die zwar bei'm Weißglühen und in der Kälte geschmiedet werden können, bei'm Rothglühen hingegen spröde sind. Man nennt dergleichen Eisen rothbrüchiges. Den Grund dieses Verhaltens suchen einige in einer Beimischung von Schwefel; dieses ist jedoch keinesweges erwiesen. Kaltbrüchiges Eisen nennt man dasjenige, welches sich in der Kälte nicht schmieden läßt. Die Kaltbrüchigkeit rührt von einem Gehalt an Phosphor her.

Herr Düfaud machte die Bemerkung, welche für die Künste nicht unwichtig ist, daß Gußeisen, welches bis zum

firschrothen Glühen erhitzt worden, sich mit einer gewöhnlichen Säge, mit der man schnell und mit langen Zügen sägt, zerschneiden lasse. (Annales de Chimie, Mai 1812. p. 218.)

7. Wird das Eisen bei dem Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt, so läuft dasselbe mit Farben an. Stahl läuft früher an, als graues Roheisen. Zuerst wird die Oberfläche (bei einer Temperatur gleich  $400^{\circ}$  Fahr.) hellgelb; dann dunkelgelb oder goldfarbig (bei  $420^{\circ}$ ), dann karminroth (bei  $450^{\circ}$ ); dann violett (bei  $480^{\circ}$ ) und dann durch's Purpurfarbene hindurchgehend dunkelblau (bei  $540^{\circ}$ ). Bei zunehmender Hitze wird das Dunkelblau lichter, grünlich, und endlich tritt Farbenlosigkeit ein (bei  $700^{\circ}$ ). Bei zunehmender Hitze wiederholen sich die Farben in der genannten Ordnung, aber schneller und weniger lebhaft, so daß die letzte blaue Farbe vor dem Glühen das Eisen wie mit einer blauen Farbe überzogen zurückläßt. Diese Farbenveränderungen entstehen durch eine Lage von Dryd, die allmählig immer dicker wird. Man überzeugt sich hievon, wenn man das Eisen gegen den Zutritt von Sauerstoff geschützt z. B. in Quecksilber oder Stickgas, erhitzt. In diesem Falle kommen jene Farben nicht zum Vorschein. (Gilbert's Annalen V. LI. S. 206 ff.)

Die in der wirklichen Glühhitze entstehenden Lagen von Dryd fallen von Zeit zu Zeit ab, und bilden den sogenannten Hammerschlag, Glühspan oder Schmiedesinter. Man könnte das glühende Eisen nach und nach ganz in diesen Sinter verwandeln.

Bis jetzt sind zwei verschiedene Drydationsstufen des Eisens bekannt, die man nach ihrer Farbe schwarzes und rothes Eisenoxyd nennt.

a) Das Eisen auf der niedrigsten Stufe der Dryd-

tion hat eine schwarze Farbe. Dieses Dryd läßt sich durch nachstehendes Verfahren darstellen.

Wird ein Eisendraht, an dessen Ende sich etwas Feuerschwamm oder Baumwolle befindet, nachdem diese entzündet worden, in ein Gefäß mit Sauerstoffgas getaucht, so entzündet sich das Eisen und brennt mit lebhaftem Glanze. Es schmilzt und fällt in Tropfen herab, die spröde, hart und schwärzlich sind, allein metallischen Glanz haben. Sie sind von Lavoisier untersucht worden, der sie ganz übereinstimmend mit dem schwarzen Eisenoxyd fand. Ihr metallischer Glanz rührt von der Schmelzung her, die sie erfahren haben.

Dieses Dryd wird ebenfalls erhalten, wenn man Eisen der vereinten Einwirkung des Wassers und der Luft aussetzt. Man kann sich mit Vortheil des von Herrn Cavazzobi angegebenen Verfahrens bedienen, um das schwarze Dryd durch Einwirkung des Wassers und der Luft auf das Eisen im Großen zu bereiten. Man feuchtet feine und recht reine Eisenfeile mit Wasser an, rührt sie von Zeit zu Zeit um, damit alle Theile derselben nach und nach mit der Luft in Berührung kommen. Die Mischung erhitze sich beinahe in dem Augenblicke, in welchem sie gemacht wurde, und es entweicht Wasser im Zustande des Dunstes, das man erkennen muß. Nach vier bis fünf Tagen wäscht man das Eisen, um das Dryd abzuschneiden, das man hierauf sich setzen läßt, und es nachmals auf dem Filtrum sammelt. Nachdem es gehörig abgetropft hat, so legt man es zwischen Druckpapier, bringt es unter die Presse, und trocknet es nachmals in einer Wärmstube völlig aus. Das Eisen, von dem das Dryd getrennt worden, wird auf die beschriebene Art behandelt, und man erhält auf diese Art aus 14 Pfund Eisenfeile über 16 Pfund schwarzes Dryd.

Wasser allein, wenn es recht rein ist, wird jedoch, wie Herr Hall durch sehr genaue Versuche gezeigt hat (Journal of the Royal Institution N. VII. p. 55.), bei der gewöhnlichen Temperatur keinesweges von dem Eisen zersetzt, und die Ansicht derjenigen, welche diese Oxydation als lediglich durch Zersetzung des Wassers bewirkt betrachten, ist demnach keinesweges gegründet. Herr Hall fand, daß wenn das Wasser sorgfältig von allem Sauerstoff, den es gewöhnlich aufgelöst hat, gereinigt worden, und man sorgfältig allen Zutritt der atmosphärischen Luft abhält, das Eisen bei der gewöhnlichen Temperatur keinesweges von dem Wasser oxydirt werde. Eben so wenig findet die Oxydation des Metalles statt, wenn das Sauerstoffgas oder die atmosphärische Luft vollkommen trocken sind. Nur wenn Luft und Wasser zusammenwirken, erfolgt die Oxydation leicht. Es scheint jedoch, daß wenn die Oxydation durch irgend eine Ursache veranlaßt begonnen hat, sie durch die Einwirkung des Wassers allein fortgesetzt werden könne.

Bei der Rothglühhitze erfolgt die Zersetzung des Wassers durch Eisen mit großer Lebhaftigkeit, zugleich wird reines Wasserstoffgas in reichlicher Menge entwickelt.

Wenn man Eisen in Schwefelsäure auflöst und Kali in die Auflösung schüttet, so fällt ein grünes Pulver zu Boden, das, wenn es in verschlossenen Gefäßen rasch getrocknet wird, das Ansehen des schwarzen Eisenoxyds annimmt. Das grüne Pulver ist das Oxyd im Zustande des Hydrates.

Das schwarze Eisenoxyd, welches früher in der Heilkunde stark gebraucht und *Aethiops martialis*, schwarzer Eisenmoor genannt wurde, scheint zuerst von Lemeri genauer untersucht worden zu seyn. Es ist ein schwarzes, in Wasser unauflösliches Pulver. Die Säuren lösen es auf,

und bilden Auflösungen von blaugrüner Farbe, und süßlich adstringirendem Geschmack. Es kann sich, wie bereits bemerkt wurde, mit Wasser verbinden, und die Zusammensetzung hat eine schmutzig grünlliche Farbe; das Wasser kann aber leicht wieder fortgetrieben werden.

Mehrere Chemisten haben sich mit Bestimmung des Verhältnisses der Bestandtheile in diesem Dryd beschäftigt. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Resultate.

Proust fand	100 Eisen	+ 28	Sauerstoff	
Hassenfratz	100	— + 29		—
Wollaston	100	— + 29		—
Bucholz	100	— + 29,87		—
Berzelius	100	— + 29,57		—
Thomson	100	— + 28		—
Gay Lussac	100	— + 28,3		—

Das arithmetische Mittel hiervon ist 28,82.

b) Das höchst oxydirte Eisen oder das rothe Eisenoxyd wird erhalten, wenn man Eisenfeile in einem offenen Gefäße unter beständigem Umrühren so lange glühend erhält, bis sie in ein dunkelrothes Pulver verwandelt ist. Dieses Dryd wurde sonst Eisensafran (Crocus martis) genannt. Der Eisenrost, mit dem das Eisen in einer feuchten Luft überzogen wird, ist dieses Dryd mit Kohlensäure verbunden. Das rothe Dryd wird ebenfalls erhalten, wenn man eine verdünnte Auflösung des Eisens in Schwefelsäure an die atmosphärische Luft hinstellt, und dann eine Auflösung von Alkali in dasselbe tröpfelt, wodurch dieses Dryd niedergeschlagen wird.

Dieses Dryd hat, wenn es rein ist, eine schön rothe Farbe, die an das Karmoisinrothe grenzt. Häufig hat es eine Schattirung von Gelb oder Braun; diese Farbenunterschiede

schlebe scheinen von einem Antheile Wasser herzurühren, und das Dryd sich dann im Zustande eines Hydrates zu befinden. Es ist ohne Geschmack. Vom Wasser wird es nicht aufgelöst; in Säuren löst es sich hingegen auf, wiewohl nicht mit der Leichtigkeit, wie das erste Dryd, und bildet bräunliche oder gelbliche Auflösungen, die einen süßlichen und adstringirenden Geschmack haben.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd wurde von nachstehenden Chemisten folgendermaßen angegeben. Von

Proust	100 Eisen + 48 Sauerstoff
Ducholz	100 — + 42 —
Hassenfratz	100 — + 45 —
Berzelius	100 — + 44,25 —
Wollaston	100 — + 43,5 —
Thomson	100 — + 42,955 —

Das arithmetische Mittel aus diesen Angaben ist 44,284.

Mehrere Chemisten nehmen nach andere Oxydationszustände des Eisens an. Nach Gay Lüssac und Berthollet giebt es drei Eisenoxyde. Das erste Dryd besteht nach ihnen aus 100 Eisen; 28,3 Sauerstoff. Es kommt in der Natur nur in Verbindung mit Kohlensäure vor. Künstlich wird es erhalten, wenn man das schwefelsaure, mindest oxydirte Eisen durch Kali oder Natrium zerlegt. Im Zustande des Hydrates hat es eine weiße Farbe. Die Farbe des völlig trockenen Dryds ist unbekannt. Das zweite Dryd hat eine schwarze Farbe, in der Natur kommt es im Eisenglanz, im Magneteisenstein u. s. w. vor. Künstlich wird es erhalten, wenn Wasser durch Eisen in der Rothglühhitze zerlegt wird. In ihm sind nach Gay Lüssac 100 Theile Eisen mit 37,8



Sauerstoff verbunden. Das dritte Eisenoryd ist das rothe; es läßt sich künstlich durch die im Vorbergehenden beschriebenen Verfahrungsarten darstellen, außerdem bietet es uns die Natur häufig im Rotheisenstein, Brauneisenstein u. s. w. dar. Es ist aus 100 Eisen und 42,31 Sauerstoff gebildet.

Da den Erfahrungen von Herr Berzelius zufolge das mittlere Oryd von Gay Lüssac sich mit der größten Leichtigkeit in die beiden anderen zerlegen läßt, so hält er dasselbe nicht sowohl für ein eigenthümliches Oryd, als vielmehr für ein Gemenge aus dem mindest und höchst oxydirten Eisen. (Annales de Chimie et de Physique T. V. p. 150.)

Alle Eisenoryde werden von dem Wasserstoffgas bei allen Temperaturen, von der des anfangenden Rothglühens an bis zu der höchsten, zersetzt — ein Umstand, der nicht erwarten läßt, daß bei diesen Temperaturen das Eisen die Zersetzung des Wassers bewirken könne. Man sehe: Gay Lüssac a. a. O. B. I. S. 37.

8. Das Eisen übert eine sehr starke, chemische Anziehung gegen die Kohle; indem sich das Metall bei seiner Reduction mit einem Theile derselben verbindet. Auf dieser Verbindung beruhen die Unterschiede unter Rotheisen oder Gußeisen, Schmiedeeisen oder Stangen Eisen und Stahl. Die Natur bietet uns die Verbindung des Eisens mit der Kohle im Graphit dar.

a) Das Rotheisen oder Gußeisen ist das Eisen in dem Zustande, in welchem es gewöhnlich bei dem Ausschmelzen der Eisenerze erhalten wird. Es kann keinesweges als reines Eisen betrachtet werden, indem es stets Kohlenstoff, auch wohl Sauerstoff enthält. Ersteren gab ihm das Brennmaterial, letzterer rührt vielleicht zum Theil von dem

Sauerstoffe her, der ursprünglich mit dem Metalle im Erze verbunden war, zum Theil vielleicht von den heftigen Luftströmen, die durch das Gebläse dem schmelzenden Metalle zugeführt wurden. Die Gegenwart der Kohle im Gußeisen wurde zuerst durch Bergmann (Opusc. III. 1.) deutlich dargethan. Er zeigte, daß sie mit weniger Eisen zu einem eigenthümlichen Körper, dem Graphit, verbunden in demselben enthalten sey. Außer den angeführten Bestandtheilen enthält das Gußeisen öfters noch andere Stoffe, besonders Phosphor, Chrom, Mangan, Kieselerde und Alaunerde. Nachstehende Bestandtheile ergaben sich bei der Analyse von grauem und weißem Gußeisen, welche auf Veranlassung des französischen Bergwerkdepartements vorgenommen wurden. Hundert Theile des grauen Gußeisens enthielten: 93,15 Gußeisen; 2,76 Kohle; 2,21 Schlacke (Laitier-Eisenoxyd, verbunden mit Kalkerde, Kieselerde und anderen, dem Eisen fremdartigen Stoffen); Kupfer 0,08; Mangan 0,64; Phosphor 0,21 und eine Spur von Schwefel. Diese Angabe ist das arithmetische Mittel aus fünf Analysen. Im weißen Gußeisen ergaben sich als Bestandtheile: 96,27 Eisen; 0,66 Kohle; 1,48 Schlacke; 1,52 Mangan; 0,05 Kupfer; allein keine Spur von Schwefel. Diese Angabe ist das arithmetische Mittel aus drei Analysen. Eine Probe sehr reines Gußeisen, welche Herr Berzelius untersucht hat, enthielt: Eisen (mit Silicium und Magnesium) 91,53; Mangan 4,57; Kohle 3,9. Das Silicium betrug ein halbes, das Magnesium ein Fünftheil Procent. (Afsadlingar III. 152.)

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die metallischen Grundlagen dieser Erden als solche mit dem Eisen verbunden sind, und daß sie als Erden in Folge der bei der Analyse stattfindenden Drydation erscheinen.

Man unterscheidet drei Arten von Roheisen oder Gußeisen nach Verschiedenheit der Farbe und anderen Eigenschaften.

Weißes Roheisen hat auf dem frischen Bruche eine weiße Farbe; auch bemerkt man auf demselben Streifen oder Spuren einer unvollkommenen Krystallisation. Es ist ausnehmend spröde, kann nicht gebohrt noch gebogen werden, und springt leicht, wenn es plötzlich erhitzt oder abgekühlt wird.

Das graue Roheisen hat eine lichtgraue Farbe. Sein Gefüge ist körnig. Es ist weicher und weniger spröde, als die vorhergehende Art, und läßt sich schneiden, bohren, auf der Drehbank drehen. Man bedient sich desselben um Kanonen daraus zu gießen.

Das schwarze Roheisen zeigt auf dem Bruche eine dunkelgraue, in's Blaue sich ziehende Farbe, ein ungleiches Gefüge. Es ist weicher und schmelzbarer als die vorhergehenden Arten.

Die Erzeugung dieser Varietäten scheint nicht sowohl von dem Verhältnisse des Kohlenstoffes, den das Eisen bei der Reduktion an sich nimmt, als vielmehr von der Art und Weise, wie die Kohle mit dem Eisen verbunden ist, auch wohl von dem Aggregatzustande abzuhängen, der durch Umstände beim Ausschmelzen bestimmt wird. Das graue Roheisen wird in weißes Roheisen verwandelt, wenn man, nachdem es geschmolzen ist, es schnell erkalten läßt; es wird aber wieder zu grauem Roheisen, wenn man es aufs neue schmilzt und es langsam erkaltet. Bei dem von Natur weißem Roheisen ist dieses nicht der Fall. (Thenard, *Traité Élémentaire*; seconde édition T. I. p. 378.) Ein Antheil von Mangan scheint die Bildung des weißen Roheisens zu begünstigen.

Das Gußeisen schmilzt, wenn es ungefähr bis  $130^{\circ}$  Wedgwood erhitzt worden. Sein specifisches Gewicht variiert von 7,2 bis 7,6. Es zieht sich bedeutend zusammen, wenn es in Fluß kommt. Es läßt sich nicht zusammenschweißen; doch kann man, den Erfahrungen von Herrn Dickson zufolge, zwei Stücke Gußeisen mit einander verbinden, wenn man die Enden vorfichtig in eine geschmiedete eiserne Röhre schließt, und bis zu dem gehörigen Grade erhitzt, wobei die Röhre als eine Form dient, um zu verhindern, daß das geschmolzene Roheisen während der Operation nicht aus einander fällt. (Man sehe: Archiv für Bergbau und Hüttenwesen von C. J. B. Karsten B. II. S. 175.) Durch das im Vorhergehenden beschriebene Verfahren läßt es sich in Schmiedeeisen verwandeln.

b) Das Stabeisen oder Schmiedeeisen wird aus dem Roheisen durch Verfahrensarten erhalten, durch welche der Gehalt an Kohle abgeschieden wird, und die im Vorhergehenden beschrieben wurden. Es enthält nur noch einige Spuren von Kohle und anderen dem Eisen fremdartigen Substanzen, und kann, wie bereits bemerkt wurde, als reines Eisen betrachtet werden. Als von den Eigenschaften des Eisens im Vorhergehenden geredet wurde, wurde Eisen in diesem Zustande darunter verstanden.

c) Der Stahl ist ebenfalls eine Verbindung des Eisens mit Kohle, nur in geringerer Menge als im Roheisen. Man bedient sich mehrerer Verfahrensarten, um dieses für die Künste so wichtige Produkt darzustellen.

Das gewöhnliche Verfahren, welches man anwendet, ist die Cementation. Man wählt Stabeisen von der vorzüglichsten Beschaffenheit, das weder kalt noch rothbrüchig ist, und zu der harten Art des Eisens gehört, und schiebet

die Eisenstäbe mit Kohlenstaub in thönernen Kästen, die luftdicht verschlossen werden. Sie werden in einen Kegelförmigen Ofen so eingesezt, daß die Flamme sie von allen Seiten umspielen kann, sie dürfen daher nicht unmittelbar auf dem Heerde des Ofens aufstehen, sondern müssen hohl gestellt werden. Die Hitze darf nicht zu schnell, auch nicht zu stark gegeben werden. Das Feuer wird acht bis zehn Tage unterhalten. Man überzeugt sich von dem Fortschreiten der Operation, daß man die Probestäbe (die man aus den Seiten des Kastens, mit einer Decke von Thon gegen die atmosphärische Luft geschüzt, herausragen ließ) untersucht. Findet man, daß die Umwandlung des Eisens in Stahl vollständig erfolgt ist, so läßt man das Feuer ausgehen, und das Ganze sechs bis acht Tage erkalten.

Der auf diese Art bereitete Stahl wird Brennstaahl, Cementstaahl, auch Blasenstaahl, von den Blasen, die man auf seiner Oberfläche wahrnimmt, genannt. Um seine Güte zu erhöhen, wird er auf ähnliche Art wie das Schmiedeeisen geschmiedet. Er wird in sehr dünne Stangen ausgestreckt, dadurch erhält er ein festeres Gefüge. Zuweilen erweicht man die Stangen von Brennstaahl dadurch, daß man sie in einem Ofen erhitzt, schweißt sie zusammen, legt sie über einander, zieht sie aus, schweißt sie auch wohl noch einmal zusammen. Auf diese Art bildet man den sogenannten raffinirten oder gegerbten Brennstaahl.

Noch vollkommener wird der Staahl, wenn man den Brennstaahl mit etwas Kohlenpulver und einem Fluß aus gestoßenem Glase in einem geräumigen Schmelztiegel im Windofen schmilzt, und nachmals zu kleinen Stangen ausgießt. Diese schmiedet man, um ihr Gefüge dichter und gleichförmiger zu machen. Dieser Staahl, welcher sehr vorzügliche Eigenschaften besitzt, wird Sußstaahl genannt.

Man kann zur Bereitung des Gußstahles sich auch folgender von Clouet gegebenen Vorschrift bedienen. Man bringt in einem Schmelztiegel im Eisenfeuer ein Gemenge aus drei Theilen Eisen, einem Theile kohlenfauren Kalk und einem Theile feuchten Thon zum Schmelzen. Die Kohlen säure im kohlenfauren Kalk wird wenigstens zum Theil zersetzt; ihre Elemente verbinden sich mit dem Eisen, und verwandeln dieses in Stahl. (Journal des Mines T. IX.)

Der natürliche Stahl oder Rohstahl wird aus Roheisen verfertigt. Man schmelzt dieses in offenen Feuern oder in sogenannten Rohstahlherden ein, und sucht die Kohle durch die Einwirkung des Gebläses nach und nach aus dem Roheisen abzuscheiden, oder den Kohlengehalt des Roheisens so weit zu vermindern, daß es dadurch die Eigenschaften des Stahles erhält.

Der durch dieses Verfahren gewonnene Stahl hat in der Regel eine größere Güte, als der Brennstuhl, obgleich er dem guten Gußstahl in der Güte nachsteht. Man raffinirt ihn eben so wie den Brennstuhl oder macht ihn gleichförmiger, dadurch, daß man ihn zwischen Kohlen glühet und schmiedet.

Bergmann zeigte zuerst auf eine befriedigende Art, daß der Stahl durch Verbindung des Eisens mit Kohle erhalten werde. Löste er Schmiedeeisen in verdünnter Schwefelsäure auf, so fand er, daß sich eine größere Menge Wasserstoffgas entwickelte, als wenn ein gleiches Gewicht Stahl in dieser Säure aufgelöst wurde. Dieses ist ein Beweis, daß letzterer eine geringere Menge Wasser zersetzt, als ersteres — dieses rührte von einem Antheile Kohle her, welche zur Zersetzung des Wassers nicht beiträgt. Sie gab sich zu erkennen durch ein schwarzes, glänzendes Pulver, welches sich bei

der Auflösung des Stahles absetzte, und das Bergmann dem Graphit analog fand. Aus 200 Gewichtetheilen Stahl, die auf diese Art behandelt wurden, erhielt er einen Theil Graphit.

Bergmann's Versuche werden durch Monge, Wansdermonde und Berthollet bestätigt. Sie zeigten, daß bei der Umwandlung des Eisens in Stahl eine Gewichtszunahme stattfindet, und bemerkten, daß die Menge der chemisch verbundenen Kohle sich nicht genau aus der Menge Graphit bestimmen läßt, die sich während der Auflösung des Stahles abscheidet, indem ein Theil davon von dem während der Auflösung des Stahles sich entwickelnden Wasserstoffgas aufgenommen und fortgeführt wird.

Die Menge der Kohle scheint in den verschiedenen Varietäten des Stahles verschieden zu seyn. Im Durchschnitt beträgt die Gewichtszunahme des Eisens bei seiner Umwandlung in Stahl  $\frac{1}{15}$  bis  $\frac{1}{10}$  seines ursprünglichen Gewichtes. Je größer die Menge der in dem Stahle enthaltenen Kohle ist, um so spröder ist derselbe; und man kann eine so große Menge Kohle mit dem Eisen verbinden, daß die schätzbaren Eigenschaften des Stahles ganz verloren gehen. Die Menge der Kohle, die sich bei der Stahlbereitung mit dem Eisen vereinigt, wird größer, einmal, wenn das Verhältniß der bei der Cementation angewandten Kohle vergrößert wird, dann, wenn die Temperatur bei der Cementation sehr erhöht wurde. Die Gegenwart der Kohle im polirten Stahle läßt sich durch einen sehr einfachen Versuch zeigen. Man tröpfelt einen Tropfen Salpetersäure auf polirten Stahl, dieser verursacht dadurch, daß er das Eisen der Oberfläche auflöst, und den Graphit oder das kohlehaltige Eisen zurückläßt, einen Fleck.

Vauquelin hat ein sehr einfaches Verfahren angegeben, die Menge der in dem Stahle enthaltenen Kohle zu bestimmen. Er bringt bei der gewöhnlichen Temperatur Stahlfeile mit Wasser in Verührung, das mit schweflichter Säure gesättigt worden. Die Einwirkung ist nur langsam, allein nach Verlauf von einigen Tagen ist das Eisen gänzlich aufgelöst und von der Kohle getrennt. Letztere setzt sich in Gestalt sehr feiner Flocken ab, die man mehrere Male auswäscht, trocknet und wiegt.

Bergmann fand bei seiner Zerlegung des Stahles, daß einige Varietäten desselben Mangan und Kieselerde enthalten; auch glaubte man, daß manganhaltige Eisenerze Eisen geben, welches sich besonders zur Stahlbereitung eignet. Vauquelin überzeugte sich jedoch, daß wohl bereiteter Stahl außer Eisen und Kohle keine Bestandtheile ferner enthalte, und daß, selbst wenn er aus manganhaltigem Roheisen bereitet worden, kein Mangan in ihm angetroffen werde. Kieselerde und Phosphor, die er in mehreren von ihm untersuchten Stahlarten fand, sind keineswegs wesentliche Bestandtheile, sondern zufällige Verunreinigungen.

Der Stahl besitzt nachstehende Eigenschaften.

Er hat eine weißgraue Farbe. Wird er erhitzt, so läuft seine Oberfläche, wie bei dem Eisen, mit bunten Farben an, die eine Wirkung der Oxydation sind. Sein Bruch ist körnig. Er hat einen starken metallischen Glanz, und nimmt eine sehr schöne Politur an, die er wegen seiner Härte beibehält.

Er ist schmelzbarer als Eisen; man kann ihn hämmern und ausdehnen. Wird er bei einer hohen Temperatur gehämmert, so läßt er sich zu dünneren Platten als Eisen aus-



dehnen. Durch Hämmern wird sein specifisches Gewicht, so wie seine Geschmeidigkeit und Elasticität vermehrt. Das specifische Gewicht des Stahles in Stangen beträgt ungeführ 7,3 bis 7,4; nachdem er gehämmert worden 7,7. Mit der nöthigen Vorsicht erhitzt, läßt auch der Gußstahl sich zusammenschweißen, so wie Gußstahl und Stabeisen. Man darf jedoch den Gußstahl nicht zu sehr erhitzen, wodurch er ganz auseinander fällt. Nach Herrn Sylvester muß man sich bei dem Gußstahle zum Schweißsand des Borarglas oder des dunkelgrünen Glases, woraus die gewöhnlichen Flaschen gemacht werden, bedienen. (Archiv für Bergbau und Hüttenwesen von Dr. C. F. W. Karsten. B. II. S. 175)

Die Eigenschaft, welche den Stahl auszeichnet, ist die, daß wenn man ihn heiß in kaltes Wasser taucht, er ungemein hart und elastisch wird. Man nennt diese Operation das Härten des Stahles. Je heißer der Stahl, je kälter das Wasser ist, um so größer ist die Härte, welche er erlangt. Der Vorgang bei diesem schnellen Wechsel der Temperatur ist ganz mechanisch. Die Theilchen werden einander schnell genähert und vereinigt, und kommen nicht in die Lage, in welche sie eine langsamere Annäherung verfeßt haben würde, welche Geschmeidigkeit zur Folge hat. Man kann daher dem auf diese Art gehärteten Stahle seine Geschmeidigkeit wiedergeben, wenn man ihn erhitzt und langsam erkalten läßt.

Zu den verschiedenen Anwendungen, die man von dem Stahle machen will, wird ein verschiedener Grad von Härte bei demselben erfordert oder ein eigenthümlicher Grad von Glühhitze, der durch Versuche bestimmt werden muß, wozu man den zu härtenden Stahl aussezt.

Von der natürlichen Verbindung des Eisens mit der Kohle, dem Graphit oder Reißbley, wurde bereits Band I. Seite 369 geredet. Den Versuchen der Herren Allen und Pevys zufolge ist derselbe in 100 Theilen aus 95 Kohle und 5 Eisen zusammengesetzt. Künstlich erzeugt sich der Graphit beim Schmelzen des grauen Roheisens im Hohfen, denn die sogenannte Eisenfarbe kommt in chemischer Hinsicht mit dem Graphit ganz überein. Merkwürdig ist der Umstand, daß es im Königreiche Neapel Brunnenn giebt, in denen man von Zeit zu Zeit Ansammlungen von Graphit findet.

9. Wird in einem mit Kohle ausgefütterten Schmelztiegel ein Gemenge aus Kohle, Boraxsäure und Eisenfeile bis zum Schmelzen erhitzt, so wird ein Metallkorn von weißerer Farbe als das Eisen erhalten, aus dem sich, wenn man es mit Säuren behandelt, boronhaltiges Wasserstoffgas entwickelt. Man muß es demnach als eine Verbindung des Eisens mit Boron betrachten.

10. Das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel, wenn die Temperatur so weit erhöht wird, daß letzterer schmilzt. Bringt man eine Stange Schwefel an einen bis zum Rothglühen erhitzten eisernen Stab, so erfolgt eine chemische Verbindung unter ihnen, und da diese Zusammensetzung sehr leichtflüchtig ist, so schmilzt das Eisen. Auch läßt sich sehr leicht das Eisen mit Schwefel verbinden, wenn man ein Gemenge aus Eisenfeile und Schwefel einer mäßigen Hitze aussetzt. Die Verbindung ist mit einer lebhaften Lichtentwicklung vergesellschaftet.

Die Natur bietet uns zwei Verbindungen des Eisens mit Schwefel dar, welche in Hinsicht des Verhältnisses ihrer Bestandtheile verschieden sind, den Magnetkies und den Schwefelkies.

Im ersteren sind den Untersuchungen von Hatchett zufolge 63 Eisen mit 37 Schwefel oder 100 Theile Eisen mit 58,7 Schwefel verbunden. Der Schwefelkies hingegen ist aus 47 Eisen und 53 Schwefel zusammengesetzt, oder 100 Eisen sind mit 113 Schwefel vereinigt. In dem künstlich dargestellten Schwefeleisen ist der Schwefel in einem Verhältnisse enthalten, welches mit dem Verhältnisse der Bestandtheile in Magnetkies übereinkommt, indem nach Proust die Bestandtheile desselben 62,5 Eisen; 37,5 Schwefel sind. Durch unmittelbares Zusammenschmelzen des Eisens mit Schwefel läßt sich jedoch leicht ein größeres Verhältniß Schwefel mit dem Eisen vereinigen; man erreicht diesen Zweck, wenn man das auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene Schwefeleisen mit einem neuen Antheil Schwefel zusammenschmilzt. Es wird dann eine Zusammensetzung erhalten, welche in Hinsicht des Verhältnisses der Bestandtheile mit dem Schwefelkies übereinkommt.

Nach Verzeilus ist das Verhältniß der Bestandtheile in dem Schwefeleisen mit dem Minimum von Schwefel: 63 Eisen; 37 Schwefel oder 100 Theile Eisen sind mit 58,73 Schwefel vereinigt. In dem Schwefeleisen mit dem Maximum von Schwefel ist das Verhältniß der Bestandtheile 46,68 Eisen und 53,92 Schwefel oder 100 Eisen sind mit 117 Schwefel verbunden.

Nach Proust verbindet sich das Eisen mit dem Schwefel nur in diesen beiden Verhältnissen. Durch Abänderungen im Verhältnisse lassen sich jedoch den Erfahrungen von Herrn Hatchett zufolge Schwefelverbindungen, die in Ansehung des Verhältnisses der Bestandtheile zwischen jene Grenzen fallen, darstellen; ja er stellte ein Schwefeleisen dar, in welchem der Schwefel in einem noch geringeren

Verhältnisse vorhanden war, als in der ersten der angeführten Verbindungen, nämlich 26 Theile Schwefel gegen 100 Theile Eisen. Des Einflusses, den das Verhältniß des Schwefels auf die magnetischen Kräfte hat, wurde bereits Seite 410 ff. Erwähnung gethan.

Die Eigenschaften des Schwefeleisens sind nach Verschiedenheit des Verhältnisses der Bestandtheile verschieden. Ist der Schwefel in nur geringer Menge vorhanden, so hat die Zusammensetzung eine graue, mit Purpurroth und Gelb untermischte Farbe, einen gewissen Grad von metallischem Glanz, und wenn sie durch Schmelzen bereitet wurde, ein metallisches Gefüge. Sie ist spröde, giebt ein schwarzes Pulver, und ist sehr schmelzbar. Ist die Menge des Schwefels größer, so nähert sich das Produkt im Aeußern mehr dem natürlichen Schwefelkies, seine Farbe ist gelb und sein Glanz stärker. Wird es in verschlossenen Gefäßen der Hitze ausgesetzt, so läßt sich ein beträchtlicher Theil des Schwefels verflüchtigen.

Das Schwefeleisen mit dem Minimum von Schwefel wird, wenn es angefeuchtet der Luft ausgesetzt wird, zersetzt; es wird Sauerstoff absorbiert, und schwefelsaures Eisen gebildet. Wird verdünnte Schwefelsäure darauf gegossen, so findet eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas statt; durch die Säure erhält das Eisen das Vermögen, das Wasser zu zersetzen, wo sich dann Wasserstoffgas entwickelt, das einen Theil Schwefel auflöst. Das Schwefeleisen mit dem Maximum von Schwefel bietet nicht dieselben Erscheinungen dar, wenn es der Wirkung der Feuchtigkeit oder der verdünnten Säuren ausgesetzt wird. Die chemische Anziehung, welche der Schwefel in diesem Falle auf das Eisen äußert, scheint durch seine Menge so verstärkt zu werden,

daß die chemische Verbindung erhalten und die Oxydation des Metalles verhindert wird.

Selbst bei einer niedrigen Temperatur wirken Schwefel und Eisen, wenn ein Gemenge aus denselben angefeuchtet wurde, auf einander. Wird eine Mischung aus Eisen und Schwefel angefeuchtet der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so wird Sauerstoff absorbiert. Die Masse erhitzt sich, oft bis zur Entzündung.

11. Setzt man gleiche Gewichtstheile Eisen und kornete Phosphorsäure mit dem dritten Theile ihres Gewichtes Kohlenpulver in einem Schmelzriegel der Hitze aus, oder wirft man Stücke Phosphor auf rothglühendes Eisen, so wird Phosphoreisen gebildet. Dasselbe hat eine weiße Farbe, einen körnigen Bruch, ist spröde und schmelzbar. Nach Berthier ist es aus 20 Phosphor und 80 Eisen gebildet. Bergmann, welcher diese Substanz aus dem kaltbrüchigen Eisen, indem er es in verdünnter Salzsäure auflöste, erhielt, erklärte sie für ein eigenthümliches Metall, das er Eiderum nannte, und welches er für die Ursache der Kaltbrüchigkeit des Eisens hielt. Scheele und Klaproth zeigten den Ungrund dieser Annahme.

12. Mit der Chlorine bildet das Eisen zwei Zusammensetzungen.

Das Chlorineisen mit dem Minimum von Chlorine wird erhalten, wenn man Eisen in Salzsäure auflöst, die Auflösung zur Trockene verdunstet und die trockene Masse gegen den Zutritt der Luft geschützt alähert.

Die Farbe dieser Verbindung ist grau, aber steifig. Sie hat Metallglanz. Ihr Gefüge ist blätterig. Wird sie bis zum Rothglühen erhitzt, so schmilzt sie, wird aber nicht verflüchtigt. Im Wasser löst sie sich nur unvollkommen auf,

und die Auflösung liefert Krystalle von grünem schwefelsaurem Eisen.

Der Analyse von Dr. John Davy zufolge, der diese Zusammensetzung auch zuerst beschrieben hat, ist das Verhältniß der Bestandtheile in derselben:

Chlorine	53,43	100,00
Eisen	<u>46,57</u>	87,16.
	100,00	

Das Chlorineisen mit dem Maximum von Chlorine ist zuerst von H. Davy beschrieben, nachmals von John Davy genauer untersucht worden. Man erhält es, wenn man Eisendraht in gasförmiger Chlorine verbrennt, oder wenn man rothes salzsaures Eisen zur Trockene verdunstet, und in einer Röhre mit enger Mündung erhitzt.

Diese Zusammensetzung hat eine braune Farbe und einen Glanz, der dem des Eisenglanzes von der Insel Elba nahe kommt. In einer mäßigen Hitze wird sie verflüchtigt und bildet kleine, glänzende Krystalle, deren Gestalt nicht bestimmt worden ist. In Wasser löst es sich vollkommen auf, und die Auflösung stellt das rothe, salzsaure Eisen dar.

Der Analyse von Herrn John Davy zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Zusammensetzung:

Chlorine	64,9	100,00
Eisen	<u>35,1</u>	54,08.
	100,0	

13. Mit der Jodine verbindet sich das Eisen mit Leichtigkeit. Herr H. Davy erwähnte des Jodineisens zuerst; genauer ist es nachmals von Herrn Gay Lussac untersucht worden. Es wird gebildet, wenn man Eisen in Berührung mit dunstförmiger Jodine erhitzt.

Das Iodtneisen hat eine braune Farbe, und schmilzt bei der Rothglühhitze. In Wasser löst es sich auf und giebt damit eine hellgrüne Auflösung.

14. Die Schwefelalkalien scheinen durch Zusammenschmelzen sich mit dem Eisen zu verbinden; ihre wässrige Auflösungen lösen einen Theil Eisenfeile, wenn man sie damit kocht, auf. Aus diesen Auflösungen fallen Säuren das Eisenoryd in Verbindung mit Schwefelwasserstoff.

15. Die Oxyde des Eisens verbinden sich mit dem Wasser und bilden damit Hydrate. Die Natur bietet sie uns im Braun- und Gelbeisensteine dar. Das natürliche Hydrat enthält ungefähr 15 bis 19 Procent Wasser. Künstlich erhält man das Eisenhydrat, wenn mit Wasser befeuchtetes Eisen der Luft ausgesetzt oder ein Eisensalz durch ein Alkali gefällt wird.

16. Das Eisen verbindet sich mit mehreren Metallen.

a) Das Eisen verbindet sich mit Kalium und Natrium; die dadurch entstehenden Metallgemische sind jedoch nicht genau untersucht worden.

Das Eisen besitzt die Eigenschaft, unter Mitwirkung der Hitze dem Kalium und Natrium den Sauerstoff zu entziehen; allein auf der anderen Seite reduciren Kalium und Natrium die Eisenoxyde, und führen das Eisen in metallischen Zustand zurück.

b) Den Versuchen von Berzelius und Stromeyer zufolge geht die metallische Grundlage der Kiesel-erde oder das Silicium eine Verbindung mit dem Eisen ein, und Berzelius ist der Meinung, daß einige Eisenarten ihre eigenthümliche Eigenschaften durch das ihnen beige mischte Silicium erhalten.

Diese Verbindung hat eine silberweiße Farbe und ist geruchlos.

schmelzig. Soll Schwefelsäure sie auflösen, so muß man die Einwirkung der Säure durch Wärme unterstützen. Bei der Auflösung in Säuren bleibt ein Antheil Kieselerde zurück, die eine poröse Masse von der Größe des Metallgemisches darstellt. Das Verhältniß, in dem sich beide Naturkörper vereinigen, ist völlig unbekannt.

c) Mit dem Cererium hat Bauquelin das Eisen verbunden.

d) Wird Tantaloryd mit Eisenseile in einem kleinen Schmelztiegel stark erhitzt, so wird es reducirt, und das in metallischen Zustand versetzte Tantal verbindet sich mit dem Eisen. Das Metallgemisch ähnelt im Aeußern weißem Gußeisen, nur fehlt ihm das krystallinische Gefüge. Es ist so hart, daß es Glas ritzt. Salpetrichte Salzsäure löst das Eisen schwer auf, und läßt das Tantal im Zustande eines grauen Pulvers zurück.

e) Titan und Eisen geben ein graues Metallgemisch, mit gelben, glänzenden eingesprengten Theilchen, welches unschmelzbar ist.

f) Gleiche Gewichtstheile Eisen und Molybdän schmelzen leicht zusammen, und bilden ein sprödes Metallgemisch von blaugrauer Farbe und bedeutender Härte. Sein Bruch ist fein, schuppig und körnig. Vor dem Löthrohre schmilzt es mit Aufschäumen, allein ohne Funken. Ein Theil Eisen und zwei Theile Molybdän geben ein sprödes Metallgemisch von feinkörnigem Gefüge und lichtgrauer Farbe. Es ist magnetisch und schmilzt vor dem Löthrohre nicht. Unter allen Metallen scheint das Molybdän sich am leichtesten mit dem Eisen zu vereinigen.

g) Scheelium vereinigte sich mit welchem Gußeisen zu einem vollkommenen Metallkorn, dessen Bruch dicht und



von weißlicht brauner Farbe war. Es war hart, und fühlte sich rauh an.

h) Das Mangan verbindet sich mit der größten Leichtigkeit mit dem Eisen, ja es gehört zu den schwierigsten Aufgaben in der Chemie, dem Mangan allen Eisengehalt zu entziehen. Nach Herrn Musset scheint das Maximum, in welchem sich Mangan mit Eisen verbindet, das zu seyn, wenn 40 Theile Mangan sich mit 100 Theilen Eisen vereinigen, oder das Metallgemisch aus 71,4 Eisen und 28,6 Mangan besteht. Das manganhaltige Eisen wurde um so weniger vom Magnet gezogen, je mehr der Mangangehalt zunahm. Das Mangan giebt dem Eisen eine weiße Farbe und macht es spröde.

i) Arsenik und Eisen lassen sich durch Schmelzen mit einander vereinigen. Das Metallgemisch ist weiß und spröde, und kann krystallisirt erhalten werden. Man findet diese Verbindung in der Natur; sie ist den Mineralogen unter dem Namen *Mispickel* bekannt. Eisen läßt sich mit mehr als seinem Gewichte Arsenik verbinden.

Nach einigen verbessert ein Zusatz von Arsenik die Eigenschaften des Stahles, und eine eigenthümliche Art von Gußstahl, die aus Indien kommt, und *Wooß* genannt wird, enthält der Versicherung von *Tennant* zufolge Arsenik.

k) Wird ein Gemenge aus Eisenspänen und Selenium erhitzt, so vereinigt sich das Eisen auf der Oberfläche mit dem Selenium, allein ohne Feuererscheinung. Schüttet man hingegen in eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre erst Selenium, dann Eisenspäne, und erhitzt man letztere bis zum angehenden Glühen, so wird das Selenium in Gas verwandelt, das, indem es sich in diesem Zustande mit den Eisenspänen verbindet, die Masse zum Glühen bringt. Dieses dauert so lange, bis kein Selenium mehr

aufgenommen wird. Dabei backt das Seleniumeisen zusammen, und versperrt oft den Ausgang für die nachkommenden Dämpfe.

Das abgekühlte Selenisen ist metallisch, dunkelgrau, ein wenig in's Gelbe spielend, hart, spröde und körnig im Bruche. Wird Selenisen vor dem Löthrohre geröstet, so entweicht ein Theil Selenium als Dampf mit Verbreitung des Rettiggeruches, und schmilzt nach einiger Zeit zur schwarzen Kugel, welche unter dem Hammer zerspringt, glasigen Bruch hat, und selenisaures mindest oxydirtes Eisen zu seyn scheint.

1) Mit dem Antimonium läßt sich das Eisen durch Schmelzen vereinigen. Das dadurch gebildete Metallgemisch ist spröde, hart, von weißer Farbe. Sein specifisches Gewicht ist geringer als das arithmetische Mittel. Das magnetische Vermögen des Eisens wird (nach Seltzer) durch Verbindung mit Antimonium mehr geschwächt, als durch Verbindung mit mehreren anderen Metallen. Man erhält dieses Metallgemisch ebenfalls, wenn man zwei Theile Schwefelantimonium mit einem Theile Eisen in einem Schmelztiegel zusammenschmilzt. Sonst würde diese Verbindung eisenhaltiger Spießglanzkugeln, *Regulus antimonii martialis* genannt.

m) Das Metallgemisch aus Kobalt und Eisen ist sehr hart, und läßt sich schwer zerbrechen. Oft enthält das Kobalt einen kleinen Antheil Eisen, der sich nur sehr schwer davon trennen läßt.

n) Das Eisen läßt sich ungemein schwer mit dem Zink vereinigen, indem bei dem Feuergrade, der zum Schmelzen des ersteren erfordert wird, letzteres sich verflüchtigt. Das aus Eisen und Zink bestehende Metallgemisch ist nach Lewis hart, etwas geschmeidig, und von weißer, der

des Silbers sich nähernden Farbe. Malouin hat gezeigt, daß man sich des Zinkes statt des Zinnes zum Ueberziehen eiserner Geräthschaften bedienen könne; dieses beweist, daß unter beiden Metallen eine chemische Anziehung stattfindet.

o) Mit dem Wis muth vereinigt sich das Eisen nur unvollkommen, wiewohl das Eisen, wenn man es bei einer hohen Temperatur seiner Einwirkung aussetzt, davon spröde wird.

p) Mehrere Chemisten behaupten, daß Eisen und Blei sich bei keiner Temperatur mit einander vereinigen, sondern daß ersteres stets auf der Oberfläche von diesem schwimme. Muschenbroë vereinigte jedoch durch Schmelzen 400 Theile Eisen mit 134 Theilen Blei, und bildete ein hartes Metallgemisch, dessen Festigkeit noch nicht die Hälfte von der des reinen Eisens betrug. Das specifische Gewicht eines Metallgemisches aus zehn Theilen Eisen und einem Theile Blei beträgt nach ihm 4,25. Guyton Morveau hat durch Versuche gezeigt, daß wenn beide Metalle zusammenschmolzen werden, sich zwei deutlich von einander verschiedene Metallgemische bilden. Auf dem Boden des Schmelztiegels findet man ein Metallkorn von Blei, das wenig Eisen enthält; über ihm das Eisen mit wenig Blei verbunden.

q) Das Zinn läßt sich nur schwer mit dem Eisen vereinigen. Man erhält jedoch ein aus beiden bestehendes Metallgemisch, wenn man die Metalle in einem genau verschlossenen Schmelztiegel schmilzt, um den Zutritt der äußeren Luft möglichst abzuhalten. Bergmann erhielt bei seinen Versuchen über diesen Gegenstand zwei Metallgemische. Das eine bestand aus 21 Theilen Zinn und einem Theile Eisen; das andere aus 2 Theilen Eisen und einem Theile Zinn.

Das erste war geschmeidig, härter als Zinn, allein nicht so glänzend; das zweite war nur wenig geschmeidig, und so hart, daß es von dem Messer nicht angegriffen wurde.

Man kann jedoch Zinn und Eisen auch in anderen Verhältnissen mit einander verbinden. Ein Metallgemisch aus 8 Theilen Zinn und einem Theile Eisen ist brüchig, von feinem, dichten Korn, grauweißer Farbe, und schmilzt bei einer Temperatur, die etwas unter der Rothglühhitze ist. Bei der gewöhnlichen Temperatur wirkt weder das trockene noch feuchte Sauerstoffgas auf dasselbe. Wird hingegen die Einwirkung durch Wärme unterstützt, so wird dieses Gas absorbiert, und es werden Eisenoxyd und Zinnoxyd gebildet. Um dieses Metallgemisch zu bereiten, muß man den Tiegel dem Feuer einer Schmiedesse aussetzen, und die Metalle mit einer Decke von gestoßenem Glase bedecken.

Dieses Metallgemisch wird jetzt zum Verzinnen des Kupfers angewandt. Diese Verzinnung dauert mehr als viermal so lange, als die andere Verzinnung und ist mit keinen Nachtheilen vergesellschaftet.

Das weiße Blech ist Eisenblech, dem man auf beiden Seiten einen Ueberzug von Zinn gegeben hat. Will man Eisenblech verzinnen, so reinigt man es dadurch, daß man es in verdünnte Schwefelsäure taucht, und es mit Sand scheuert, möglichst von Oxyd. Es wird hierauf mit Wasser abgespült, getrocknet, und in ein Bad von Zinn, dessen Oberfläche mit Fett bedeckt ist, getaucht. Nachdem es so viel Zinn, als es vermag, angenommen hat, nimmt man es heraus, läßt es erkalten, und die Arbeit ist beendet. Man sehe über diesen Gegenstand: Samuel Parke's Anweisung, verzinntes Eisenblech zu verfertigen; im Auszuge in dem Journal of the Royal Institution N. VIII. p. 141.

Das Gewicht eines Massentheilchens Eisen beträgt nach Berzelius 678,43.

Die Anwendung der verschiedenen Arten des Eisens und Stahles sind so bekannt, daß es unnöthig ist, etwas darüber zu sagen.

Man sehe bei diesem Abschnitt: Klemen's Geschichte des Eisens. Aus dem Schwedischen übersezt von C. J. V. Karsten. Zwei Bände. Liegnitz 1814, 1815. Desselben Anleitung zur Kenntniß der größeren Eisen- und Stahlversedelung. Wien 1790. Drei Abhandlungen über die Preisfrage: Worin bestehet der Unterschied zwischen Roheisen und geschmeidigem Eisen? von Lampadius, Herrmann und Schindler. Leipzig 1799. A. Lampadius Handbuch der allgemeinen Hüttenkunde u. s. w. (Der vierte Band des zweiten Theiles). C. J. V. Karsten Handbuch der Eisenshüttenkunde Th. I. II. Halle 1816. I. H. Hassenfratz, la syderotechnie, ou l'art de traiter les mineraux de fer, pour en obtenir de la fonte du fer, ou de l'acier T. I—IV. Paris 1812.

## Zwanzigster Abschnitt.

### Von dem Kupfer.

Nächst dem Golde und Silber gehdrt das Kupfer unter die am längsten bekannten Metalle. In früheren Zeiten, in denen man mit der Bearbeitung des Eisens unbekannt war, bediente man sich des Kupfers vorzugsweise, um aus



demselben Geräthschaften für den häuslichen Gebrauch und Waffen zu verfertigen. Während des trojanischen Krieges waren die Waffen und Rüstungen der Krieger, wie wir aus dem Homer sehen, aus Erz — einer Mischung aus Kupfer und Zinn, verfertigt. Das Wort Kupfer scheint von der Insel Cypern abgeleitet werden zu müssen, wo es vielleicht zuerst entdeckt oder wenigstens von den Griechen vorzüglich bearbeitet wurde.

Das Kupfer kommt in sehr mannigfaltigen Verbindungen in der Natur vor. Man findet es I. als Gediegen Kupfer. II. Mit Sauerstoff verbunden; 2) im Rothkupfererz. Von diesem unterscheidet man nachstehende Arten: a) Blätteriges Rothkupfererz. Bestandtheile einer sibirischen Abänderung nach Klaproth: Kupfer 91; Sauerstoff 9. Chenevix fand in einer Abänderung aus Cornwall: Kupfer 88,5; Sauerstoff 11,5. b) Dichtes Rothkupfererz. c) Haarförmiges Rothkupfererz, Kupferblüthe. 3) im Ziegelerz. Von diesem kennt man zwei Arten: a) erdiges Ziegelerz; b) verhärtetes Ziegelerz. 4) in der Kupferschwärze. 5) im Kupfersmaragd. Bestandtheile nach Lowitz: Kupferoxyd 55; Kieselerde 33; Wasser oder vielmehr flüchtige Theile 12. Nach Bauquelin: Kupferoxyd 25,57; Kieselerde 28,57; kohlen-saure Kalkerde 42,85. III. Mit Schwefel verbunden 6) im Kupferglas. Dieses wird in zwei Arten getrennt: a) in dichtes. Bestandtheile einer Abänderung von Turya in Sibirien nach Klaproth: Kupfer 78,5; Schwefel 18,5; Eisen 2,25; Kieselerde 0,75. Einer anderen von Rothenburg an der Saale nach ebendemselben: Kupfer 76,5; Schwefel 22; Eisen 0,5. b) in blätteriges. Bestandtheile desselben nach Ullmann: Kupfer 79,5; Schwefel

19; Eisen 0,75; Kieselrde 1. 7) im Buntkupfererz. Bestandtheile einer Abänderung desselben von Hitterdahl in Norwegen nach Klaproth: Kupfer 69,5; Eisen 7,5; Schwefel 19; Sauerstoff 4; eine Abänderung von Rudelskadt in Schlesiens enthielt nach ebendemselben: Kupfer 58; Eisen 18; Schwefel 19; Sauerstoff 5. 8) im Kupferkies. Bestandtheile einer Abänderung desselben von St. Vel nach Gueniveau: Kupfer 30,2; Eisen 32,3; Schwefel 37; von Daigorry nach ebendemselben: Kupfer 30,5; Eisen 34; Schwefel 35. Bestandtheile einer Abänderung vom Churprinz unweit Freiberg nach Breitschneid: Kupfer 32; Eisen 34; Schwefel 33; nach Lamadius: Kupfer 41; Eisen 17; Schwefel 45. 9) im Fahlerz. Bestandtheile dreier Abänderungen vom Kröner, der jungen hohen Birke und vom Propheten Josnas: Kupfer 48—41—42,5; Eisen 25,5—22,5—27,5; Schwefel 10—10—10; Arsenik 14—24,1—15,6; Silber 0,5—0,4—0,9. Die letzte Abänderung enthielt außerdem Antimonium 1,5. 10) im Schwarzerz. Bestandtheile zweier Abänderungen dieses Erzes von Kapnik und von Zilla bei Klauenthal nach Klaproth: Kupfer 37,75—37,5; Antimonium 22—29; Eisen 3,25—6,5; Silber und Mangan 0,25—3; Schwefel 28—21,5. Außerdem enthielt die erste Abänderung 5 Zink. 11) im Weißkupfererz. IV. Mit Kohlensäure verbunden 12) in der Kupferlasur. Von dieser unterscheidet man zwei Arten: a) erdige Kupferlasur b) feste Kupferlasur. Bestandtheile der letzteren nach Pelletier: Kupfer 66 bis 70; Kohlensäure 18 bis 20; Sauerstoff 8 bis 10; Wasser 2. Nach Klaproth: Kupfer 56; Kohlensäure 24; Sauerstoff 14; Wasser 6. 13) im Kupfersammterz. 14) im



Malachit. Man unterscheidet a) faserigen Malachit. Bestandtheile nach Fontana: Kupfer 75; Kohlensäure und Sauerstoff 19,4; Wasser 5,6. b) dichten Malachit. Bestandtheile nach Klaproth: Kupfer 58; Sauerstoff 12,5; Kohlensäure 18; Wasser 11,5. 15) im Kupfergrün. Bestandtheile einer Abänderung aus Sibirien nach Klaproth: Kupfer 40; Sauerstoff 10 (?); Kohlensäure 7; Kieselerde 26; Wasser 17. Bestandtheile nach John: Kupfer 42; Sauerstoff 7,63; Kohlensäure 3; Kieselerde 28,37; Gyps 2,5; Wasser 17,5. 16) Im eisenschüssigen Kupfergrün. Man unterscheidet zwei Arten desselben a) erdiges eisenschüssiges Kupfergrün. b) schlackiges eisenschüssiges Kupfergrün. V. Mit Arsenikssäure verbunden. 17) Im Kupferglimmer. Bestandtheile nach Chenevix: Kupferoxyd 58; Arsenikssäure 21; Wasser 21. Nach Bauquelin: Kupferoxyd 39; Arsenikssäure 43; Wasser 17. 18) Im Linsenerz. Bestandtheile nach Chenevix: Kupferoxyd 49; Arsenikssäure 14; Wasser 35. 19) Im Strahlerz. Bestandtheile nach Chenevix: Kupferoxyd 22,5; Eisenoxyd 27,5; Arsenikssäure 33,5; Kieselerde 3; Wasser 12. 20) Im Olivenerz. Hievon unterscheidet man zwei Arten: a) blätteriges Olivenerz. Bestandtheile nach Chenevix: Kupferoxyd 60; Arsenikssäure 39,7. b) faseriges Olivenerz. Bestandtheile der nadelförmigen Abänderung nach Klaproth: Kupferoxyd 50,62; Arsenikssäure 45; Wasser 3,5. Bestandtheile einer zartfaserigen Abänderung nach Bauquelin: arseniksaures Kupferoxyd 86; arseniksaures Eisenoxyd 7; Wasser 5; Kieselerde 2. VI. Mit Salzsäure verbunden findet man das Kupfer 21) im Salzkupfererz. Bestandtheile des gemeinen nach Proust: Kupferoxyd 76,595; Salzsäure 10,638; Wasser

oder vielmehr Verlust bei'm Glühen 12,767. Nach Klaproth: Kupferoryd 70,5; Salzsäure 11,4; Glühungsverlust 18,1. Bestandtheile des sandigen nach Proust: Kupferoryd 73; Salzsäure 10,1; Glühungsverlust 16,9. VII. Mit Phosphorsäure verbunden 22) im Phosphorkupfer erz. Bestandtheile nach Klaproth: Kupferoryd 68,13; Phosphorsäure 30,95. VIII. Mit Schwefelsäure verbunden 23) im natürlichen Kupfer vitriol.

Um das Kupfer im Großen aus den Kupfererzen zu gewinnen, muß man nach Verschiedenheit der Erze ein verschiedenes Verfahren befolgen. Das gediegene Kupfer so wie diejenigen Erze, in welchen das Kupfer mit Sauerstoff und Kohlensäure verbunden ist, können bloß mit Kohle und den nöthigen Flüssigkeiten verschmolzen werden.

Ist das Kupfer mit Schwefel verbunden, so werden diese Erze geröstet, um den Schwefel zum Theil zu verflüchtigen; zugleich wird, da diese Erze häufig etwas Eisen enthalten, dieses dadurch zugleich zum Theil oxydirt. Das Erz wird hierauf geschmolzen. Das ausgeschmolzene Metall, welches Roßstein genannt wird, ist keinesweges reines Kupfer, sondern enthält die verschiedenen metallischen Bestandtheile, die sich in dem Erze befanden, nur ist ihm ein Antheil Schwefel und Eisen entzogen; dafür hat es eine größere Menge Sauerstoff angenommen. Auch das noch mit dem Erze vermengte taube Gestein wird als Schlacke abgeschieden.

Der Roßstein wird mehrere Male geröstet. Dadurch wird die Menge des Schwefels immer mehr vermindert. Das nachfolgende Schmelzen mit Kohle entzieht ihm einen beträchtlichen Antheil Sauerstoff. Das Kupfer befindet sich jetzt größtentheils im metallischen Zustande und wird Schwarz

Kupfer genannt. Außerdem bleibt ein Theil des Kupfers noch mit mehrerem Schwefel und Eisen verbunden zurück, welches man den Stein (Mittelstein, Armstein, je nachdem er öfter geröstet und durchgeschmolzen worden) nennt. Der Stein ist von dem Rohsteine wenig verschieden. War das Kupfer silberhaltig, so enthält der Mittelstein weniger Silber als der Rohstein; der Armstein enthält fast nichts davon.

Im Schwarzkupfer befinden sich noch etwas Schwefel und Eisen, und dasselbe muß garmacht werden. Zu dem Ende wird das in Stücke zer Schlagene Schwarzkupfer in tiegelartigen Höhlungen auf einem mit Kohlengestiebe und Lehm ausgeschlagenen Heerde geschmolzen und einige Zeit im Fluß erhalten. Das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel, und wird, nebst anderen Beimischungen, als Schlacke auf die Oberfläche des schmelzenden Kupfers ausgestoßen; durch einen über die Oberfläche des fließenden Metalles mit Hülfe des Gebläses geleiteten Luftstrom wird die Verschlackung befördert.

So wie das Kupfer gar ist, welches man daran erkennt, daß ein in das fließende Kupfer getauchter Eisenstab sich mit einer dünnen Kupferinde (dem Garspan) überziehet, wird das Feuer vermindert, indem man die Thätigkeit des Gebläses hemmt; die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers wird mit Wasser besprengt, und die erstarrte Oberfläche mit einer Zange herausgerissen, das unter derselben befindliche, noch flüssige Metall wird abermals mit Wasser bespritzt, und durch Wiederholung dieser Operation die ganze Masse des Garkupfers in Scheiben, welche man Rosetten nennt, verwandelt.

Das Rosettenkupfer wird auf den Kupferhämmern

noch einmal unter glühenden Kohlen vor dem Gebläse geschmolzen, und in erwärmte eiserne, mit Staubkalk ausgestrichene Gießpuckel gegossen. Die erhaltenen Metallstücke werden nachher gehämmert und ausgeschmiedet.

Enthält das Rosettenkupfer Silber oder Gold in solcher Menge, daß die zu hoffende Ausbeute die Scheidungskosten deckt, so wird es gesaigert. Der Saigerungsprozeß bestehet darin, daß man das silberhaltige Kupfer mit so viel Blei im Frischofen zusammenschmilzt, daß auf jedes Loth Silber im Centner Garkupfer 16 Pfund Blei kommen. Das geschmolzene Metallgemisch wird in Formen aus Lehm zu runden, dicken Kuchen (Saigerstücken) ausgegossen. Letztere werden senkrecht auf dem Saigerherde aufgestellt, und so stark erhitzt, daß das Blei in Verbindung mit den edlen Metallen ausfließt. Die rückständigen Kupferstücke (Kienstücke, Frischstücke) werden in dem Darrofen durch stärkere Erhitzung von dem bei der ersten Saigerung noch zurückgebliebenen Werkblei befreiet, und die von dem Blei erschöpften Kupferstücke (Darlinge) zu Garkupfer eingeschmolzen.

Man kann aus den schwefelhaltigen Kupfererzen das Kupfer auch auf nassem Wege gewinnen. Zu dem Ende verwandelt man das schwefelhaltige Kupfer durch Rösten in schwefelsaures, löst dieses in Wasser auf, und fällt aus der Auflösung durch hineingelegtes altes Eisen das Kupfer metallisch als Cementkupfer. In einigen Gegenden findet man in der Natur diese Verbindung des Kupfers mit Schwefelsäure (natürlichen Kupfervitriol) in Wasser aufgelöst, und benützt dann diese Auflösung auf die angegebene Art, um Cementkupfer darzustellen.

Die vorzüglichsten Kupferarten sind diejenigen, welche

aus reinen, kein Blei enthaltenden Kupfererzen gewonnen wurden; auch dürfen sie nicht gefäigert werden, indem in diesem Falle, selbst bei der sorgfältigsten Behandlung, immer ein Rückhalt an Blei bleibt. Unter den Kupferarten werden das japanische, so wie das ungrische, englische, Tyroler wegen ihrer Reinheit besonders geschätzt.

Um das Kupfer frei von fremdartigen Beimischungen oder in einem chemisch reinen Zustande darzustellen, kann man dasselbe in Salpetersäure auflösen und das Kupfer durch eine polirte Eisenplatte metallisch niederschlagen. Auch das schwarze Kupferoxyd, welches durch Zersetzung des kupferhaltigen Ammoniums erhalten wurde, giebt mit dem gleichen Gewichte gestoßenem Glase und Pech geschmolzen ein reines Kupferkorn.

1. Das Kupfer hat eine eigenthümliche rothe Farbe, welche man die kupferrothe zu nennen pflegt. Je reiner und freier von fremden Beimischungen dasselbe ist, um so höher, gleichartiger und reiner ist dieselbe.

2. Es hat einen besonders unangenehmen, ekelerregenden Geschmack. Wird es gerieben, so verbreitet es einen widrigen Geruch, der auch einige Zeit an den Händen, mit denen man das Kupfer gerieben hat, haftet.

3. Es hat einen ziemlich starken Glanz. Seine Härte ist nicht sehr groß, doch ist es härter als Silber. Sein specifisches Gewicht ist nach den verschiedenen Zuständen, in denen es sich befindet, verschieden. Lewis fand das specifische Gewicht des reinsten Kupfers, das er sich verschaffen konnte, gleich 8,830; Herr Hatchett bestimmte das Gewicht des feinsten schwedischen Kupfers gleich 8,895. Bergmann (Opusc. II. 263.) giebt das specifische Gewicht des schwedischen Kupfers gleich 9,3243; Cronstedt das des japanischen gleich 9,000 an.

4. Das Gefüge des Kupfers ist körnig oder hakig. Bei ganz reinem Kupfer läßt sich jedoch kein bestimmtes Korn auf dem Bruche wahrnehmen, indem sich die Körner wegen ihres innigen Zusammenhanges zu einer zusammenhängenden Masse zu verbinden scheinen.

5. Es besitzt einen sehr hohen Grad der Geschmeidigkeit und Zähigkeit, und wenn es in dieser Hinsicht das Eisen nicht übertrifft, so steht es ihm doch auch nicht nach. Es läßt sich zu ungemein dünnen Blättern durch Hämmern ausdehnen, und zu sehr feinem Drahte ziehen. Seine Festigkeit ist so bedeutend, daß ein Kupferdraht von 0,078 Zoll im Durchmesser ohne zu zerreißen ein Gewicht von 302,26 Pfund zu tragen vermag.

6. Wird es bis zu einer Temperatur von 27 Grad Wedgwood oder nach der Berechnung von Mortimer bis 1450° Fahrenheit erhitzt, so schmilzt es; und wird die Hitze über diesen Grad verstärkt, so wird es in sichtbaren Dämpfen verflüchtigt. Wenn es im Fluß steht, so erscheint seine Oberfläche von bläulich grüner Farbe, fast wie die des schmelzenden Goldes.

7. Läßt man das geschmolzene Kupfer langsam erkalten, so nimmt es eine krystallinische Gestalt an. Der Abt Mongez erhielt es in vierseitigen Pyramiden krystallisirt, die oft in einander gefügt waren.

Herr Samuel Lucas (Annales de Chimie et de Physique XII. p. 404.) hat die Bemerkung gemacht, daß schmelzendes Kupfer, das etwa zwei Stunden lang einem Ströme atmosphärischer Luft ausgesetzt war, sich mit Sauerstoff verbindet. Wurde dieses Kupfer in Wasser geworfen, so erfolgten heftige Detonationen, die sich bei einer anderen Probe, die unter einer Decke von Kohlen geschützt gegen den

Zugang der atmosphärischen Luft geschmolzen worden, Feisnesweges ereigneten.

Herr Chemillot, welcher diesen Versuch wiederholte (a. a. O. B. XIII. S. 301.), bemerkte zwar keine Entwicklung von Sauerstoffgas, allein die Detonation, welche erfolgte, wenn das geschmolzene Metall in Wasser geworfen wurde, war, als er den Versuch mit 30 Grammen Kupfer anstellte, so heftig, daß das Gefäß davon zerbrach.

7. Wird Kupfer der Luft ausgesetzt, so läuft seine Oberfläche nach und nach an; sie wird braun, und überzieht sich zuletzt mit einer dunkelgrünen Rinde. Diese besteht aus Kupferoxyd, das mit Kohlensäure verbunden ist.

Bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre erfolgt diese Oxydation des Kupfers nur langsam; wird aber eine Kupferplatte bis zum Rothglühen erhitzt, so belegt sie sich in wenigen Minuten mit einer Rinde von Oxyd, die sich von selbst beim Erkalten derselben in kleinen Schuppen von gelblich brauner oder bräunlich rother Farbe, die unter dem Namen von Kupferasche oder Kupferhammerschlag bekannt sind, ablösen. Die Kupferplatte zieht sich beim Erkalten bedeutend zusammen, allein die aus Oxyd bestehende Rinde zieht sich nur wenig zusammen; die oxydirte Rinde zerbricht demnach in Stücke und löst sich ab, wenn die unter ihr liegende Platte sich zusammenzieht. Man kann sich dieses Oxyd in jeder beliebigen Menge verschaffen, wenn man eine Kupferplatte abwechselnd erhitzt, und in kaltes Wasser taucht, in welchem Falle die Schuppen abfallen und sich auf dem Boden des Wassers sammeln.

Wird Kupfer nicht bis zum Glühen erhitzt, so läuft seine Oberfläche mit mannigfaltigen bunten Farben an.

Werden die Schuppen, die sich von dem Kupfer unter

den angegebenen Umständen ablösen, und deren Farbe von einem geringen Antheil metallischen Kupfers auf ihrer unteren Fläche in's Violette fällt, einige Zeit unter einer Muffel geglühet, so nehmen sie eine dunklere Farbe an, und werden endlich in ein schwarzes Pulver verwandelt, das Kupfer mit dem Maximum von Sauerstoff ist.

In einem sehr heftigen Feuer, oder wenn das Kupfer einem entzündeten Strom aus Sauerstoff und Wasserstoffgas ausgesetzt wird, entzündet sich das Metall, brennt mit lebhaftem Glanze und Verbreitung eines so intensiven grünen Lichtes, daß das Auge es kaum zu ertragen vermag. Das Produkt des Verbrennens ist ein Kupferoxyd.

Bis jetzt kennt man zwei Kupferoxyde, und es scheint auch nicht, daß sich das Kupfer in mehreren Verhältnissen mit dem Sauerstoffe verbinden könne. Das erste Kupferoxyd oder das mit dem Minimum von Sauerstoff verbundene Kupfer wird in der Natur von schön rother Farbe angetroffen; wird es aber künstlich bereitet, so ist es schön orangengelb. Das höchst oxydirte Kupfer ist schwarz, obgleich es im Zustande chemischer Verbindung mehrere Schattirungen von Blau, Grün und Braun annehmen kann.

a) Das erste Kupferoxyd wurde von Proust entdeckt, allein Cheneviz, der es von der Natur gebildet unter den Kupfererzen von Cornwallis antraf, hat sich vorzüglich um die Kenntniß seiner Eigenschaften verdient gemacht. Künstlich läßt sich dasselbe durch folgendes Verfahren darstellen. Man macht ein Gemenge aus 57,5 Theilen schwarzem Kupferoxyd und 50 Theilen metallischem Kupfer, das man im Zustande eines feinen Pulvers sich dadurch verschafft, daß man es aus seiner Auflösung in Salzsäure durch ein



ein Eisenblech niederschlug. Dieses Gemenge wird in einem Mörtel zusammengerieben, in einer Flasche mit Salzsäure übergossen, und die Flasche wohl verstopft. Es entwickelt sich Wärme, und es wird beinahe alles Kupfer aufgelöst. Schüttet man Kalt in diese Auflösung, so fällt das Kupferoxyd mit orangengelber Farbe nieder. Das leichteste Verfahren, dieses Oxyd darzustellen, ist jedoch dieses, daß man irgend eine Menge Kupfer unter Mitwirkung der Wärme in Salzsäure auflöst. Die grüne Auflösung, welche erhalten wird, schüttet man zugleich mit einigen Stücken zusammengerolltem Kupfer in eine Flasche, und verstopft diese sorgfältig. Die grüne Farbe verschwindet nach und nach, die Flüssigkeit wird dunkelbraun und undurchsichtig; zugleich setzen sich Krystalle von schmutzig weißer Farbe in Gestalt von Sandkörnern nach und nach ab. Schüttet man die Flüssigkeit oder die Krystalle in eine Auflösung von Kali, so fällt das orangengelbe Oxyd in reichlicher Menge zu Boden.

Chenevix giebt das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Oxyd folgendermaßen an: 100 Metall und 13 Sauerstoff. Wenig abweichend hiervon ist die Bestimmung von Berzelius. Nach diesem ist das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Oxyd:

Kupfer	88,78	100,0
Sauerstoff	11,22	12,5
	100,00	

b) Das höchstoxydirte Kupfer erhält man durch das Seite 448 angeführte Glühen des Kupferhammerchlages; oder wenn man Kupfer in Schwefelsäure oder Salpetersäure auflöst, die Auflösung durch Kalt fällt, und dann den Niederschlag hinreichend erhitzt, um das Wasser, welches er enthalten könnte, fortzutreiben.

Dieses Dryd ist ein geschmackloses, schwarzes Pulver, ohne allen Glanz. Es löst sich ohne Aufbrausen in Säuren auf, und bildet nach Beschaffenheit der Säuren grün oder blau gefärbte Auflösungen.

Nach Pröust ist das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd:

Kupfer	80	100
Sauerstoff	20	25

Die Angabe von Berzelius stimmt mit dieser überein.

8. Noch ist es problematisch, ob sich das Kupfer mit dem Kohlenstoffe verbindet. Priestley machte die Bemerkung, daß wenn man in Dunst verwandelten Alkohol über in einer Röhre glühendes Kupfer gehen läßt, eine schwarze zerreißliche Substanz gebildet werde, die er Kupferkohle (charcoal of copper) nannte.

Ban Marum hat diesen Gegenstand ebenfalls untersucht. Er erhitzte Kupferdraht in einer irdenen Röhre bis zum Rothglühen, und ließ dunstförmigen Alkohol darüber streichen. Es wurde Kohlenwasserstoffgas entwickelt, und der Kupferdraht überzog sich mit einer schwarzen Substanz.

In einem zweiten Versuche, in dem er eine größere Menge in Dunst verwandelten Alkohol durch die rothglühende Röhre hindurchgehen ließ, war aller Kupferdraht in eine ähnliche Substanz verwandelt, und die 748 Gran Kupfer wogen jetzt 1049 Gran. Der so veränderte Kupferdraht war brennbar; er brannte mit Lebhaftigkeit in Sauerstoffgas, und es wurde Kohlenensäure erzeugt. Der Rückstand bestand zum Theil aus Kupferoxyd, zum Theil aus Kohle. (Annales de Chimie T. XXX. p. 322.)

9. Stratificirt man gleiche Theile Schwefel und

Kupfer abwechselnd in einem Schmelztiegel, so kommen sie bei der Rothglühhitze in Fluß, und verblinden sich mit einander. Das Schwefelkupfer, welches durch dieses Verfahren erhalten wird, ist eine spröde Masse von schwarzer oder sehr dunkel blaugrauer Farbe, die weit schmelzbarer als Kupfer ist. Dieselbe Zusammensetzung wird erhalten, wenn man aus Schwefel und Kupferfelle einen Teig macht oder wie Thomson fand, beide Stoffe auch ohne Wasser mit einander mengt, und eine hinreichende Zeit an der Luft stehen läßt.

Werden acht Theile dem Gewichte nach Kupferfelle mit drei Theilen Schwefelblumen in einem gläsernen Kolben auf Kohlen gestellt, so schmilzt die Mischung, hierauf erfolgt eine Art von Explosion, sie wird glühend, und wenn man sie vom Feuer nimmt, so fährt sie einige Zeit lang fort, wie eine glühende Kohle zu glühen. Wird sie jetzt untersucht, so findet man sie in Schwefelkupfer verwandelt. Dieser merkwürdige Versuch wurde zuerst von den vereinten holländischen Chemisten Diemann, Troostwijk, Niewland, Vondt und Laurenburg im Jahre 1793 angestellt. Sie fanden, daß das Verbrennen am glänzendsten erfolgte, wenn die Mischung in dem oben angegebenen Verhältnisse gemacht wurde. Sie überzeugten sich ferner, daß dieser Erfolg auch dann stattfand, wenn sowohl Schwefel als Kupfer möglichst frei von Feuchtigkeit waren; und daß es keinen Einfluß auf dieses Ergebnis hatte, ob das gläserne Gefäß mit Sauerstoffgas, oder atmosphärischer Luft, oder Wasserstoffgas, oder Stickgas, oder Wasser, oder Quecksilber angefüllt war.

Das Verhältniß der Bestandtheile im Schwefelkupfer fanden mehrere Chemisten folgendermaßen:

ff a

	Kupfer.	Schwefel.	
Proust	78	+ 22	= 100
Vauquelin	78,59	+ 21,31	= 100
Berzelius	79,618	+ 20,382	= 100

Die Bestimmung des Verhältnisses der Bestandtheile im Schwefelkupfer, das durch unmittelbare Verbindung des Kupfers mit Schwefel bereitet worden, ist jedoch mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Es scheint nämlich, daß das Kupfer sich unter diesen Umständen eben sowohl mit einem Antheile Sauerstoff als Schwefel verbindet, daß demnach die Gewichtszunahme, welche es erfahren hat, nicht ganz auf Rechnung des Schwefels kommt.

10. Marggraf war der erste Chemist, der Phosphorkupfer darstellte. Sein Verfahren war dieses, daß er Phosphor und Kupferoxyd zusammen destillirte. Plesslet bewirkte dadurch die Verbindung des Phosphors mit Kupfer, daß er 16 Theile Kupfer, 16 Theile Phosphorglas und 1 Theil Kohle zusammenschmolz. Auch wenn man Phosphor auf rothglühendes Kupfer wirft, wird diese Zusammensetzung erhalten.

Das Phosphorkupfer hat eine weiße Farbe, ist härter als Eisen; hat keine Geschmeidigkeit, und kann doch nicht leicht gepulvert werden. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen. Sein specifisches Gewicht ist gleich 7,1220. Es ist ungleich schmelzbarer als Kupfer. An der Luft verliert es seinen Glanz, wird schwarz und zerfällt in Pulver; das Kupfer ist oxydirt, und der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt. Wird es stark genug erhitzt, so verbrennt der Phosphor, und das Kupfer bleibt als eine schwarze Schlacke zurück.

Sage hat gezeigt, daß diese Zusammensetzung nicht

allen ihren Phosphor fahren läßt, selbst wenn sie mehrere Mal geschmolzen wird, sondern ungefähr  $\frac{1}{2}$  mit sich verbunden hält. In diesem Zustande könnte man es als Phosphorkupfer mit dem Minimum von Phosphor betrachten. Es ist schmelzbarer als Kupfer, hat die Härte, das Korn und die Farbe des Stahles, und nimmt eine eben so schöne Politur als dieser an.

Hundert Theile Phosphorkupfer bestehen nach Peltier aus 20 Phosphor; 80 Kupfer.

11. Wirft man Kupferfeile in gasförmige Chlorine, so entzündet sie sich, es wird eine feuerbeständige, gelbe Substanz gebildet, während ein anderer Theil sich im Zustande eines gelblich braunen Pulvers sublimirt. Die erste dieser Zusammensetzungen ist Chlorinekupfer mit dem Minimum; die zweite, Chlorinekupfer mit dem Maximum von Chlorine.

a) Das Chlorinekupfer mit dem Minimum von Chlorine wird erhalten, wenn man zwei Theile ährenden Quecksilbersublimat und einen Theil Kupfer erhitzt. Boyle bereitete es auf diesem Wege, und gab im Jahre 1666 unter dem Namen Kupferharz eine Nachricht davon (Shaw's Boyle. I. 252, 255). Proust stellte dasselbe dadurch dar, daß er salzsaures, mindestoxydirtes Zinn mit einer Auflösung von Kupfer in Salzsäure vermischte. Er erhielt ein weißes Salz, dem er den Namen salzsaures Kupfer gab. Chevreul fand in der Folge, daß diese Verbindung erhalten wird, wenn gleiche Gewichte schwarzes Kupferoxyd und gepulvertes metallisches Kupfer gemengt werden, und man auf das Gemenge in einem verschlossenen Gefäße Salzsäure wirken läßt. Auch bei der Destillation des grünen salzsauren Kupfers bemerkte Proust die Bil-

dung derselben. In der Retorte blieb eine graue Masse zurück, die Chlorinekupfer mit dem Minimum von Chlorine war. Es wird ebenfalls erzeugt, wenn man ein Kupferblech in ein mit grünem salzsaurem Kupfer angefülltes Gefäß taucht. Die grüne Farbe verschwindet nach und nach, und es werden kleine weiße Krystalle abgesetzt, welche diese Chlorineverbindung sind.

Das Chlorinekupfer mit dem Minimum von Chlorine hat eine bernsteingelbe Farbe und ist in gewissem Grade durchscheinend. Es schmilzt bei einer Hitze, die eben unter der Rothglühhitze ist. In verschlossenen Gefäßen wird es nicht zerseht; es sublimirt sich auch nicht bei einer starken Rothglühhitze; an der freien Luft hingegen entweicht es in weißen Dämpfen. In Wasser ist es unauflöslich. In Salpetersäure löst es sich ohne Aufbrausen auf. Wasser fällt es aus dieser Auflösung unverändert. Kali schlägt erstes Kupferoxyd nieder.

Der Analyse von John Davy zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Zusammensetzung:

Kupfer	64	100,00
Chlorine	36	56,25
	<hr/>	<hr/>
	100	

b) Das Chlorinekupfer mit dem Maximum von Chlorine wird erhalten, wenn grünes salzsaures Kupfer in einer Temperatur, welche  $400^{\circ}$  nicht übersteigt, zur Trockene verdunstet wird. Es hat eine bräunlich gelbe Farbe und ist wülverigt. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und wird zuerst weiß, nachmals grün. Die Hitze zerseht es, indem sie einen Antheil Chlorine fortreibt, und verwandelt es in Chlorinekupfer mit dem Minimum von Chlorine.

Das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Verbindung ist nach John Davy:

Kupfer	47	100,00
Ehlorine	53	112,76
	<u>100</u>	

12. Mit Jodine läßt sich das Kupfer leicht verbinden, wenn man beide Substanzen zusammen erhitzt. Es ist zweifelhaft, ob es nicht zwei Verbindungen der Jodine mit dem Kupfer gebe; dargestellt ist bis jetzt nur eine. Sie wird erhalten, wenn man jodinewasserstoffsaures Kali in die Auflösung von Kupfer in einer Säure bringt.

Dieses Jodinekupfer hat eine dunkelbraune Farbe. Es ist in Wasser unauflöslich. Das Verhältniß der Bestandtheile in demselben ist noch nicht auf dem analytischen Wege ausgemittelt worden. Die Angabe von Thomson: daß dasselbe aus 38,862 Kupfer und 61,138 Jodine gebildet sey, beruhet auf theoretischen Gründen, indem er voraussetzt, daß dasselbe aus einem Massentheilchen Kupfer und einem Massentheilchen Jodine bestehe.

13. Von dem Wasser wird das Kupfer nicht verändert. Selbst bei der Rothglühhitze wird das Wasser nur dann von diesem Metalle zersezt, wenn die Luft zu gleicher Zeit freien Zutritt hat; in diesem Falle wird die Oberfläche des Metalles oxydirt. Es ist eine allgemein bekannte Erfahrung, daß wenn Wasser in einem kupfernen Gefäße aufbewahrt wird, sich an derjenigen Stelle, die mit der Oberfläche des Wassers, also mit der Luft in Verbindung ist, eine grüne Rinde bildet, die man Grünspan nennt.

14. Das Ammonium löst das Kupferoxyd mit Leichtigkeit auf. Ist das Metall mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden, so hat die Auflösung eine dunkelblaue Farbe;

bei einem niedrigeren Grade der Drydation ist die Auflösung farbenlos.

Schüttet man Ammonium auf Kupferfeile und setzt es der Luft aus, so nimmt es eine blaue Farbe an; wird aber die Flasche, in welcher diese Mischung enthalten ist, verstopft, und der Zutritt der Luft abgehalten, so verschwindet die Farbe desjenigen Theiles der Flüssigkeit, welcher sich unmittelbar über dem unaufgelösten Kupfer befindet, nach und nach, und das Ganze wird endlich farbenlos. Läßt man nun die Luft Zutreten, so nimmt die Oberfläche der Flüssigkeit nach wenigen Minuten eine blaue Farbe an, die nach und nach dunkeler wird, und sich durch die ganze Flüssigkeit erstreckt.

Das metallische Kupfer muß auf der ersten Stufe des Versuches einen Theil des Sauerstoffes von dem in der blauen Auflösung befindlichen Dryd an sich genommen haben; dadurch wurde dieses auf einen niedrigeren Grad der Drydation gebracht, und die Auflösung wurde entfärbt. So wie die atmosphärische Luft zugelassen wurde, verband sich das Dryd mit einer größeren Menge Sauerstoff und die blaue Farbe wurde hergestellt.

Die Auflösung des Kupferoxyds in Ammonium giebt beim gelinden Verdunsten dunkelblaue Krystalle, in denen sich jedoch das Kupferoxyd im Zustande des Hydrates zu befinden scheint. Mit der Zeit verläßt an der Luft das Ammonium diese Krystalle, und als Rückstand bleibt kohlen-saures Kupferoxyd von grüner Farbe.

Die feuerbeständigen Alkalien äußern eine weit schwächere Wirkung auf das metallische Kupfer und auf die Dryde dieses Metalles. Einige behaupten, daß wenn eine Auflösung derselben mit Kupferfeile digerirt wird, erstere eine



blaue Farbe annehme; dieses ist jedoch keinesweges erwiesen. Bauquelin fand im Gegentheil, daß vollkommenes Kupferoxyd von Kali nicht in merklicher Menge aufgelöst werde. Auf diese Eigenschaft gründete er ein Verfahren, das Messing zu zerlegen, von dem in der Folge die Rede seyn wird.

15. Mit den Erden und Alkalien verschlackt sich das Kupfer auf trockenem Wege. Man kann sich seines Oxyds bedienen, um Glasflüssen eine blaue, in Verbindung mit Eisenoxyd und anderen Metalloxyden, um ihnen eine grüne Farbe zu ertheilen.

Herr Humphry Davy hat es wahrscheinlich gemacht, daß die blaue Lasurfarbe, die wir noch jetzt in den Ueberresten ägyptischer, griechischer und römischer Fresco-Malerei bewundern, ein mit Natrum bereitetes, durch Kupferoxyd gefärbtes Glas sey. Er giebt zur Bereitung desselben folgende Vorschrift: Ein Gemenge aus 15 Theilen kohlensaurem Natrum; 20 Theilen Quarz und 3 Theilen Kupferseile wird zwei Stunden lang geschmolzen, und das erhaltene Glas fein gemahlen. (Man sehe: Berlinische Nachrichten von Staats- und gelehrten Sachen Nr. 60 (18ten Mai) 1820.

Das unter dem Namen Kupferblau (cendres bleues) bekannte Pigment, dessen man sich zum Blaufärben des Papiers bedient, ist nach Pelletier eine Verbindung von Kalkerde mit höchstoxydirtem Kupfer. Wahrscheinlich macht aber auch ein Antheil Wasser einen wesentlichen Bestandtheil desselben aus, so daß es den Hydraten beizuzählen ist. Nach Pelletier's Vorschrift wird dieses Pigment folgendermaßen bereitet.

Man mischt gepulverten Kalk mit einer sehr verdünnten

Auflösung des höchstoxydirten Kupfers in Salpetersäure, und zwar in einem solchen Verhältnisse, daß aller Kalk von der Salpetersäure gesättigt wird. Dieses wird stets der Fall seyn, wenn man ein Uebermaas von dem salpetersauren Salze anwendet. Der Niederschlag wird mehrere Male wohl ausgewaschen. Man läßt ihn auf einem leinenen Tuche abtropfen, reibt ihn hierauf mit sieben bis zehn Procent (dem Gewichte nach) Kalk zusammen, und läßt das Gemenge trocknen.

Der Vorgang bei diesem Verfahren ist folgender. Indem man Kalk mit einem Ueberschuß von salpetersaurem Kupfer vermischt, so erhält man salpetersaure Kalkerde, welche auflöslich ist, und basisches, salpetersaures Kupfer von zarter grüner Farbe, welches unauflöslich ist. Durch das Wasser werden diese beiden Salze getrennt, und durch einen neuen Zusatz von Kalk ertheilt man dem basischen salpetersauren Kupfer eine blaue Farbe, indem sich alsdann etwas salpetersaurer Kalk und ein Kalkhydrat, so wie ein Kupferhydrat oder das eigentlich sogenannte Kupferblau bilden. Es wäre möglich, daß der geringe Antheil von salpetersaurem Kalk ein nicht unwesentlicher Bestandtheil wäre, indem derselbe als leicht zerfließlicher Körper vielleicht verhindert, daß das Wasser des Hydrates entweicht. (Annales de Chimie T. XIII.)

Dieses von Vellétier beschriebene Verfahren wird nicht von den Fabrikanten befolgt. Es scheint, daß sie dieses Pigment so bereiten, daß sie eine Auflösung von Pottasche (so wie sie im Handel vorkommt) mit einer Auflösung des höchstoxydirten schwefelsauren Kupfers vermischen, das niederfallende kohlensaure Kupfer auswachen und es mit Kalk, dem sie etwas Salmiak zusetzen, zusammenreiben.

Der Zusatz dieses Salzes, das vom Kalk zersezt wird, trägt sehr dazu bei, den Glanz der Pigmentes zu erhöhen. Es wird dadurch eine ammoniumhaltige Verbindung von sehr dunkeler Farbe gebildet.

Dieses blaue Pigment hat den Nachtheil, daß das damit bestrichene Papier seine schöne Farbe nicht lange behält. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an, und wird dadurch in kohlensaure Kalkerde und kohlensaures Kupfer verwandelt, und wird nach Verlauf von einigen Monaten grün. Diese Farbenveränderung erfolgt um so schneller, wenn es von den Sonnenstrahlen getroffen wird.

16. Das Kupfer verbindet sich mit den meisten Metallen. Mehrere dieser Metallgemische sind für die Künste von großer Wichtigkeit.

a) Mit dem Kalium und Natrium läßt sich, den Versuchen von Davy zufolge, das Kupfer verbinden. Die dadurch gebildeten Metallgemische zersezten das Wasser. Ihre übrigen Eigenschaften sind nicht untersucht worden.

b) Gleiche Theile Molybdän und Kupfer gaben nach Hielm ein Metallgemisch, das unter dem Hammer etwas nachgab, zuletzt aber in Stücken brach, ein körniges Gefüge und eine bläulichte mit Roth untermischte Farbe zeigte. Es ließ sich feilen; die angefeilte Fläche war blässer als Kupfer, und verlor an der Luft ihren Glanz nicht. Vier Theile Kupfer und anderthalb Theile Molybdän gaben ein Metallgemisch, das sich in seinen Eigenschaften nicht bedeutend vom Kupfer unterschied; wurde hingegen ein Theil Kupfer mit zwei Theilen Molybdän vermischet, so war das Metallgemisch spröde und von röthlich grauer Farbe. Salpetersäure löste das Kupfer auf, und ließ das weiße Molybdänoxid zurück.

c) Mit Scheelium gab das Kupfer ein Metallkorn von kupferrother Farbe, die sich dem Schwarzbraunen näherte. Das Metallkorn war schwammig und ziemlich dehnbar. Hundert Gran Kupfer und 50 Gran gelbes Scheels oxyd gaben ein Metallkorn, das 133 Gran wog.

d) Das Mangan läßt sich leicht mit Kupfer verbinden. Das Metallgemisch ist nach Bergmann sehr dehnbar, seine Farbe ist roth, und wenn es lange aufbewahrt wird, so wird es grün. Smelin hat mehrere Versuche angestellt, um auszumitteln, ob sich dieses Metallgemisch nicht darstellen lasse, wenn man schwarzes Manganoxyd mit Kupfer zusammenschmilzt. Es gelang ihm zum Theil, und er schlug vor, sich dieses Metallgemisches statt des aus Kupfer und Arsenik, von dem man in den Künsten Anwendung macht, zu bedienen.

e) Kupfer und metallisches Arsenik lassen sich in einem bedeckten Schmelztiegel durch Zusammenschmelzen mit einander verbinden. Man kann auch ein Gemenge aus Kupfer, weißem Arsenikoxyd und Kohlenstaub unter einer Decke von Kochsalz und Kohlenstaub schmelzen, um die Verührung der atmosphärischen Luft, wodurch das Arsenik oxydirt werden würde, abzuhalten. Ist die Menge des Arsens gering, so ist das Metallgemisch dehnbar, läßt sich hämmern, und nimmt eine schöne Politur an. Es läuft jedoch an der Luft mit der Zeit an, und seine Oberfläche wird schwarz. Häufig setzt man diesem Metallgemisch etwas Zinn oder Bismuth zu.

Das Weißkupfer, weißes Tombak wird durch Zusammenschmelzen von vier Theilen Kupferfeile, einem Theile weißem Arsenikoxyd und vier Theilen schwarzem Fluß bereitet, wobei die Oberfläche des schmelzenden Metalles mit Glaspulver bedeckt wird.

f) Kupfer und Selenium schmelzen mit Feuererscheinung zusammen, und die Verbindung fließt noch lange vor dem Glühen. Dieses Metallgemisch hat eine dunkelstahlgraue Farbe, einen dichten Bruch, und ähnelt dem Ansehn nach dem Schwefelkupfer. — Durch langsames Rösten wird es zerlegt. Im Anfange entweicht eine große Menge Selenium, nachher verändert es sich aber sehr langsam, und nach anhaltendem Anblasen in der äußeren Flamme bleibt eine Kugel zurück, die unter dem Hammer bricht, und im Bruche dunkelgrau ist.

In der Natur ist diese Verbindung ebenfalls angetroffen worden. Man sehe Seite 290.

g) Mit dem Antimonium verbindet sich das Kupfer durch Schmelzen mit Leichtigkeit. Besteht das Metallgemisch aus gleichen Theilen von beiden Metallen, so hat es eine schön violette Farbe, und ein spezifisches Gewicht, das größer ist als das arithmetische Mittel.

Auf einigen Saigerhütten wird bei'm Garmachen sogenanntes glimmerartiges Kupfer erhalten. Der Kupferglimmer erscheint in seiner Verbindung auf dem Garkupfer in Gestalt kleiner krystallinischer Blätter, von einer zwischen Goldgelb und Kupferroth das Mittel haltenden Farbe, und einer glatten, metallischglänzenden oder stark glänzenden Oberfläche. Bei genauer Untersuchung findet sich, daß die Blätter oft eine regelmäßig sechsseitige, tafelförmige Gestalt haben. Diese Krystallblättchen sind überaus innig mit dem Kupfer verbunden, und bilden auf demselben einen höchst zarten Ueberzug.

Dieser Glimmer ist als eine krystallifizierte Schlacke zu betrachten, die sich während des Processes des Garmachens durch Drydation von Kupfer und einiger mit demselben ver-

bundener fremdartiger Theile, besonders Antimonium bildete, sich aber nicht ganz mit der übrigen Schlacke vom Kupfer trennte. Werden solche glimmerige Kupfer verarbeitet, so wird vielleicht ein Theil der in dem Kupferglimmer enthaltenen fremdartigen Oxyde wieder reducirt, und geht in das Kupfer zurück. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß Garkupfer, welches vielen Glimmer zeigt, selbst einen nicht durch Oxydation ausgeschiedenen Theil von Antimonium, Blei u. s. w. enthält; dadurch spröder und härter als anders Kupfer wird, und sich darum zu manchen Anwendungen, als zur Messingsfabrikation, zur Anfertigung feiner Kupferdrähte u. s. w. nicht eignet.

Die Analyse des Kupferglimmers gab in 100 Theilen:

Kupferoxyd mit dem Minimum von Sauerstoff	54,25
Weißes Spießglanzoxyd	39,81
Bleioxyd	4,05
Silberoxyd	0,16
Eisenoxyd	0,07
Alaunerdehaltige Kieselerde	1,58
Schwefel	0,08
	<hr/> 100,00

Herr Stromeyer macht noch die Bemerkung, daß das diesen Glimmer führende Kupfer stets etwas Eisen, Blei, Silber und Antimonium enthält. Von Eisen und Blei zeigte sich nur eine Spur; der Gehalt des Antimoniums und Silbers steigt wohl auf 1 bis 2 Tausendtheile. Man sehe die weitere Ausführung dieses Gegenstandes in der Abhandlung der Herren Hausmann und Stromeyer Schwelger's Journal B. XIX. S. 241 ff.

h) Das Metallgemisch aus Cadmium und Kupfer

hat eine hellweiße, etwas in's Gelbliche spielende Farbe, ein sehr feinkörniges, schuppiges Gefüge, und ist sehr spröde, so daß es selbst zu einigen Procenten mit dem Kupfer verbunden diesem noch eine bedeutende Sprödigkeit ertheilt.

Wird dieses Metallgemisch einem Grade von Hitze ausgesetzt, bei welchem Kupfer schmilzt, so wird es zerlegt, und das Cadmium vollständig verflüchtigt. Hundert Theile Kupfer sind in dieser Verbindung mit 84,2 Cadmium verbunden. Hundert Theile Cadmium Kupfer enthalten demnach:

Cadmium	45,71
Kupfer	54,29
	<hr/> 100,00

i) Das Zink giebt mit dem Kupfer ein Metallgemisch, das seit den ältesten Zeiten bekannt ist. Nach dem Zeugniß des Aristoteles haben die Mossinder, ein am Pontus Eurinus wohnendes Volk, zuerst die Kunst, aus Galmei und Kupfer diese Zusammensetzung darzustellen, geübt, daher auch das deutsche Wort Messing oder Messing gekommen zu seyn scheint.

Im Großen wird das Messing folgendermaßen bereitet. Das Kupfer wird mit einem Zusatz von calcinirtem, gemahltem und mit Kohle beschicktem Galmei in dem Verhältnisse von 2 bis 5 Theilen Kupfer gegen 3 bis 6 Theile Galmei in offenen Tiegeln dem Feuer ausgesetzt. Zweckmäßiger ist es, die Tiegel zu bedecken, indem dadurch der Verflüchtigung der Zinkdämpfe mehr vorgebeugt wird. Die Oefen zum Messingschmelzen sind runde Tiegelöfen, auf deren Kost gewöhnlich sieben Tiegel auf Unterlagen im Kreise um einen achten größeren stehen, der dazu bestimmt ist, die geschmolzene Masse aus den übrigen aufzunehmen, damit der Guß aus einem einzigen Tiegel erfolgen kann.

Das durch das erste Schmelzen erhaltene Messing ist noch unrein, mit Kohle, Zinkoxyd und Galmei gemengt. Es wird Arco genannt und mit Messingabfällen und einem Zusatz von etwas Kupfer und Galmei von neuem eingeschmolzen. Die geschmolzene Masse wird dann in eine Form, welche durch große schwere Steine gebildet wird, zu Tafeln von 80 bis 100 Pfund am Gewicht ausgegossen. Diese Tafeln werden hierauf zerschnitten, und unter den Hämmeru oder Walzwerken weiter verarbeitet.

Bequemer ist die Bereitung des Messings durch unmittelbares Zusammenschmelzen von Kupfer und metallischem Zink, welches aber, um das Verbrennen des Zinkes möglichst zu verhindern, in bedeckten Tiegelu geschieht muß. Die innige Verbindung beider Metalle erfordert eine große Hitze, auch ist es rathsam, die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit umzurühren. Bei der ersten Schmelzung ist es gut, das fast bis zum Schmelzen erhitzte Zink in das schon geschmolzene Kupfer hineinzubringen, die geschmolzene Masse aber stets mit Kohlengestiebe bedeckt zu erhalten.

Es scheint, der Untersuchung von Chaudet zufolge, zwei Arten von Messing zu geben, die sich in dem Verhältniß ihrer Bestandtheile und auch in ihren Eigenschaften unterscheiden. Die eine enthielt 62 bis 66 Kupfer, 35 — 32 Zink, 2,86 — 2,15 Blei; die andere 70 Kupfer gegen 30 Zink. Letztere ist ungleich geschmeidiger, läßt sich aber nicht gut dreheln, indem die Spähne sich nur mit Mühe ablassen, und eignet sich vorzüglich zur Verfertigung von Geräthschaften, welche gehämmert werden müssen. Die erste Art war weniger streckbar, eignete sich aber mehr zu Drechslerarbeiten. (Annales de Chimie et de Physique. T. V. p. 321; übers. in Schweigger's Journ. B. XXI. S. 350.)

Dieses



Dieses ist von Thomson bestätigt worden. Das geschmelzigere Messing, das im Handel unter dem Namen des nürnbergischen oder holländischen Messings vorkommt, enthält, seinen Untersuchungen zufolge, zweimal so viel Kupfer als die sprödere Sorte. Kaum braucht wohl bemerkt zu werden, daß der Bleigehalt nicht absichtlich ist, sondern davon herrührt, daß die angewandten Materialien zufällig mit Blei verunreinigt waren. Da das Blei sich nur schwer mit dem Kupfer verbindet, so muß, wenn man absichtlich dem Messing diesen Zusatz geben will, entweder die Masse mehrere Mal umgeschmolzen oder gleich anfänglich ein solches Kupfer gewählt werden, das schon mit der erforderlichen Menge Blei vollkommen legirt ist. Im englischen Messing sind 16 Theile Kupfer gegen 9 Theile Zink enthalten, oder 100 Theile englisches Messing enthalten 64 Theile Kupfer, 36 Theile Zink.

Das Messing ist leichtflüssiger als Kupfer. Es läßt sich, wenn es kalt ist, hämmern, es sey denn, daß die Menge des Zinkes unverhältnißmäßig groß wird. Wird es erhitzt, so ist es spröde. Es ist geschmelzig, läßt sich zu sehr feinem Draht ausziehen, und besitzet, den Versuchen von Muschenbroë zufolge, einen höheren Grad der Zähigkeit als Kupfer. Sein specifisches Gewicht ist nach dem Verhältniß von Zink verschieden. Dr. Watson fand das specifische Gewicht von gewalztem Messing aus Bristol gleich 8,441, während Brisson das specifische Gewicht des gewöhnlichen gegossenen Messings nur zu 7,824 angiebt.

Man kann übrigens das Zink in sehr verschiedenen Verhältnissen mit dem Kupfer verbinden, das Tombac, Pinchbeck, Similor, Manheimer Gold, Prinzmetall sind dergleichen Metallgemische aus Kupfer und Zink in vers

schiedenen Verhältnissen. Je größer die Menge des Kupfers im Verhältniß gegen die des Zinkes ist, um so dunkler ist die Farbe des Metallgemisches, je größer die Menge des Zinkes, um so blässer ist sie.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesen Metallgemischen läßt sich nach *Vauquelin's* Vorschrift folgendermaßen ausmitteln. Man löst das zu untersuchende Metall in verdünnter Salpetersäure auf, fällt das Dryd durch eine Auflösung von Kali, und setzt ein Uebermaaß von Kali zu, um das Zinkoxyd aufzulösen. Das Kupferoxyd, welches zurückbleibt, wird wohl ausgewaschen und getrocknet. Hundert Gewichtstheile desselben zeigen 65 Theile metallisches Kupfer an. Ein anderes noch einfacheres Verfahren ist dieses: Man löst das Metallgemisch in verdünnter Schwefelsäure auf, und fällt das Kupfer durch Zink. (*Annales de Chimie T. XXVIII. p. 40.*)

Man hat vorgeschlagen, sich des Zinkes zum Ueberzug kupferner und eiserner Gefäße zu bedienen, dieses ist aber aus den Seite 348 angegebenen Gründen nicht thünlich.

k) Mit *Wismuth* bildet das Kupfer ein sehr sprödes Metallgemisch von blaßrother Farbe und einem specifischen Gewichte, welches genau das arithmetische Mittel des specifischen Gewichtes der beiden legirten Metalle ist.

l) Das Kupfer vereinigt sich nur dann mit dem *Blei*, wenn dieses geschmolzen und so stark erhitzt worden ist, daß es hell rothglühet, kocht und dampft. Wirft man bei dieser Temperatur Stücken Kupfer in dasselbe, so verschwindet sie bald. Das dadurch gebildete Metallgemisch hat eine graue Farbe, ist spröde, wenn es kalt ist, und hat ein edrignes Gefüge. Nach *Kraft* ist sein specifisches Gewicht geringer, als das arithmetische Mittel. Eine nur schwache

chemische Anziehung hält beide Metalle vereint. Wird das Metallgemisch einer Hitze ausgesetzt, welche nicht größer ist, als zum Schmelzen des Bleies erfordert wird, so fließt fast alles Blei aus, und das Kupfer bleibt beinahe rein zurück. Der kleine Rückhalt an Blei, der mit dem Kupfer vereinigt bleibt, läßt sich verschlacken, wenn man das Kupfer der Rothglühhitze aussetzt. Führt das Blei, welches auslaigert, etwas Kupfer mit sich, so schwimmt, wenn man es schmilzt, das Kupfer auf der Oberfläche, und läßt sich leicht hinwegnehmen.

m) Das Zinn verbindet sich mit großer Leichtigkeit mit dem Kupfer, und giebt Verbindungen, von denen sehr mannigfaltige Anwendungen gemacht werden. Je nachdem beide Metalle in diesem oder jenem Verhältnisse mit einander gemischt werden, erhält man Kanonenmetall, Glockenmetall, Bronze, die Masse zu den Spiegeln für Teleskope u. s. w.

Ein Zusatz von Zinn vermindert die Geschmeidigkeit des Kupfers; seine Härte, Festigkeit, Schmelzbarkeit und Klang werden hingegen dadurch vermehrt. Das specifische Gewicht des Metallgemisches ist größer, als die mittlere Dichte beider Metalle. Aus den Versuchen von Herrn *Briche* geht hervor, daß die Vermehrung der Dichte mit der Menge des Zinnes zunimmt, und daß, wenn das Metallgemisch aus 100 Theilen Kupfer und 10 Theilen Zinn besteht, dieselbe ein Maximum sey. Das specifische Gewicht des Metallgemisches ist alsdann 8,87. Werden von beiden Metallen gleiche Theile genommen, so ist das specifische Gewicht des Metallgemisches 8,79. Der Rechnung nach könnte dasselbe nur 8 seyn, es ist demnach um 0,79 größer geworden. (*Journal des Mines* An V. 881.) Um beide Metalle

genau zu mischen, müssen sie lange Zeit in Fluß erhalten und unablässig umgerührt werden, widrigenfalls sinkt der größere Theil des Kupfers zu Boden, und der größere Theil des Zinnes heget sich auf die Oberfläche. Dadurch werden zwei verschiedene Metallgemische gebildet, von denen das eine aus einer großen Menge Kupfer mit einer kleinen Menge Zinn, das andere aus einer großen Menge Zinn mit einer kleinen Menge Kupfer verbunden besteht.

Die Bronze oder das Erz in engerer Bedeutung des Wortes ist dasjenige Metallgemisch, in welchem die Menge des Zinnes in 100 Theilen nicht 10 bis 12 Theile übersteigt. Es hat eine graugelbe Farbe, ist härter als Kupfer, weniger dem Rosten ausgesetzt und schmelzbarer, so daß es dünn fließt und sich leicht in Formen gießen läßt. Man bedient sich desselben zum Gießen von Statuen und Kanonen. In England nimmt man zum Kanonenmetall oder Stückgut 8 bis 12 Theile Zinn auf 100 Theile Kupfer. Das reinste Kupfer erfordert den größten Zusatz von Zinn, das minder reine eine geringere Menge desselben. Dieses Metallgemisch ist klingender als Eisen, daher geben bronzene Kanonen einen weit lauterer Knall als eiserne. Die einzige Gießerei in England, in welcher bronzene Kanonen gegossen werden, ist zu Woolwich.

Herr Düssauffoy hat eine große Anzahl von Versuchen gemacht, um zu bestimmen, ob es nicht vortheilhaft seyn möchte, dem Kanonenmetall einen Antheil Eisen und Zink zuzusetzen. Er fand, daß dieser Zusatz auf 100 Theile Kanonenmetall höchstens ein bis anderthalb Procent verzinnetes Eisen oder 3 Procent Zink betragen dürfte, und daß es zweckmäßiger sey, sich des bereits mit Zinn verbundenen als des reinen Eisens zu bedienen, indem die Verreinigung

leichter erfolgt. (Annales de Chimie et de Physique T. V. p. 113 et 225.)

Die Alten bedienten sich der Bronze zur Verfertigung von mannigfaltigem Geräthe, desgleichen von Waffen, als Spieen, Schwerdtern und anderen schneidenden Werkzeugen. Nach den Untersuchungen von Dr. Pearson, der mehrere antike Geräthschaften zerlegt hat, scheint die antike Bronze aus acht bis neun Theilen Kupfer gegen einen Theil Zinn bestanden zu haben. Seinen Erfahrungen zufolge giebt dieses Verhältniß das härteste Metallgemisch, das sich am besten eignet, die Stelle des Eisens und Stahles zu vertreten. Dieses Metallgemisch mußte in einem Zeitalter, in welchem die Kunst, das Eisen zu bearbeiten, nur unvollkommen gekannt war, von der größten Wichtigkeit seyn. (Phil. Transact. 1796. p. 395.)

Die Ergebnisse, welche Herr Pearson erhielt, sind nachmals durch die Untersuchungen von Klaproth vollkommen bestätigt worden. Dieser fand antike Schwerdter, Messer, Ringe und andere Geräthe aus 87 bis 89 Kupfer, 13 bis 11 Zinn bestehend. (Beiträge. B. VI. S. 93.) Die große Härte, die man an den Waffen der Alten bemerkte, erregte bei einigen die Vermuthung, daß man im Alterthume eine besondere Kunst besessen habe, das Erz zu härten, die jetzt verloren gegangen sey.

Aus diesem Metallgemisch wurden ebenfalls häufig Münzen und Medaillen verfertigt, wie Diz bei der Zerlegung mehrerer griechischen, römischen und gallischen Münzen fand. Spiegel, Schalen, Gefäße, Zierrathen bestanden nach Klaproth aus einer ähnlichen Mischung, nur war das Verhältniß von Zinn größer.

Wird das Verhältniß des Zinnes vermehrt, so wird das

Metallgemisch spröder und klingender. Im Glockenmetall oder Glockengut beträgt die Menge des Zinnes ein Fünftheil bis ein Drittheil vom Gewichte des Kupfers, nach der Größe der Glocke und dem Schall, den man hervorbringen will. Zu Kirchenglocken nimmt man weniger Zinn, als zu Glocken für Thurmuhren; bei kleineren Glocken für Taschenuhren wird dem Metallgemisch etwas Zink zugesetzt. (Watson's Essays IV. 132.) Das englische Glockenmetall wird nach Swedenborg gewöhnlich durch Umschmelzen der bei dem Kanonengießen übrigbleibenden Schlacken erhalten. Nach Thomson ist das Verhältniß der Bestandtheile im englischen Glockenmetall: 80 Kupfer; 10,1 Zinn; 5,6 Zink und 4,3 Blei.

Das chinesische Gongmetall, aus dem in China musikalische Instrumente gefertigt werden, welche man Gong nennt, und die aus einer metallischen Scheibe von weniger Dicke, allein beträchtlichem Durchmesser mit einem wenig erhabenen Rande bestehen, die ausnehmend tönend sind, enthält nach Klaproth: 78 Kupfer, 22 Zinn; nach Thomson 80,427 Kupfer, 19,573 Zinn.

Die verschiedenen Metallgemische aus Kupfer und Zinn, von denen die Rede war, besitzen der Bemerkung von Herrn d'Arcet zufolge die Eigenschaft, daß wenn man sie härtet, sie sich sehr gut hämmern lassen. Nimmt man zwei Stücke Metall, das eine von Stückgut, das andere von Glockengut, die beide langsam erkaltet wurden, so wird das eine sich in geringem Grade hämmern lassen, das zweite wird spröde seyn. Macht man sie glühend und taucht sie in kaltes Wasser, so erhalten sie beide die Eigenschaft, sich hämmern zu lassen. Dieses erklärt die Art, wie die chinesischen Gongs gefertigt werden. Sie sind gegossen, dann bis

zum Rothglühen erhitzt, und in kaltes Wasser getaucht worden. Durch dieses Härten erhielten sie die Eigenschaft, sich mit dem Hammer bearbeiten zu lassen, wo man ihnen dann die Gestalt giebt, welche ihnen eigen ist. Es ist wahrscheinlich, daß sie nachmals zum zweiten Male bis zu einem gewissen Punkte erhitzt werden, worauf man sie ruhig erkalten läßt, welches sie mehr oder weniger spröde macht, und ihnen einen starken Klang ertheilt.

Da das Zinn weit leichtflüssiger und leicht oxydirbarer als Kupfer ist, so giebt dieses ein Mittel an die Hand, beide Metalle von einander zu trennen. (Man sehe: Fourcroy Annales de Chimie T. IX. p. 505 etc. Anfrye et Lecourt a. a. O. B. XLI. p. 1 et suiv.)

Wird dem Kupfer eine größere Menge Zinn zugesetzt, so wird ein Metallgemisch von weißer Farbe erhalten, das wegen seinem dichten Gefüge und der Fähigkeit, eine gute Politur anzunehmen, das Licht in einem vorzüglichen Grade zurückwirft, und sich zur Verfertigung von Spiegeln für Teleskope besonders eignet. Es hat überdieß den Vortheil, daß es an der Luft nicht anläuft. Den Versuchen von Wudge zufolge (Philos. Transact. Vol. LXVII.) ist das Verhältniß in diesem Metallgemische etwas weniger als ein Theil Zinn gegen zwei Theile Kupfer. Herr Edwards, der diesen Gegenstand mit besonderer Sorgfalt behandelt hat, fand, daß ein Metallgemisch aus 32 Unzen Kupfer und 15 bis 16 Unzen Zinn, zu dem Messing, Silber, Arsenik, von jedem eine Unze, zugesetzt wurden, die bis dahin bekannten Compositionen, um Metallspiegel daraus zu fertigen, übertriffe. Das Zinn und Kupfer werden in besonderen Schmelztiegeln geschmolzen, und wenn sie in Fluß sind, vermischt man sie mit einander. Die Mischung wird wohl durch ein

ander gerührt, und in kaltes Wasser geschüttet. Die andern Metalle werden bei einer zweiten Schmelzung zugesetzt. Das Arsenik scheint dem Metallgemische einen größeren Grad von Dichte und Festigkeit, das Messing mehr Zähigkeit zu geben, während das Silber die Weiße vermehrt. (Nicholson's Journ. 4to Vol. III. p. 490.)

Nach neueren Versuchen des Herrn Little macht das Silber das Metallgemisch zu weich und verhindert, daß es den höchsten Grad der Politur annimmt. Die Zusammensetzung, welche er als die vorzüglichere empfiehlt, ist folgende: 32 Gewichtstheile Stangenkupfer; 4 Theile Messing; 16½ Theile Zinn und 1½ Theile Arsenik.

Die Alten, denen die Glasspiegel unbekannt waren, bedienten sich der Metallspiegel. Klaproth, der das Fragment eines antiken Spiegels untersucht hat, fand als Bestandtheile desselben:

Kupfer	62
Zinn	32
Blei	6
	<hr/>
	100

Sieht man das Blei als eine zufällige Verunreinigung des Zinnes an, so hat man auch hier nahe das Verhältniß von zwei Theilen Kupfer gegen ein Theil Zinn.

Kupferne Gefäße, vorzüglich wenn man sich derselben als Küchengeschirr bedient, werden mit einer dünnen Lage Zinn überzogen, um die Oxydation des Kupfers zu verhindern, und die in denselben bereiteten Speisen gegen Vermischung mit diesem der Gesundheit so höchst nachtheiligen Metalle zu schützen. Man nennt diese Operation das Verzinnen der Gefäße. Die Oberfläche des zu verzinnenden Kupfers wird blank geschleuert, und man entfernt



sorgfältig alle Spuren von Oxydation. Zu dem Ende bespreuet man dieselbe mit gepulvertem Salmiak, erhitzt und reibt sie damit vermittelst eines Lappens anhaltend. Nach dem die Oberfläche des Kupfers recht glänzend geworden ist, so bringt man die erforderliche Menge Zinn auf dieselbe und erhitzt sie. Das Zinn kommt bald in Fluß, und wird durch Reiben vermittelst eines Wischels Berg über die Oberfläche des Kupfers verbreitet. Mit dem Reiben fährt man so lange fort, bis die Verzinnung beendigt ist. Zuweilen setzt man etwas Harz zu, um die Oxydation des Zinnes zu verhindern. Die Lage Zinn ist ungemein dünn. Bayen überzeugte sich, daß eine kupferne Pfanne von neun Zoll Durchmesser und drei Zoll drei Linien Tiefe durch das Verzinnen keine größere Gewichtszunahme als von 21 Gran erhielt. Es ist kein Vortheil dabei, wenn man die Lage Zinn dicker macht, indem eine mäßige Hitze das dicker aufgetragene Zinn zum Schmelzen bringt, und dieses abfließt.

n) Mit dem Eisen läßt das Kupfer sich nur sehr schwer vereinigen. Das Metallgemisch, welches dadurch erhalten wird, hat eine graue Farbe, sehr wenig Geschmeidigkeit, und ist strengflüssiger als Kupfer. Nach Lhenard wird dasselbe noch dann vom Magnete gezogen, wenn das Eisen nur  $\frac{1}{8}$  der Mischung ausmacht. Einigen Bemerkungen von Herrn Leva vassieur zufolge, rührt die Eigenschaft des rothbrüchigen Eisens zuweilen von der Gegenwart des Kupfers her.

Zehn Theile Kupfer und ein Theil Eisen sollen ein Metallgemisch geben, aus dem in England Schiffsnägeln gegossen werden. Das Tutanego besteht, nach Keir, aus Kupfer, Zink und Eisen.

Nach Bergelius ist das Gewicht eines Massentheils des Kupfer gleich 791,93.

Man sehe bei diesem Abschnitte außer den bereits angeführten Schriften: Herrmann über die allgemeinen Eigenschaften des Kupfers und über die Kenntniß seiner Erze u. s. w. Leipzig 1812. L. Suedenborgii regnum subterraneum etc. Dresdae 1734. Proust, Annales de Chimie T. XXVIII. p. 210. T. XXXII. p. 26; daraus in Crell's Annalen J. 1800. B. I. S. 39 und in Gehlen's Journal B. IV. S. 552.

### Einundzwanzigster Abschnitt.

#### Von dem Nickel.

Man findet das Nickel vorzüglich in einem Erze, welches man wegen seiner röthlichen Kupferfarbe auf Kupfer benutzen wollte, und das man, da man sich in seinen Erwartungen getäuscht sah, Kupfernickel nannte. Cronstedt zeigte im Jahre 1751 zuerst, daß dieses Erz ein eigenthümliches Metall enthalte, dem er den Namen Nickel gab, und dessen Eigenschaften von Bergmann im Jahre 1775 näher entwickelt wurden.

In der Natur kommt das Nickel unter nachstehenden Formen vor. I. Als Gediegen Nickel im Haarkies, der längere Zeit für Schwefelkies gehalten wurde, bis Klaproth zeigte, daß derselbe aus Nickel mit etwas Kobalt und Arsenik bestehe. II. Mit Sauerstoff verbunden kommt das Nickel vor: a) in der Nickelschwärze; b) im Nickelocker. Bestandtheile nach Herrn Stromeyer:



Nickeloryd mit einer Spur von Kobalt 37,35; Arsenikoryd 36,97; Wasser 24,33; Eisenoryd 1,33; Schwefelsäure 0,22. III. Durch Arsenik vererzt a) im Kupfernickel. Nach Herrn Professor Pfaff's Untersuchung enthält der Kupfernickel von Kiegersdorf Nickel 48,90; Arsenik 46,42; Eisen 0,34; Schwefel 0,8; Blei 0,56. Herr Professor Stromeyer fand in demselben: Nickel 44,206; Arsenik 54,726; Eisen 0,337; Blei 0,33; Schwefel 0,401. Herr Berthier fand im Kupfernickel von Allemont: Nickel 39,94; Kobalt 0,16; Arsenik 48,8; Antimonium 8; Schwefel 2; Spuren von Eisen und Mangan oder Arsenik; Nickel 88,55; Arsenik + Kobalt 0,35; Schwefelantimon 10. (Annales de Chimie et de Physique T. XIII. p. 52.) b) im Nickelglanz. Bestandtheile des von Helsing in Schweden nach Pfaff: Nickel 24,42; Arsenik 45,9; Eisen 10,46; Schwefel 12,36. c) im Nickel-Antimonerz. Bestandtheile nach Klaproth: Nickel 25,25; Schwefel 15,25; Antimonium 47,75; Arsenikoryd 11,75. IV. Mit Arseniksäure verbunden kommt das Nickel zu Allemont stets in Gesellschaft des Arseniknickels vor, und scheint durch freiwillige Zersetzung von diesem entstanden zu seyn. Zuweilen ist es dicht, von schön apfelgrüner Farbe, zuweilen zerreiblich, von grünlich weißer Farbe. Letztere Varietät wurde von Herrn Berthier analysirt. Er fand, unabhängig vom Wasser und arseniksaurem Kobalt, als Bestandtheile: Nickeloryd 51,2; Arseniksäure 48,8. (a. a. D. S. 56.) Eine Verbindung der Arseniksäure mit Nickelhydrat fand Herr Obbereiner in einem Erze, das auf dem Brauneisensteinsidze bei der Storzen-Seche in Kammsdorf bei Salfeld vorkommt. Als Bestandtheile ergaben sich: basisches arseniksaures Nickeloryd 75; Wasser 25. V. Mit Mangan verbunden im Niki-

Fel: Mangan. Bestandtheile nach Lampadius: 66 schwarzes Manganoxyd; 34 Nickeloxyd. Den Nickelerzen muß ferner Herrn Lampadius Wodankies beigezählt werden. Herr Stromeyer fand in demselben: Nickel 16,239; Kobalt nebst etwas Mangan 4,2557; Eisen 11,1238; Kupfer 0,7375; Blei 0,5267; Antimonium eine Spur; Arsenik 56,2015; Schwefel 10,7157.

Außerdem wird das Nickel als Bestandtheil im Meteor-eisen, dem Chrysoptas, Pimelith u. a. m. angetroffen.

Um das Nickel rein darzustellen, kann man sich des Verfahrens von Laugier bedienen, das Seite 316 angegeben wurde. Da das klee-saure Nickel, indem es sich abscheidet, stets einen, wenn auch nur kleinen, Hinterhalt von Kobalt hat, so muß es drei bis viermal mit Ammonium behandelt, und so wie seine Abscheidung erfolgt, stets mit kochendem Wasser ausgewaschen werden.

Die Menge von Kobalt, welche jedesmal abgetrieben wird, ist kaum bemerkbar; sie färbt die wässrige Auflösung, die nach Enwickelung des Ammoniums übrig bleibt, blaß rosenroth, und durch jede dieser Behandlungen nimmt das Nickel eine reinere grüne Farbe an.

Da nach der Bemerkung von Luppiti das Kobalt aus einer Auflösung, die beide Metalle, Kobalt und Nickel, enthält, durch ein kohlen-saures Alkali früher gefällt wird, als das Nickel, so kann man, wenn nur letzteres zu gewinnen die Absicht ist, sich dieses Trennungsmittels bedienen. Man röstet zu dem Ende das Erz, um so viel möglich das Arsenik zu entfernen, digerirt hierauf das geröstete und fein gepulverte Erz in zwei und einem halben Theile seines Gewichtes Salpetersäure, die mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden. Hat die Wirkung nachgelassen,

so wird die Auflösung filtrirt, um einen Antheil Arsenikoryd, der sich in dem Zustande eines Pulvers befindet, zu entfernen. Die Flüssigkeit wird hierauf durch Verdunsten bis auf den vierten Theil ihres Raummumfanges zurückgebracht, wo dann mehrere Krystalle von Arsenikoryd niederfallen, die man durch Filtriren absondert. Nunmehr schüttet man in die noch heiße Auflösung in Absätzen eine Auflösung von kohlensaurem Natrum. Das anfänglich sich niederschlagende wird fast reines Kobalt seyn, die folgenden Niederschläge sind ein Gemisch aus Kobalt und Nickel, die späteren werden eine reinere grüne Farbe zeigen. So wie der Niederschlag rein grün wird, filtrirt man die Flüssigkeit, verdünnt sie mit einem reichlichen Antheil Wasser, setzt ein Uebermaß von Säure zu, und läßt einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung hindurchgehen, um alles Arsenik niederzuschlagen. Dieses scheidet sich in Gestalt gelber Flocken ab. Nachdem diese gänzlich entfernt worden, so filtrirt man die Flüssigkeit abermals, und schlägt durch eine hinreichende Menge Kali das an Salpetersäure gebundene Nickel nieder. Dieses Dryd wird mit drei Procent Harz gemengt, mit Del zu einem Teige gemacht, und im Kohlentiegel dem heftigsten Feuer der Schmiedeesse ausgesetzt, wo dann ein geschlossenes Metallkorn, das Nickel ist, erhalten wird.

1. Das reine Nickel ist von weißer, nach Richter zwischen Silber und reines Zinn, nach Turke zwischen Platin und reinen Stahl fallenden Farbe, und giebt wie dieses, wenn man es auf der polirten Fläche eines harten Steines reibt, einen weißen Strich.

2. Es nimmt eine sehr gute Politur an. Es ist vollkommen dehnbar, und läßt sich nicht nur glühend zu Stäben, sondern auch kalt auf dem Ambos zu sehr dünnen Platten

ten strecken. Nach Richter läßt es sich zu Blättchen ausdehnen, deren Dicke geringer als  $\frac{1}{100}$  eines Zolles ist, dess gleichen zu Draht ziehen, dessen Durchmesser  $\frac{1}{8}$  eines Zolles nicht übersteigt.

3. Das Nickel besitzt magnetische Eigenschaften. Es wird nicht allein vom Magnete gezogen, sondern ist auch durch Mittheilung der Polarisation in eben dem Grade wie das Eisen fähig, so daß man aus ihm Magnethadeln verfertigen kann. Eine Beimischung von Arsenik, Glühen, Oxydation zerstören die magnetischen Eigenschaften desselben.

4. Das Nickel ist sehr strengflüssig und übertrifft hierin das Eisen. Eisenard vermochte nicht in der Hitze einer Schmiedeeise, in welcher weiches Eisen ohne Zusatz in Fluß kam, und der hessische Schmelztiigel anfang zu schmelzen, es als vollkommen geschlossenes Korn zu erhalten. Bei diesem Versuche schien das Metall sich sogar verflüchtigt zu haben, indem Metalltheilchen sich an den Deckel des Tiegels angehängt hatten.

Das Zusammenschweißen dieses Metalles glückte nur unvollkommen, denn es bildeten sich häufige Blättchen, die sich durch bloßes Auseinanderreißen trennen ließen. Bis zum Weißglühen erhitzt, wird es nach dem Erkalten weich, und läßt sich nach allen Richtungen biegen.

5. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Nickels fand Richter gleich 8,279, des geschmiedeten hingegen gleich 8,666. Turte giebt das specifische Gewicht des wenig gehämmerten Nickels gleich 8,402, des starkgehämmerten gleich 8,932 an.

6. Härte und Elasticität scheinen bei diesem Metalle nur gering zu seyn; ungleich größer hingegen seine ab-

solute Festigkeit und Zähigkeit. Es läßt sich zwar leicht feilen, allein es greift die Felle stark an; und nur wenn letztere mit Oel bestrichen ist, läßt es sich bearbeiten. Bei dem Feilen nimmt es schnell eine sehr hohe Temperatur an. Sein Vermögen, Wärme zu leiten, ist bedeutend.

7. An der Luft und unter Wasser wird es bei der gewöhnlichen Temperatur nicht verändert.

8. Den Beobachtungen von Luppüttl zufolge scheinen die Bereitungen aus dem Nickel giftige Eigenschaften (Annales de Chimie T. LXXX, p. 188.) zu besitzen.

9. Wird Nickel mäßig erhitzt, so läuft es bald an, und seine Oberfläche zeigt, nach Turke, dieselben Veränderungen der Farbe, die man bei dem Stahle, wenn dieser erhitzt wird, wahrnimmt. Seine Oberfläche wird anfänglich hellgelb, dann dunkelgelb, hellviolet und zuletzt blau, das in's Graue fällt.

Es scheint sich mit zwei Antheilen Sauerstoff zu verbinden. Das Nickel auf der niedrigsten Stufe der Oxydation hat eine schwärzlich aschgraue, das höchst oxydirte Nickel eine schwarze Farbe.

a) Das erste Oxyd wird leicht erhalten, wenn man Nickel in Salpetersäure auflöst, es durch Kali fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet, und bis zum Glühen erhitzt.

Nachstehende Chemisten haben das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Oxyd folgendermaßen angegeben:

Proust	100	Nickel	+ 26	Sauerstoff
Richter	100	—	+ 28,2	—
Luppüttl	100	—	+ 27	—
Korhoff	100	—	+ 27,255	—
Klaproth	100	—	+ 32,5	—



100. Thomson folgert aus Gründen der Theorie, daß in diesem Dryd 100 Theile Nickel mit 29,63 Sauerstoff verbunden sind.

Dieses Dryd ist ohne Geschmack, es löst sich in Säuren auf, und bildet mit diesen Auflösungen von grasgrüner Farbe. Im Ammonium ist es auflöslich; die Auflösung hat nach Nichter eine blaßblaue Farbe.

Das höchstoxydierte Nickel ist zuerst von Thénard untersucht worden. Es wird gebildet, wenn man einen Strom gasförmiger Chlorine durch Wasser, welches das erste Nickeloryd schwebend enthält, hindurchgehen läßt; ein Theil davon wird aufgelöst, und ein anderer nimmt eine schwarze Farbe an. Durch Erhitzen an der Luft konnte Turpatti das Nickel nicht vollständig oxydiren.

Dieses Dryd ist so wie das vorhergehende in Ammonium auflöslich. Die Auflösung ist aber mit Aufbrausen vergesellschaftet, das von Zerlegung eines Theiles des Ammoniums durch Verbindung seines Wasserstoffes mit einem Theil des im Dryd enthaltenen Sauerstoffes herrührt. Ein ähnliches Aufbrausen begleitet seine Auflösung in Säuren, das durch Entweichen eines Theiles seines Sauerstoffes veranlaßt wird. Nach Thénard muß dieses Dryd erst in den Zustand des ersten Dryds zurückgeführt werden, ehe seine Verbindung mit Säuren erfolgen kann.

Den Versuchen von Kötter zufolge enthält dieses Dryd anderthalb Mal so viel Sauerstoff als das vorhergehende. Das Verhältniß seiner Bestandtheile ist demnach 100 Nickel gegen 40,882 Sauerstoff.

10. Nach Turpatti enthält das Nickel stets einen Antheil Kohle, wenn man sich zur Darstellung desselben des von ihm angegebenen Verfahrens bedient. Bei der Auflösung

sung in Säuren bleibt die Kohle im Zustande von schwarzen Flocken zurück.

11. Die Verbindung des Schwefels mit Nickel läßt sich nach Cronstedt durch Zusammenschmelzen leicht bewerkstelligen. Das Schwefelnickel, welches er erhielt, war gelb und hart, mit kleinen, glänzenden Facetten; das Nickel, das er zu seinen Versuchen anwandte, war jedoch unrein.

Lampadius beschreibt das Schwefelnickel als gelblich weiß oder im Außern dem Kupfernickel ähnlich. Es wird vom Magnete nicht gezogen. Das Verhältniß der Bestandtheile ist nach ihm 100 Theile Nickel gegen 10 Theile Schwefel.

12. Mit dem Phosphor läßt sich das Nickel entweder dadurch verbinden, daß man Nickel mit glasiger Phosphorsäure und etwas Kohle erhitzt, oder daß man Stückchen Phosphor auf glühendes Nickel wirft. Das Phosphornickel hat eine weiße Farbe, und erscheint, wenn es zerbrochen wird, aus sehr zarten, mit einander verbundenen Prismen gebildet. Wird es erhitzt, so verbrennt der Phosphor, und das Metall wird oxydirt. Nach Pelletier besteht es aus 83 Theilen Nickel und 17 Theilen Phosphor. Das Nickel, welches zu diesen Versuchen diente, war jedoch keinesweges rein.

Nach Lampadius ist das Phosphornickel aus 100 Theilen Nickel und 13 Theilen Phosphor gebildet. Es hat nach ihm eine zinnweiße Farbe und Metallglanz. Es ist mäßig hart und sehr spröde. Sein Bruch ist blätterig, und es wird vom Magnete nicht gezogen.

13. Wird Nickel in gasförmige Chlorine gebracht, so brennt es nicht. Sein Oxyd wird nicht verändert, wenn

es gleich bis zum Glühen in diesem Gas erhitzt wird. Das Chlorinenickel läßt sich jedoch darstellen, wenn man Nickel in Berührung mit gasförmiger Chlorine läßt, oder wenn man trockenes salzsaures Nickel sublimirt. Es ist eine olivenfarbene Substanz, deren Eigenschaften nicht näher untersucht worden sind.

14. Kali und Natrum lösen das Nickeloxyd in geringer Menge auf; Ammonium nimmt eine größere Menge davon in sich. Den Versuchen von Thénard zufolge ist es das mindest oxydirte Nickel, welches vom Ammonium aufgelöst wird, und das höchstoxydirte Nickel wird durch die Einwirkung dieses Alkali in das mindest oxydirte Nickel verwandelt; indem sich ein Theil seines Sauerstoffes mit einem Theile des im Ammonium enthaltenen Wasserstoffes verbindet, wodurch ein Antheil Stickgas in Freiheit gesetzt wird.

Die Auflösung des Nickels in Ammonium, hat eine gesättigte blaue Farbe, die der der ammonischen Kupferauflösung ähnlich ist. Was aber für sie charakteristisch ist, ist der Umstand, daß ihre Farbe nach und nach in Purpurroth, zuletzt in Violett übergeht. Die violette Farbe wird bei dem Zusatz einer Säure in Grün verwandelt; ein Zusatz von Ammonium hingegen stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. Diesen Farbenwechsel betrachtet Richter als ein das Nickel charakterisirendes Merkmal.

Die Auflösung des Nickeloxyds in Ammonium wird, nach Phillips, durch einen Zusatz von Kalk oder Natrum zersezt. Er glaubte dadurch ein sicheres und leichtes Verfahren aufgefunden zu haben, das Nickel vom Kobalt zu befreien; indem das Oxyd des zuletzt genannten Metalles, wenn es in Ammonium aufgelöst ist, nur sehr langsam und

sparsam durch Kalt gefällt wird, während die Fällung des ersten unmittelbar und in reichlicher Menge erfolgt. Den Grund dieser Erscheinung findet er in der chemischen Verbindung beider Alkalien, wodurch die chemische Anziehung eines jeden derselben gegen das Oxyd geschwächt wird.

15. Das Nickeloryd läßt sich durch Schmelzen mit den verglasbaren Erden verbinden, und färbt die dadurch gebildeten Gläser hyacinthroth. Eine ähnliche Färbung ertheilt es dem Borax und dem phosphorsauren Natrum.

16. Das Nickel verbindet sich mit mehreren Metallen; von diesen Metallgemischen sind bis jetzt jedoch, so wie von dem Metalle selbst, sehr wenig Anwendung gemacht worden.

a) Gleiche Theile Molybdän und Nickel schmelzen zu einem Metallkorn, das im Innern eine hellgraue Farbe hat, sich unter dem Hammer etwas fließt, ehe es in Stücken springt, und von körnigem Gefüge ist. Es ist nicht magnetisch, und schmilzt vor dem Löthrohre nicht. Wurde das Verhältniß des Molybdäns vermehrt, so wurde das Metallgemisch strengflüssiger; in anderer Hinsicht blieben seine Eigenschaften nahe dieselben.

b) Mit Arsenik verbindet sich das Nickel mit Leichtigkeit, und selten findet man Nickel, dem ersteres nicht in mehr oder weniger großer Menge beigemischt ist. Das Metallgemisch hat einen Stich in's Rothe, beträchtliche Härte und ein specifisches Gewicht, das bedeutend geringer ist, als das arithmetische Mittel. Es ist nicht magnetisch. Eine Beimischung von Arsenik zerstört demnach eben so wie bei dem Eisen die magnetischen Eigenschaften.

c) Mit Kobalt vereinigt bietet die Natur das Nickel in mehreren Nickelerzen dar.

d) Nickel und Kupfer geben durch Schmelzen vereinigt ein geschmeidiges Metallgemisch von rother Farbe, welches den Borax hyacinthroth färbt.

e) Das Zink scheint durch Schmelzen mit dem Nickel sich nicht vereinigen zu lassen. Die Chinesen müssen jedoch ein Verfahren kennen, durch welches diese Verbindung sich leichter bewerkstelligen läßt; indem das weiße Kupfer oder Pak:song der Chinesen, nach Engeström, eine Verbindung aus Nickel, Zinn und Kupfer ist. Das Zink beträgt nach ihm  $\frac{7}{17}$  des Ganzen, und das Verhältniß des Kupfers zum Nickel ist wie 5 zu 13.

f) Mit dem Zinn giebt das Nickel, nach Bergmann, ein sprödes Metallgemisch.

g) Lampadius fand, daß Eisen und Nickel leicht zu einem völlig runden Metallkörne schmolzen. Das Metallgemisch bestand aus 100 Theilen Nickel und 40 Theilen Eisen. Dasselbe war mäßig hart, völlig dehnbar, und hatte die Farbe des Stahles. Der Magnetismus war derselbe, wie bei dem reinen Nickel. Das Nickel macht stets einen Bestandtheil des Meteoreisens aus.

16. Nach Berzelius ist das Gewicht eines Massenthcilchens Nickel gleich 739,51.

Man hat angefangen, sich des Nickeloryds in der Porzellanmalerei zu manchen grünen Farbenschattirungen zu bedienen. Auch hat man versucht, aus dem Metalle Magnetnadeln zu verfertigen.

Man sehe bei diesem Abschnitte: Cronstedt in den Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften B. XIII. 1751. S. 293; B. XVI. 1754. S. 38. Bergmanni Opuscula Vol. II. p. 251; Vol. III. p. 459; Vol. IV. p. 372. Pronst, Annales de Chimie Vol. LX. p.

275. Journ. de Physique T. LVII. p. 169. Thénard, Annales de Chimie Vol. L. p. 117. Tuputti, Annales de Chimie Vol. LXXVIII. p. 133. Laugier, Annales de Chimie et de Physique T. IX. p. 267. Philips Philos. Magaz. XVI. 312. Chenevix, Nicholson's Journal 8vo Vol. III. p. 287. Rothoff, Berzelius Lärbok i kemien II. 311. Richter im neuen allgemeinen Journal der Chemie B. II. S. 61; B. III. S. 244. S. 444. B. V. S. 699. Dessen neue Gegenstände u. s. w. St. IX. S. 64. Bucholz im neuen allgemeinen Journal u. s. w. B. II. S. 282; B. III. S. 201. Turte a. a. D. B. VII. S. 442. Schweigger's Journal B. XXVI. S. 270. B. XXVIII. S. 47.

## Zweundzwanzigster Abschnitt.

### Von dem Quecksilber.

Das Quecksilber, welches seit den ältesten Zeiten bekannt ist, wird in der Natur in folgenden Zuständen angetroffen.

I. Als Gediegen Quecksilber. II. Mit Silber verbunden. Natürlich Amalgam. Von diesem unterscheidet man nach Verschiedenheit der äußeren Gestalt und des Grades des Zusammenhanges der Theile zwei Arten: a) halbflüssiges und b) festes Natürlich Amalgam. Ersteres wird sowohl derb und eingesprengt als krystallisirt angetroffen. Heyer fand in dem krystallisirten



von Moschellandsberg: Quecksilber 74,55; Silber 25,45; in dem Erzen von Stahlberg: Quecksilber 66; Silber 34. Klaproth in dem von Moschellandsberg: Quecksilber 64; Silber 36. III. Durch Schwefel vererzt kommt es 1) in dem Zinnober vor. Kleine Abweichungen der Farbe, des Glanzes u. s. w. begründen die Unterscheidung in zwei Arten: a) dunkelrothen und b) hochrothen Zinnober. Klaproth giebt das Verhältniß der Bestandtheile eines dunkelrothen Zinnobers aus Japan folgendermaßen an: Quecksilber 84,5; Schwefel 14,75. In einer Abänderung aus Neumärktel in Krain fand derselbe: Quecksilber 85; Schwefel 14,25. Von dem hochrothen Zinnober fehlt eine chemische Analyse. 2) in dem Quecksilber-Lebererz. Verschiedenheit des Bruches und Glanzes machen es nöthig, diese Gattung in zwei Arten zu unterscheiden: a) in dichtes und b) schiefriges Quecksilber-Lebererz. Im dichten fand Klaproth: Schwefel 13,75; Kohle 2,3; Quecksilber 81,8; Kieselerde 0,65; Alaunerde 0,55; Eisenoxyd 0,2; Kupfer 0,02; Wasser 0,73. Herr Döbereiner giebt die Bestandtheile dieses Erzes folgendermaßen an: Quecksilber 83,72; Schwefelalkohol 16,279. IV. Mit Salzsäure verbunden kommt, wiewohl nur selten, das Quecksilber im Quecksilberhornerz vor. Als Bestandtheile soll es außer Quecksilberoxyd und Salzsäure auch etwas Schwefelsäure enthalten. V. Endlich erkannte John das unter dem Namen Weißbleterz von Johann Georgenstadt, wiewohl höchst selten, vorkommende Erz für eine reine Verbindung des mindest oxydirten Quecksilbers mit Salpetersäure.

Zur Darstellung des Quecksilbers bedient man sich vorzugsweise des natürlichen Zinnobers. Da derselbe,



wenn man ihn dem Glühfeuer aussetzt, zerlegt wird, und das Quecksilber sich als regulinisches Metall verflüchtigt, so darf man nur den Zinnober in Verbindung mit einer Substanz, welche den Schwefel absorbirt, unter dem Zutritt der Luft bis zum Glühen erhitzen, und eine Vorrichtung anbringen, um das sich verflüchtigende Quecksilber zu verdichten.

Im Zweibrückischen und in Böhmen destillirt man den Zinnober mit einem Zusatz von zerfallenem Kalk, in Zweibrücken aus großen eisernen Retorten, und zu Horowitz in Böhmen aus stehenden eisernen Zylindern, die mit Vorlagen aus gebranntem Thon versehen sind, in Galearndsen, welche wohl fünfzig Retorten fassen.

Zu Idria und in Spanien bedient man sich zur Zerlegung des Zinnobers der Schachtdöfen, welche unten ein mit vielen Oeffnungen versehenes Gewölbe haben, worauf die Erze ruhen. Zu Idria erfolgt die Verdichtung des Quecksilbers in großen Verdichtungskammern, von denen die erste unmittelbar mittelst eines gemauerten Kanals mit dem höchsten Punkte des Schachtes in Verbindung steht. Solcher Verdichtungskammern sind drei, vier und mehrere neben einander angebracht, und in der letzten befindet sich eine Oeffnung, aus welcher die Schwefeldämpfe in die freie Luft ausströmen. Der Boden dieser Kammern ist aus zwei geneigten Flächen zusammengesetzt, welche eine Rinne bilden, in welcher sich das niedergeschlagene Quecksilber sammelt, und aus welcher es von Zeit zu Zeit mittelst eines aus den Mauern der Verdichtungskammern hervorragenden Hahnes abgelassen wird.

In Spanien wurden die Quecksilberdämpfe sonst durch Klübeln, welche auf dem sogenannten Klüdelplan lagen, hindurchgeleitet. In dem oberen Theile des Schachtes besan-

den sich mehrere parallel neben einander liegende Oeffnungen, aus welchen die sich entwickelnden Quecksilberdämpfe aus dem Schacht in die an einander gefügten Aludeln geleitet wurden. Da diese Vorrichtung jedoch den Nachtheil hatte, daß viele Quecksilberdämpfe durch die nicht wohl verslebeten Aludeln verloren gingen, so hat man in neueren Zeiten an die Stelle derselben gemauerte Kanäle gesetzt.

Das im Handel vorkommende Quecksilber ist nicht immer rein, sondern häufig mit Blei und Bismuth vermischt, welches man besonders daran erkennen kann, daß das Quecksilber schnell sich mit einer grauen Haut überzieht, und beim Fortrollen auf Papier oder Holz einen Schweif nach sich zieht, der sich nicht leicht zu Kügelchen rundet. Durch Destillation kann man es von dem ersteren dieser Metalle befreien, weniger leicht von letzterem, indem es bei der Destillation zum Theil mit übergeführt wird.

Reines Quecksilber verschafft man sich, wenn man das rothe Quecksilberoxyd durch Hitze zersetzt. Für die meisten Anwendungen erhält man Quecksilber von einem hinreichenden Grade der Reinheit dadurch, daß man sein Gemenge aus gleichen Theilen fein zerriebnem Zinnober und Eisenfeile der Destillation in einer Retorte, deren Hals in eine halb mit Wasser angefüllte Vorlage eintaucht, unterwirft, und das erhaltene Quecksilber sorgfältig durch Druckpapier trocknet.

1. Die Farbe dieses Metalles ist silberweiß. Es besitzt einen lebhaften metallischen Glanz. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre ist es flüchtig. Von dieser Eigenschaft und seiner silberweißen Farbe hat das Metall den Namen Quecksilber erhalten, indem das Wort Quek oder Quik in den meisten nordwestlich europäischen Sprachen die Bedeutung von lebendig, flüchtig hat.

2. Dieses Metall hat weder Geruch noch Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist gleich 13,568 nach Cavendish und Briffon. Fahrenheit fand das specifische Gewicht dieses Metalles gleich 13,575; Thomson gleich 13,4228; Widdle bei einer Temperatur von 50° Fahr. gleich 13,613. Im festen Zustande ist sein specifisches Gewicht bedeutender. Widdle fand es gleich 14,465; Schulz gleich 14,391. Den Erfahrungen von Lavoisier und Laplace zufolge dehnt es sich vom Hauptpunkte bis zum Siedpunkte des Wassers um  $\frac{1}{400}$  seines Volumens bei dem Hauptpunkte aus.

3. Wird das Quecksilber einem hinreichenden Grade von Kälte ausgesetzt, so wird es fest. Diese Erfahrung wurde zuerst im Jahre 1759 von Braun zu Petersburg gemacht. Dieser, mit Versuchen über Kälte erregende Mischnngen beschäftigt, bemerkte, daß das Quecksilber in dem Thermometer, dessen er sich bediente, gefror, als er es in eine Mischung aus verdünnter Salpetersäure und Schnee taugte. Herr Hutchins sah es in der Hudson Bay durch natürliche Kälte fest werden, und fand, daß die Temperatur, bei welcher dieses erfolgte, gleich  $-39^{\circ}$  Fahr. war. Die Physiker haben, seitdem diese Thatsachen bekannt waren, häufig durch Anwendung von künstlicher Kälte das Quecksilber zum Gefrieren gebracht.

Bei dem Uebergange des Quecksilbers aus dem Zustande eines flüssigen in den eines festen Körpers findet eine bedeutende Verdichtung desselben statt. Cavendish folgerte aus den Versuchen von Braun und Hutchins, daß diese der Ausdehnung gleich sey, welche das Quecksilber erfährt, wenn seine Temperatur um 500° Fahr. erhöht wird; diese beträgt  $\frac{1}{4}$  seines Volumens. Dieser Umstand veranlaßte die Naturforscher zu einer irrigen Bestimmung der Temperatur,

bei welcher das Gefrieren des Quecksilbers erfolgt. Braun sah bei seinen Versuchen das Quecksilber bis auf  $-350^{\circ}$  Fahr. und in darauf folgenden Versuchen sogar bis  $-544^{\circ}$  und  $-556^{\circ}$  unter den eigentlichen Gefrierpunkt des Quecksilbers herabsinken. Indem Hutchins die von Cavendish aufgestellten Regeln zum Grunde legte, bestimmte er den eigentlichen Gefrierpunkt des Quecksilbers so, wie er oben angegeben wurde.

Bei dem Gefrieren des Quecksilbers wird eine Menge Wärme frei, die so bedeutend ist, daß dadurch die Temperatur des Metalles in seinem flüssigen Zustande um  $152^{\circ}$  Fahr. würde erhöht werden. (Journal de l'école polytechnique T. I. p. 123.)

Im festen Zustande besitzt das Quecksilber einen hohen Grad von Streckbarkeit, und läßt sich mit dem Hammer platt schlagen. In der Hudsons Bay wurde es auf einem Ambos zu Blättchen von der Dicke des Papiers geschlagen. Versuche über seine Zähigkeit und Festigkeit fehlen.

Bei'm Gefrieren des Quecksilbers nimmt dieses ein krystallinisches Gefüge an. Man bemerkt an demselben Streifen, die divergirend von verschiedenen Mittelpunkten auslaufen. Erfolgt das Gefrieren nur theilweise, und läßt man den flüssigen Antheil von dem gefrorenen abfließen, so nimmt man kleine oktaëdrische Krystalle wahr.

4. Wird Quecksilber bis zu  $656^{\circ}$  erhitzt, so fängt es an zu sieden. Es läßt sich vollständig in Dunst verwandeln, und aus einem Gefäße in ein anderes überdestilliren. Dieses ist, wie bereits bemerkt wurde, ein Mittel, das Quecksilber von mehreren Unreinigkeiten zu befreien.

Der Dunst des Quecksilbers ist unsichtbar und elastisch,

wie atmosphärische Luft; so wie bei dieser, wird durch Anwendung von Wärme seine Ausdehnbarkeit in's Unbegrenzte vermehrt, so daß er vermögend ist, die stärksten Gefäße zu zerbrechen. Geoffroy schloß auf Bitte eines Alchemisten Quecksilber in eine eiserne Kugel, die mit eisernen Bändern umgeben war, ein, und legte sie in's Feuer. So wie die Kugel rothglühend wurde, pläzte sie mit der Gewalt einer Bombe und alles Quecksilber wurde verstreuet.

5. Das Quecksilber läßt sich längere Zeit, ohne verändert zu werden, unter Wasser aufbewahren. In recht trockener Luft verändert es sich nach Jahren selbst dann nicht, wenn Wärme angewandt wird, wofern nur das Quecksilber nicht bis nahe bis zum Sieden erhitzt wird. Ist es hingegen durch andere Metalle als Blei, Wismuth verunreinigt, so läuft seine Oberfläche bald an, und belegt sich mit einem schwarzen Pulver. Es vereinigt sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoffe. Die dadurch gebildeten Dryde sind nach ihrer Farbe schwarzes und rothes Quecksilberoxyd genannt worden.

a) Schon Homberg suchte die Drydation des Quecksilbers (im Jahre 1699) dadurch zu bewerkstelligen, daß er eine zum Theil mit Quecksilber angefüllte Flasche an der Klapper einer Mühle befestigte. Boerhave befestigte in ähnlicher Absicht eine Flasche, die zum Theil mit Quecksilber angefüllt war, an dem Flügel einer Windmühle. Durch die stete Bewegung, in welche das Quecksilber unter diesen Umständen versetzt wurde, verwandelte sich dasselbe in ein schwarzes Pulver, dem er den Namen Aethiops per se gab.

In diesem Zustande stellt das Quecksilber ein schwarzes Pulver dar, ohne allen metallischen Glanz. Es hat einen kupfrigen Geschmack, und ist in Wasser unauflöslich.

Durch Digestion des Calomels mit alkalischer Lauge wird dieses schwarze Pulver ebenfalls erhalten.

Nach C e s s t r ö m ist das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd:

Quecksilber	100,00
Sauerstoff	3,99.

Die Herren Bouillon Lagrange und Vogel schütetelten längere Zeit Quecksilber in Flaschen, die mit atmosphärischer Luft, mit Sauerstoffgas und Stickgas angefüllt waren. Es fand keine Verminderung des Luftvolumens statt, und das Quecksilber war in ein graues Pulver verwandelt, das bei genauer Untersuchung als fein zerkleintetes Quecksilber befunden wurde. Nach Guibourt enthält das schwarze Pulver, das bei der Zersetzung des Calomels durch alkalische Lauge zurückbleibt, Kügelchen metallischen Quecksilbers, die vermittelst eines Vergrößerungsglases, ja mit dem unbewaffneten Auge sich wahrnehmen ließen, wenn das Metall einem starken Druck ausgesetzt wurde. (*Annales de Chimie et de Physique* T. I. p. 422.) Proust bemerkte jedoch bereits früher, daß dieses Dryd nur dann, wenn es frisch bereitet worden, gleichförmig sey, und daß es schnell den Drydationszustand verändere, indem ein Theil seinen Sauerstoff an den anderen abgibt, so daß es mit der Zeit ein Gemenge aus rothem Quecksilberoxyd und metallischem Quecksilber wird. (*Journal de Physique* T. LXXXI. p. 244.) In dem *Mercurius alcalisatus, saccharatus, gummosus* und in dem *Unguentum neapolitanum* befindet sich das Quecksilber ebenfalls im metallischen, nur äußerst fein zerkleinteten Zustande. (*Ann. de Chim.* LXXVIII. p. 220.)

b) Wird Quecksilber unter dem Zutritte der Luft an

haltend einer Temperatur ausgesetzt, die wenig niedriger ist, als die, bei welcher es verflüchtigt wird, so geht es nach und nach in ein Dryd von rother Farbe über. Um dieses Dryd darzustellen, kann man sich nachstehenden Verfahrens bedienen. Man schüttet Quecksilber in einen Kolben mit flachem Boden, und zieht den Hals desselben zu einer sehr engen Röhre aus, stellt den Kolben in ein Sandbad, und erhitzt ihn unausgesetzt bis zu dem Sieden des Quecksilbers. Die Höhe des Kolbenhalses und die Verengerung seiner Mündung verhindern das Entweichen des Quecksilbers, während die äußere Luft freien Zutritt hat. Die Oberfläche des Quecksilbers wird nach und nach schwarz und dann roth, indem sich das Metall mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet. Nach Verlauf mehrerer Wochen hat sich das Ganze in ein rothes Pulver oder vielmehr in kleine Krystalle von sehr dunkelrother Farbe verwandelt.

Ein anderes Verfahren, dieses Dryd darzustellen, ist folgendes. Das Quecksilber wird, unter Mitwirkung von Wärme, in einem ihm gleichen Gewichte verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und fortgesetzt erhitzt, bis die Auflösung durch Verdunsten in eine trockene Masse verwandelt wird. Diese wird zu Pulver zerrieben, und in einem heftigen Feuer erhitzt, bis ihre Farbe roth wird. Es ist jedoch schwierig, eine glänzend rothe Farbe hervorzubringen. Nach Herrn P a i s s é, welcher das Verfahren beschrieben hat, dessen man sich zur Vereitung dieses Präparates im Großen in Holland bedient (Annales de Chimie T. LL. p. 202.), scheint es hauptsächlich darauf anzukommen, daß man ununterbrochen eine gleichförmige Hitze anwende, die jedoch nicht zu stark seyn darf, weil sonst die glänzend rothe Farbe zerstört wird. Er giebt nachstehende Vorschrift.

„Man nehme 50 Theile Quecksilber, das durch kein fremdes Metall verunreinigt ist, und löse es in 70 Theilen von aller Salzsäure freien Salpetersäure, die eine Stärke von 34 bis 38 Grad hat, auf, und suche die Auflösung durch gelindes Erwärmen in einem Sandbade zu befördern. Hier auf entferne man durch Destillation alle Flüssigkeit, und nehme die Vorlage ab, so wie Dämpfe von Salpetergas erscheinen, da diese eine Anzeige von der Zersetzung des salpetersauren Quecksilbers sind. Jetzt tritt der Zeitpunkt ein, wo eine beständige und mäßige Temperatur angewendet werden muß, wenn man einen glücklichen Erfolg zu erhalten wünscht. Gegen das Ende der Operation, das heißt, wenn die Entwicklung der gasförmigen salpetersauren Säure fast unmerklich wird, wird die Temperatur etwas verstärkt, und damit so lange angehalten, bis die ganze Masse des rothen Quecksilberoxyds durchgängig eine helle, glänzend rothe Farbe hat. Ein Zeitraum von acht Stunden ist gewöhnlich hinreichend, um 400 Pfund von diesem Präparate zu verfertigen.“

Herr Murray erklärt das auf dem angegebenen Wege bereitete rothe Quecksilberoxyd für basisches salpetersaures Quecksilber. Die Gründe für seine Meinung sind folgende. Das Präparat fällt in seinem Aeußeren verschieden aus, wenn es durch Erhitzen des Quecksilbers unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft, und wenn es durch Salpetersäure bereitet wurde. In letzterem Falle ist es schärfer und ähnelnder. Kochte er Wasser damit, so erhielt er durch Filtriren eine Flüssigkeit von einem styrischen metallischen Geschmack, die mit Ammonium oder kohlensaurem Kali einen weißen Niederschlag gab, ein Beweis, daß es salpetersaures Quecksilber enthält. Endlich sind nach ihm die Mengen Säurer



stoff, welche das auf die eine oder andere Art bereitete Quecksilberoxyd bei der Zersetzung durch Feuer giebt, ungleich. Das an und für sich bereitete rothe Oxyd giebt eine etwas kleinere Menge als das durch Salpetersäure dargestellt.

Das rothe Quecksilberoxyd hat einen scharfen und unangenehmen Geschmack; es besitzt giftige Eigenschaften, und wirkt, wenn es auf die Haut gebracht wird, als ein Ätzmittel der Körper. Im Wasser löst es sich in geringer Menge auf. Wird es mit Quecksilber zusammengerieben, so löst es einen Theil seines Sauerstoffes fahren, und die Mischung nimmt nach dem Verhältnisse der Bestandtheile verschiedene Farben an. In der Hitze wird es zersetzt, es entweicht sehr reines Sauerstoffgas, und das Quecksilber bleibt im metallischen Zustande zurück. Wird das rothe Quecksilberoxyd mit Zink- oder Zinnfeile erhitzt, so werden diese Metalle davon entzündet.

Den Versuchen von Berzelius zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Oxyd:

Quecksilber 100,00

Sauerstoff 7,99.

Dieses Oxyd enthält demnach genau noch einmal so viel Sauerstoff als das vorhergehende.

6. Werden zwei Theile Schwefel und ein Theil Quecksilber zusammen gerieben, so verschwindet das Quecksilber nach und nach, und das Ganze nimmt die Gestalt eines schwarzen Pulvers an, das man früher mineralischen Moth, auch Quecksilbermoth nannte.

Es ist kaum möglich, durch dieses Verfahren eine vollständige Verbindung des Schwefels mit dem Quecksilber zu bewirken, und immer entdeckt man mit Hilfe des Mikro-

ffops kleine Kugeln von metallischem Quecksilber. Wird Quecksilber langsam unter stetem Umrühren zu einem gleichen Gewichte geschmolzenem Schwefel hinzugesetzt, so wird dieselbe schwarze Zusammensetzung gebildet. Auch wenn ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung des Quecksilbers in Säuren hindurchgeleitet wird, wird ein schwarzer Niederschlag in reichlicher Menge erhalten, welcher diese Schwefelverbindung ist. Nach Suibourt kann man aus dem durch das zuletzt angegebene Verfahren bereiteten Schwefelquecksilber metallisches Quecksilber auspressen. Das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Schwefelverbindung fand derselbe Chemist:

Quecksilber	100,0	92,4
Schwefel	8,2	7,6
		<hr/>
		100,0

Wird der schwarze Quecksilbermoör bis zum Rothglühen erhitzt, so sublimirt er sich, und wenn man den sich verflüchtigenden Körper in einem schicklichen Gefäße verdichtet, so erhält man einen Kuchen von schön rother Farbe. Dieses Produkt wird Zinnober genannt.

Dieses Schwefelquecksilber hat eine scharlachrothe Farbe, die nach der Art der Bereitung mehr oder weniger schön ist. Sein specifisches Gewicht ist ungefähr gleich 10. Es ist ohne Geschmack, in Wasser und Salzsäure unauflöslich. Es läßt sich in verschlossenen Gefäßen ohne Veränderung seines Mischungsverhältnisses sublimiren. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird es weder von dem Sauerstoffgas, dieses mag trocken oder feucht seyn, noch von der atmosphärischen Luft verändert. So wie man aber die Einwirkung durch Wärme unterstützt, so wird es sowohl vom Sauerstoffgas als von der atmosphärischen Luft zersetzt, in schweflichte Säure

Säure und in Quecksilber verwandelt. Läßt man es durch eine stark rothglühende porzellanene Röhre hindurchgehen, so wird es zerseht, und es erfolgt eine lebhaftete Detonation, die durch die Ausdehnung des in Dunst verwandelten Quecksilbers hervorgebracht wird. Erhitzt man es gelinde, oder reibt man es mit verschiedenen Verhältnissen von Schwefel oder Quecksilber zusammen, so verliert es seine Farbe, und wird schwarz oder schwärzlich violett. Die Alkalien, die alkalisches Erden und die meisten Metalle zersetzen den Zinnober, und bewirken die Abscheidung des Quecksilbers im metallischen Zustande, indem sich sie mit dem Schwefel verbinden. Die Anwendung des Zinnobers als Pigment ist bekannt.

Ueber die Bereitung des Zinnobers im Großen sehe man: Rückert in Crell's Annalen 1789 B. I. S. 300; Payssé in den Annales de Chimie T. LI. p. 195 übers. im Neuen allgemeinen Journal der Chemie B. V. S. 650.

Man kann den Zinnober auch auf nassem Wege bereiten; Kirchof giebt hierzu folgende Vorschrift. Man reibe 300 Theile Quecksilber und 68 Theile Schwefel mit wenigen Tropfen Kalilauge, um das Gemenge anzufeuchten, mit einem gläsernen Distill in einer porzellanenen Schale, wodurch Quecksilbermoör gebildet wird. Hierzu sehe man 160 Theile Kali, die mit gleichen Theilen Wasser aufgelöst worden. Das Gefäß, welches diese Mischung enthält, wird über der Flamme einer Lampe erhitzt, und das Reiben ohne Unterbrechung während des Erwärmens fortgesetzt. In dem Verhältnisse, wie die Flüssigkeit verdunstet, wird von Zeit zu Zeit reines Wasser zugesetzt; so daß das Gemenge nahe einen Zoll hoch mit Flüssigkeit bedeckt ist. Das Reiben muß ungefähr zwei Stunden lang fortgesetzt werden.

Nach Verlauf dieser Zeit verwandelt sich die schwarze Farbe der Mischung in Braun; dieses ereignet sich gewöhnlich, nachdem ein großer Theil der Flüssigkeit verdunstet ist. Nunmehr erfolgt ein schneller Uebergang der braunen Farbe in Roth. Es wird jetzt kein Wasser mehr zugesetzt; allein es wird ohne Unterbrechung mit dem Reiben fortgeföhren. Hat die Masse die Consistenz einer Gallerte erreicht, so wird mit unglaublicher Schnelligkeit die rothe Farbe immer glänzender. In dem Augenblicke, in welchem die Farbe ihre größte Schönheit erreicht hat, muß man die Masse von dem Feuer nehmen, widrigenfalls geht die rothe Farbe in eine schmutziggbraune über.

Graf Mussin Puschkin hat die Bemerkung gemacht, daß man die Entstehung der braunen Farbe verhindern könne, wenn man die Mischung in dem Augenblicke, in welchem ihre Farbe roth wird, vom Feuer nimmt, und sie zwei bis drei Tage lang in gelinder Wärme hält, von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zusetzt, und die Mischung zuweilen umröhrt. Bei diesem Verfahren wird die rothe Farbe nach und nach schöner, und wird zuletzt vortreflich. Er fand ferner, daß wenn man diese Schwefelverbindung einer starken Hitze aussetzt, sie augenblicklich braun wird und dann in dunkel Violet übergeht. Wird sie von dem Feuer genommen, so wird ihre Farbe bald schön karminroth. (Man sehe: Kirchhof in Scherer's Journal V. II. S. 9; 290 und in Crell's Annalen 1797 V. I. S. 480. Mussin Puschkin und Kirchhof in Scherer's Journal V. I. S. 393; V. III. S. 170; 177; 296. Schweigger's Journal V. VII. S. 121; V. IX. S. 334.)

Das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Schwefelverbindung fanden:

	Proust	Seguin holländ.	von ihm fabric. Zinnober.	Guibourt
Quecksilber	84,996	86,4228	85,7776	85,21
Schwefel	15,004	13,5772	13,2224	13,79
	100,000	100,0000	100,0000	100,00

Sowohl im schwarzen Quecksilbermoer als im Zinnober befindet sich das Quecksilber im metallischen Zustande. Der Aethiops läßt sich in Zinnober, der Zinnober in Aethiops verwandeln, ohne daß ein Bestandtheil hinzukomme oder weggehe. Das Verhältniß der Bestandtheile und die mehr oder weniger innige Verbindung derselben machen, nach Seguin, allein den Unterschied, unter diesen aus denselben Bestandtheilen bestehenden Zusammensetzungen aus. Das Verhältniß der Bestandtheile so wie der Grad der Verbindung sind, nach ihm, bei dem Zinnober unwandelnbar, während sie bei dem Aethiops so sehr abweichend sind, daß die Menge des Schwefels die des Quecksilbers oft übertrifft, in anderen Fällen hingegen die des Quecksilbers größer als die des Schwefels ist.

Nach Herrn Guibourt giebt es nur eine Verbindung des Quecksilbers mit dem Schwefel, und zwar die, welche dem zweiten Oxyd des Quecksilbers entspricht; alle übrigen erklärt er für Gemenge aus dieser und Quecksilber oder Schwefel. Als Beweis für diese Behauptung führt er an, daß wenn man Schwefelwasserstoff auf diejenigen Quecksilbersalze wirken läßt, in denen das erste Quecksilberoxyd als Grundlage enthalten ist, man eine Schwefelverbindung von schwarzer Farbe erhalte, aus welcher durch bloßen Druck sich kleine Kügelchen von metallischem Quecksilber abscheiden lassen. Läßt man hingegen den Schwefelwasserstoff auf Quecksilbersalze, in denen das zweite

Quecksilberoxyd enthalten ist, wirken, so wird ebenfalls eine schwarze Schwefelverbindung erhalten. Diese ist aber gleichförmig, und aus ihr läßt sich, wofern man sie nicht zerlegt, kein Quecksilber abscheiden. Hieraus folgert er, daß es nur eine Schwefelverbindung, welche dem zweiten Oxyd des Quecksilbers entspricht, gebe. Er behauptet ferner, daß diese Schwefelverbindung, wenn man sie in verschlossenen Gefäßen erhitzt, sich vollständig, ohne irgend einen ihrer Bestandtheile zu verlieren, in Zinnober verwandeln lasse, und daß beide dieselbe Menge Schwefel enthalten. (Annales de Chimie et de Phys. T. I. p. 422.)

7. Nachdem Pelletier mehrere nicht gelungene Versuche gemacht hatte, das Quecksilber mit Phosphor zu vereinigen, so erreichte er endlich seinen Zweck, indem er ein Gemenge aus rothem Quecksilberoxyd und Phosphor destillirte. Ein Theil des Phosphors verband sich mit dem Sauerstoffe des Oxyds, und wurde in Säure verwandelt; der übrige Antheil verband sich mit dem Quecksilber. Er bemerkt, daß, ehe das Quecksilber sich mit dem Phosphor verband, ersteres sich in ein schwarzes Pulver verwandelte.

Thomson, welcher diesen Versuch wiederholte, fand, daß sich der Phosphor sehr leicht mit dem schwarzen Quecksilberoxyd verbinden lasse, wenn man beide in einer mit Wasser angefüllten Retorte — um das Verbrennen des Phosphors zu verhindern — zusammenschmilzt. Das Phosphor-Quecksilber hat eine schwarze Farbe, eine ziemlich feste Consistenz, und läßt sich mit dem Messer schneiden. Der Luft ausgesetzt, scheidet es Dämpfe von Phosphor aus.

8. Wird Quecksilber unter Mitwirkung der Wärme in gasförmige Chlorine gebracht, so entzündet es sich. Von den beiden Verbindungen, welche das Quecksilber mit

der Chlorine darstellt, von denen die eine, welche verflüchtigtes Quecksilber auch Calomel genannt wird, und nach H. Davy aus einem Verhältnisse Quecksilber und einem Verhältnisse Chlorine; die andere, welche unter dem Namen ätherischer Quecksilber-Sublimat bekannt ist, aus einem Verhältnisse Quecksilber und zwei Verhältnissen Chlorine bestehet, wird unter den Quecksilbersalzen ausführlich geredet werden.

9. Die Jodine verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem Quecksilber. Bringt man beide Stoffe mit einander in Berührung, so erfolgt schnell eine Vereinigung derselben. Auch wenn man eine jodinewasserstoffsaure Verbindung in eine Auflösung des Quecksilbers in einer Säure tröpfelt, wird Jodine-Quecksilber gebildet.

Nach Gay Lussac giebt es zwei Verbindungen des Quecksilbers mit der Jodine. Die erste Jodineverbindung hat eine gelbe Farbe; die zweite Jodineverbindung ist schön roth, und kann als Pigment gebraucht werden. Beide sind in Wasser unauflöslich. Von der Salpetersäure werden sie zerlegt.

Die erste dieser Verbindungen ist nach Gay Lussac aus einem Verhältnisse Quecksilber und einem Verhältnisse Jodine; die zweite aus einem Verhältnisse Quecksilber und zwei Verhältnissen Jodine gebildet. Dieses würde demnach folgendes Verhältniß der Bestandtheile geben.

## Erstes Jodinequecksilber.

Quecksilber	100,0
-------------	-------

Jodine	62,5.
--------	-------

## Zweites Jodinequecksilber.

Quecksilber	100
-------------	-----

Jodine	125.
--------	------

10. Die Verbindung des Quecksilbers mit Phosphorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas bewirkte Kuhlant durch nachstehendes Verfahren.

Um die Vereiniung mit dem Phosphorwasserstoff zu bewerkstelligen, brachte er einen kleinen Tropfen Quecksilber in Phosphor, der unter Wasser flüssig erhalten wurde, und setzte mit demselben den negativen Pol einer starken Batterie in Verbindung; den positiven Pol der Batterie hingegen tauchte er in den flüssigen Phosphor.

Um die Verbindung des Schwefelwasserstoffes mit Quecksilber zu bewirken, nahm er statt des Phosphors so viel Schwefelsäure, daß sie dabei selbst zerlegt wurde, und am negativen Pole sich theils Schwefelwasserstoffgas, theils reducirter Schwefel bildeten.

Späterhin überzeugte er sich, daß man des Galvanismus gar nicht bedürfe, sondern daß diese Verbindungen sich mit Leichtigkeit darstellen lassen, wenn man Quecksilber in eine aus gleichen Theilen von Schwefel und Phosphor bereitete Mischung, oder, wenn man nur die Verbindung mit Schwefelwasserstoff beabsichtigt, in eine sehr gesättigte Schwefelauflösung schüttet, und darin einige Zeit verweilen läßt.

In allen diesen Fällen findet man, nachdem das Quecksilber aus der Mischung genommen und sehr sorgfältig mit Löschpapier getrocknet worden, daß es seine liquide Form und die Eigenschaft, Tropfen zu bilden, verloren hat. Auf Glas gelegt, bildet es einen Schweiß, wie durch Blei verunreinigtes Quecksilber, und läßt sich auch mit dem Finger etwas breit drücken. Das mit Phosphorwasserstoff verbundene Quecksilber leuchtet, wenn man es längere Zeit in der Hand umher laufen läßt, im Dunkeln.



Sowohl die Menge des Phosphorwasserstoffes als Schwefelwasserstoffes, die sich unter diesen Umständen mit dem Quecksilber verbinden, ist äußerst gering, und die Verbindung so wenig innig, daß sie nach einiger Zeit an der Luft sich wieder vollkommen zerlegt. (Man sehe: Journal für Chemie und Physik B. XIII. S. 359 ff.)

Der Schwefelwasserstoff ist, nach Rose, das sicherste Reagens für das in Säuren aufgelöste Quecksilber (Gehlen's Journal VII. S. 740); die Farbe des Niederschlages richtet sich jedoch, wie Pfaff gezeigt hat, theils nach dem Oxydationszustande des Quecksilbers, theils nach der verhältnismäßigen Menge des Schwefelwasserstoffgases. (Schweigger's Journal I. S. 13.)

11. Herr Bayen (Opusc. chim. T. 1. p. 346.) machte die Bemerkung, daß Quecksilberoxyde, welche durch Alkalien und Erden, besonders durch Ammonium und Kalkerde, aus ihren Auflösungen in Säuren gefällt worden, die Eigenschaft besitzen zu detoniren, wenn man sie mit Schwefel verbindet. Reibt man sie mit dem sechsten Theil ihres Gewichtes Schwefel zusammen, und setzt sie der Hitze aus, so explodiren sie. Ein wesentlicher Umstand bei ihrer Bereitung für diesen Zweck ist der, daß sie an der freien Luft und dem Lichte ausgefetzt getrocknet werden.

Wird gepulvertes rothes Quecksilberoxyd in einer Flasche mit einem großen Uebermaß von tropfbarflüssigem Ammonium in Berührung gebracht, und von Zeit zu Zeit geschüttelt, bis seine Farbe weißlicht wird, und die Oberfläche sich endlich mit kleinen krystallinischen Schuppen belegt, welches nach Verlauf von acht bis zehn Tagen der Fall zu seyn pflegt, und wird dann die überstehende Flüssigkeit abgeseigt; so stellt der getrocknete Rückstand eine Verbindung des Am-

moniums mit rothem Quecksilberoxyd dar, welche auf glühenden Kohlen rasch erhitzt, wie Knallgold, detonirt. In wenigen Tagen erfährt dieses Präparat eine freiwillige Zersetzung. Wird es einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, so wird das Ammonium verflüchtigt, und das rothe Quecksilberoxyd erhält sein voriges Ansehn wieder. (Journal of the Royal Instit. I. 256.) Nach Herrn Guibourt ist das Verhältniß des Ammoniums und des Oxyds in dieser Verbindung so, daß der Sauerstoff des letzteren und der Wasserstoff des Alkali in der erforderlichen Menge vorhanden sind, um Wasser zu bilden. Diese Art des Knallquecksilbers ist von den Herren Fourcroy und Thénard entdeckt worden.

Von den Erscheinungen, welche sich ergeben, wenn man Ammonium und Quecksilber der Einwirkung einer galvanischen Batterie aussetzt, wurde Seite 109 ff. geredet.

12. Die alkalischen Schwefelverbindungen werden, wenn sie in Wasser aufgelöst sind, von dem Quecksilber zersetzt. Dieses zieht den mit einem Ueberschuß von Schwefel verbundenen Wasserstoff an, und bildet damit ein schwarzes, dem schwarzen Schwefelquecksilber im Aeußern ähnliches Pulver. Einige dieser Zusammensetzungen, besonders die, welche aus dem Schwefelammonium niedergeschlagen wurden, nehmen, der Luft ausgesetzt, eine rothe Farbe an. Man sehe, was Seite 497 ff. über die Bereitung des Sinnobers auf nassem Wege gesagt wurde.

13. Es fehlt an entscheidenden Versuchen über die Verbindung des Quecksilbers mit dem Wasser. Herrn Professor Vogel's Versuche (Neues Journal für Chemie und Physik B. IV. S. 393 ff.), nach denen der getrocknete sogenannte Quecksilbermoor bei der Erhitzung Spuren von Feuchtigkeit zeigte, müssen noch näher geprüft werden, ehe man diese Verbindung für ein Hydrat erklären kann.

14. Das Quecksilber verbindet sich mit mehreren Metallen. Diese Zusammensetzungen werden Amalgame genannt. Dieselben sind bald flüssig, bald fest. Ersteres pflegt dann der Fall zu seyn, wenn das Quecksilber sehr vorwaltend ist; sie sind hingegen fest, wenn seine Menge weniger groß ist; in einem noch ausgezeichneteren Grade dann, wenn die Menge desselben weniger beträgt, als die des Metalles mit dem es verbunden ist. Doch kommen hiebei bedeutende Verschiedenheiten vor. So ist z. B. das Amalgam aus 80 Theilen Quecksilber und 1 Theile Natrium fest, während das Amalgam aus 15 Theilen Quecksilber und 1 Theile Zinn flüssig ist. Die flüssigen Amalgame ähneln dem Quecksilber, nur sind sie träger und fließen nicht so gut; die festen sind spröde. Die Farbe der meisten dieser Amalgame ist weiß. Sie krystallisiren. Um dieses zu bewirken, darf man nur in der Wärme die erforderliche Menge des Metalles in Quecksilber auflösen, und die Verbindung erkalten lassen. Diese theilt sich in zwei Theile, der eine ist fest und krystallisirt, der andere flüssig. Alle werden in der Rothglühhitze zersezt.

a) Um das Amalgam aus Kalium und Quecksilber darzustellen, erhitzt man das Kalium und Quecksilber in einer Glasröhre; so wie das Kalium schmilzt, wird das Amalgam gebildet. Im Augenblicke der Vereinigung beider Metalle wird eine bedeutende Menge Wärmestoff frei.

Das Amalgam aus Kalium und Quecksilber läßt sich, wosfern das Kalium nur nicht oxydirt ist, auch bei der gewöhnlichen Temperatur darstellen. Wirft man Stückchen Kalium auf Quecksilber, so bewegen sie sich auf demselben nach allen Richtungen, bis sie gänzlich aufgelöst sind.

Das aus einem Theile Kalium und 145 Theilen

Quecksilber gebildete Amalgam ähnelt dem Quecksilber. Es absorbirt bei der gewöhnlichen Temperatur den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, und wird in reines Quecksilber und Kaliumoxyd verwandelt. In der Wärme wird es zersetzt.

Verbindet sich das Kalium nur mit 72 Theilen Quecksilber, so erhält man ein Amalgam, welches fest, sehr schmelzbar und weiß ist. Es krystallisirt leicht, und besitzt mit dem vorhergehenden gleiche Eigenschaften.

b) Das Amalgam, welches das Natrium mit dem Quecksilber bildet, kommt in seinen Eigenschaften mit dem vorhergehenden überein, nur findet bei der Erzeugung desselben nicht allein Entwicklung von Wärmestoff, sondern auch Entwicklung von Licht statt.

c) Die Herren Seebeck, Berzelius und Davy haben die metallischen Grundlagen sowohl der alkalischen Erden als der eigentlichen Erden mit Quecksilber verbunden, allein die Eigenschaften dieser verschiedenen Amalgame sind nicht näher untersucht worden.

d) Quecksilber und Arsenik lassen sich mit einander amalgamiren, wenn man sie unter beständigem Umrühren einige Stunden lang der Einwirkung des Feuers aussetzt. Das Amalgam hat eine graue Farbe, und besteht aus 5 Theilen Quecksilber und einem Theile Arsenik.

e) Mit Selenium läßt sich das Quecksilber durch Zusammenschmelzen verbinden. Findet ein Uebermaß von Quecksilber statt, so kann dieses durch Destillation entfernt werden, und es bleibt eine zinnweiße, zusammengebackene Masse zurück, welche nicht schmilzt, allein sich in glänzenden, blätterigen Krystallen von zinnweißer Farbe sublimirt.

Ist hingegen ein Ueberschuß von Selenium in der Mi-

schung vorhanden, so scheidet sich dieses durch die Destillation zuerst ab, nachher folgt ein dunkles, weniger deutlich angeschossenes Sublimat, das Quecksilber, verbunden mit dem Maximum von Selenium, zu seyn scheint, und zuletzt folgt die zinnweiße Verbindung.

Das Selenquecksilber wird selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen. Durch anhaltendes Kochen wird es in ein weißes Pulver verwandelt, das selenisches, mindest oxydirtes Quecksilber ist, und die Salpetersäure hält freie Selenensäure aufgelöst. Wird die Flüssigkeit abgegossen, und Salzsäure zugesetzt, so färbt sich die Masse augenblicklich von reducirtem Selenium roth, und die Salzsäure löst Quecksilberoxyd auf, das sich auf Kosten eines Antheiles Selenensäure gebildet hat. In salpetrichter Salzsäure löst sich das Selenquecksilber mit großer Heftigkeit auf.

f) Mit Tellur läßt sich das Quecksilber durch Reiben vereinigen.

g) Pott war der erste, welcher die Bemerkung machte, daß Antimonium, das aus seiner Verbindung mit Schwefel durch Eisen oder Kalkerde hergestellt worden, sich leicht durch Reiben mit Quecksilber verbindet. Schüttet man geschmolzenes Antimonium in Quecksilber, das beinahe bis zum Sieden erhitzt wurde, so amalgamirt es sich leicht mit demselben. Mischt man auf die Art drei Theile Quecksilber mit einem Theile geschmolzenem Antimonium, so erhält man ein weiches Amalgam, das sich bald von selbst zersetzt.

h) Das Cadmium läßt sich außerordentlich leicht mit dem Quecksilber verbinden; ersteres wird schon in der Kälte von letzterem aufgelöst. Das aus der Verbindung beider Metalle entstehende Amalgam hat eine schön silberweiße Farbe und ein körniges, krystallinisches Gefüge. Es krystal-

krystallisiert in Oktaedern, ist hart und sehr brüchig; besitzt ein größeres eigenthümliches Gewicht als Quecksilber, und geht daher in demselben unter. Es ist so leichtflüchtig, daß es schon in heißem Wasser von 167° Fahr. vollkommen fließt.

Hundert Theile Quecksilber, völlig mit Cadmium gesättigt, nehmen 27,7778 Cadmium auf. Es enthalten demnach 100 Theile Cadmium-Amalgam:

Cadmium	21,7391
Quecksilber	78,2609
	<hr/>
	100,0000

i) Die Verbindung des Quecksilbers mit Zink ist von Malouin zuerst untersucht worden. Nach ihm erfolgt die Vereinigung beider Metalle leicht, wenn man Quecksilber auf Zink schüttet, das so stark erhitzt worden, daß es Papier verkohlt, ohne dasselbe jedoch zu verbrennen. Nach dem Verhältnisse des Zinkes ist die Consistenz des Amalgams verschieden. Acht Theile Zink und 1 Theil Quecksilber geben eine weiße, sehr spröde Zusammensetzung. Ein Theil Zink und  $2\frac{1}{2}$  Theile Quecksilber geben ein Metallgemisch, das, wenn es geschmolzen und langsam erkaltet wird, krystallisiert. Das Zinkamalgam wurde zuerst von Dr. Higgins (Philos. Transact. 1778. p. 861.) empfohlen, um die Kissen der Elektrifirmaschine damit zu bestreichen, und so die Wirkung der Maschinen zu verstärken.

k) Das Quecksilber und Wismuth lassen sich gemein leicht mit einander verbinden. Schüttet man 2 Theile heißes Quecksilber auf einen Theil geschmolzenes Wismuth, so amalgamiren sich beide Metalle. Dasselbe findet auch statt, wenn man sie zusammenreibt. Dieses Amalgam ist anfänglich weich, wird aber nachmals hart. Wird es geschmolzen und langsam erkaltet, so krystallisiert es.

Man bedient sich des Wismuthamalgams, um Glaskugeln in ihrem Innern mit einer Spiegelfolie zu belegen. Zu dem Ende trocknet man die Kugeln sorgfältig, schüttet, während sie noch heiß sind, das ebenfalls heiße und völlig geschmolzene aus einem Theile Wismuth und vier Theilen Quecksilber bestehende Amalgam in dieselben, und schwenkt es hin und her, so daß es alle Theile der Kugeloberfläche berührt.

Uebertrifft die Menge des Quecksilbers die des Wismuthes bedeutend, so bleibt das Amalgam flüssig, und besitzt die Eigenschaft, Blei aufzulösen, und es ebenfalls flüssig zu machen. Diese Thatsache wurde zuerst von Becher beobachtet, welcher fand, daß ein Amalgam aus 3 Theilen Quecksilber, 1 Theile Blei und 1 Theile Wismuth sich, ohne zerfällt zu werden, durch eine Gemshaut pressen läßt. Zuweilen wird, wie bereits bemerkt wurde, das Quecksilber mit diesen Metallen verfälscht. Den Betrug kann man theils durch die Verschiedenheit des specifischen Gewichtes, welches zu gering ist, ferner daran erkennen, daß das Quecksilber einen Schwefel schleppt, wie man es zu nennen pflegt; das heißt, ein Tropfen, den man auf eine ebene Fläche fallen läßt, bleibt nicht sphärisch, sondern ein Theil hängt sich an die Oberfläche, als wenn er nicht vollkommen flüssig wäre, oder als wenn er in einem Häutchen eingeschlossen wäre. Man bedient sich dieses Amalgams heiß, zum Versilbern von Glas- und Kugeln.

1) Blei und Quecksilber lassen sich in allen Verhältnissen mit einander amalgamiren, theils dadurch, daß man Quecksilber und Bleiselle zusammenreibt, theils dadurch, daß man es in geschmolzenes Blei schüttet. Dieses Amalgam ist weiß und glänzend, und wenn das Blei in hinreichender

Menge vorhanden ist, nimmt es den Zustand eines festen Körpers an. Es ist fähig zu krystallisiren. Die Krystalle bestehen aus 1 Theile Blei und  $1\frac{1}{2}$  Theilen Quecksilber.

m) Das Zinn wird vom Quecksilber in der Kälte mit Leichtigkeit aufgelöst. Schüttet man Quecksilber in geschmolzenes Zinn, so lassen sich diese Metalle in allen Verhältnissen vereinigen. Das Amalgam aus 1 Theile Zinn und 10 Theilen Quecksilber ist flüssig, und ähnelt dem Quecksilber, nur ist es in einem etwas minderen Grade flüssig als Quecksilber. Von der Hitze wird es zersezt, aus der Luft absorbirt es langsam Sauerstoff.

Das Amalgam, welches aus 1 Theile Zinn und 3 Theilen Quecksilber besteht, krystallisirt nach Daubenton in Gestalt von Würfeln; nach Sage in grauen, glänzenden, viereckigen Platten, die gegen die Kanten hin dünner werden, und so an einander gefügt sind, daß die Zwischenräume, die dadurch entstehen, Polygone sind.

Man bedient sich des Amalgams aus Zinn und Quecksilber zum Belegen der Spiegel. Zu dem Ende breitet man ein Zinnblatt auf einem völlig wagerecht stehenden Tische aus, und gießt auf alle Theile des Zinnes einen Antheil Quecksilber. Dieses haftet an demselben vermöge der großen chemischen Anziehung, die unter diesen beiden Metallen statt findet, und es wird eine ziemlich dicke Lage gebildet. Man läßt hierauf darüber eine Glastafel so gleiten, daß durch sie jene Lage in zwei Theile getheilt wird, und belastet alsdann die Glastafel mit Gewichten. Das Amalgam, welches sich aus dem Zinn und Quecksilber gebildet hat, haftet sehr fest an dem Glase, und ertheilt diesem die Eigenschaft, zu spiegeln, oder die Bilder der Gegenstände zurückzuwerfen.

Rienmayer empfiehlt folgendes Amalgam als beson-



ders wirksam für Elektricitätsmaschinen. Man schmilzt gleiche Theile Zinn und gereinigtes Zink zusammen, schüttet das Metallgemisch, ehe es völlig erkaltet ist, in eine hölzerne Wächse auf ein ihm gleiches Gewicht Quecksilber, und bewegt diese anhaltend hin und her, um dadurch die Vereinigung der Metalle zu befördern.

n) Auf das Eisen äußert das Quecksilber keine Wirkung, man bewahrt daher letzteres Metall gewöhnlich in eisernen Gefäßen auf. Herr Arthur Ulfen hat jedoch gezeigt, daß beide Metalle sich mit einander verbinden lassen. Um ein Amalgam aus Eisen und Quecksilber darzustellen, reibt er Eisenfeile und Zinkamalgam zusammen, und setzt zu der Mischung eine Auflösung von Eisen in Salzsäure. Diese Mischung knetet er durch einander und erwärmt sie, dadurch nehmen das Eisen und Quecksilber, die sich nach und nach mit einander verbinden, metallischen Glanz an. (Philos. Mag. XIII. 416.)

Eine andere Art, die Verbindung unter diesen beiden Metallen zu bewirken, ist, daß man Eisenfeile mit ihrem doppelten Gewichte Alaun zusammenreibt, etwas mehr Quecksilber, als das Gewicht des Alauns beträgt, zusetzt, und mit dem Reiben, indem man etwas Wasser zugießt, ein bis zwei Stunden anhält. Es wird ein Amalgam gebildet, bei welchem die chemische Verbindung einige Zeit scheint fortzuschreiten, indem es aufschwillt und Risse bekommt. (Man sehe: Crell's Journal B. II. S. 103.)

o) Bringt man Quecksilber auf die Oberfläche von Kupfer, so entsteht ein weißer Fleck, und läßt man es damit verbunden, so wird das Kupfer spröde. Reibt man zu dünnen Blättchen geschlagenes Kupfer einige Zeit mit Quecksilber, so verbinden sich beide Metalle. Man hat übrigens

mehrere Anweisungen, ein Amalgam aus Kupfer und Quecksilber zu bereiten. Schüttet man z. B. einen kleinen Strom geschmolzenes Kupfer auf Quecksilber, das nahe bis zum Sieden erhitzt ist, so verbinden sich beide Metalle zu einem weichen, weißen Amalgam.

Boyle giebt folgende Vorschrift, um ein Kupferamalgam darzustellen, wodurch man seinen Zweck ebenfalls erreicht. Zwei Theile Quecksilber,  $2\frac{1}{2}$  Theil Gränspan und ein Theil Kochsalz werden mit etwas Essigsäure zusammengerieben, die Mischung wird einige Zeit auf ein mäßiges Feuer gestellt, stets umgerührt, und so wie Säure entweicht, diese zugefügt. Das Amalgam wird hierauf ausgewaschen, und in eine Form geschüttet. Anfänglich ist es fast ganz flüssig, nach Verlauf von wenigen Stunden krystallisirt es aber und wird fest. Auch wenn man Kupferplatten in eine Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure stellt, wird dieses Amalgam gebildet.

Das Kupferamalgam hat eine weiße Farbe, und ist anfänglich so weich, daß es die zartesten Eindrücke annimmt; der Luft ausgesetzt, wird es aber bald härter. Von der Wärme wird es leicht zersezt, das Quecksilber verdunstet, und das Kupfer bleibt zurück.

Das specifische Gewicht eines Massentheilchens Quecksilber ist nach Berzelius 2531,6.

Die Anwendungen, welche man von dem Quecksilber macht, sind äußerst mannigfaltig. Seine Eigenschaft, sich mit Gold und Silber selbst in der Kälte zu amalgamiren, macht es zu einem sehr wirksamen Mittel, diese Metalle von den Stoffen, mit denen sie gemengt sind, abzuscheiden. Man ist im Stande, durch dieses Verfahren das Gold aus Verbindungen, von denen es ~~100000~~ ausmacht, zu trennen.

Dieselbe

Dieselbe Eigenschaft macht, daß bei dem Vergolden und Versilbern es als Mittel der Vereinigung zwischen dem Golde und Silber und denjenigen Metallen dient, mit welchen man jene Operationen vornehmen will. Der Chemist bedient sich des Quecksilbers, um die im Wasser auflöselichen Gasarten, die zugleich keine Einwirkung auf dieses Metall äußern, aufzufangen, sie aus einem Gefäß in das andere überzufüllen u. s. w. Seine Eigenschaft, sich gleichförmig durch Wärme zwischen den Temperaturen des kochenden Wassers und thauenden Eises auszudehnen, von  $-40^{\circ}$  bis  $350^{\circ}$  flüssig und sehr empfindlich für die Veränderungen der Temperatur zu seyn, macht, daß man ihm bei Verfertigung der Thermometer den Vorzug gegeben hat. Man wendet es ferner zur Verfertigung der Barometer an. Es dient zur Spiegelsolte, zur Verfertigung des Zinnobers, mehrerer sehr wirksamen Heilmittel u. s. w.

Man sehe bei diesem Abschnitte: *Notice des ouvrages qui traitent du mercure* im *Journal des Mines* N. XVII. p. 57 — 82. G. F. Hildebrandt *chemische und mineralogische Geschichte des Quecksilbers*. Braunschweig 1793. J. J. Ferber *Beschreibung der Quecksilberbergwerke zu Idria*. Berlin 1774. Desselben *Bergmännische Nachrichten von den merkwürdigsten mineralischen Gegenden der Zweibrückischen u. s. f. Länder*. Mettau 1776. — Vergl. die Bemerkungen der churpfälzischen Gesellschaft für d. J. 1773 S. 100 ff. f. d. J. 1774 S. 3 ff. ferner *Journ. des Mines* N. XXV. p. 33 etc. so wie *Crell's neues chem. Archiv* II. S. 22 ff. Proust, *Faits, pour servir à l'histoire du mercure* im *Journ. de Physique*. T. LXXX. p. 321 u. s. w.

## Dreiundzwanzigster Abschnitt.

## Von dem Platin.

Das Platin ist in Europa erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Im Jahre 1741 fand Herr Karl Wood, Probirer auf Jamaika, zuerst rohes Platin auf den westindischen Inseln, wohin es aus Südamerika gebracht worden war, und gab eine Probe davon an Dr. Brownrigg, der sie der Königlichen Societät in London im Jahre 1750 überreichte. Im Jahre 1748 theilte Don Ulloa, welcher die mit der Messung eines Grades auf unserer Erde beauftragten französischen Gelehrten nach Peru begleitete, in der Beschreibung seiner Reise, die in dem genannten Jahre zu Madrid gedruckt wurde, Nachrichten von diesem metallischen Körper mit. Eine Abhandlung von Wood über eben diesen Gegenstand wurde in den philosophischen Transaktionen für die Jahre 1749 und 1750 abgedruckt. Dr. Lewis fing im Jahre 1749 seine Untersuchungen über das Platin an. Die Resultate seiner Arbeit machte er in den philosophischen Transaktionen vom Jahre 1754 bekannt. Dieser Abhandlung folgten zwei andere. (Philos. Transact. XLVIII. p. 638; Vol. L. p. 148.) Im Jahre 1752 erschien die Schrift von Scheffer, die wegen ihrer Genauigkeit um so mehr Aufmerksamkeit verdient, da die ganze Menge rohes Platin, die ihm bei seinen Untersuchungen zu Gebote stand, nicht mehr als 40 Gran betrug. Marggraf lieferte im Jahre 1757 sehr wichtige Beiträge zur genaueren Kenntniß dieses Metalles. Macquer, Baumé, Buffon, Lillet, Lavoisier, Morveau,

Sickingen, Bergmann, Mussin Puschkin, Proust, Wollaston, Chenevir, Tennant, Edmund Davy, Fourcroy, Bauquelin, Descotils, Berzelius u. a. m. haben zur Erweiterung unserer Kenntnisse von den Eigenschaften dieses Metalles beigetragen.

In der Natur ist das Platin bis jetzt nur gediegen gefunden worden. Es kommt im aufgeschwemmten Sande mit Körnern von Magnetkiesstein, Gold u. s. w. vor, und wird aus demselben in den Goldwäschereien von Santa Fé und Choco im Königreiche Neugranada des spanischen Amerika mit erhalten. Vor mehreren Jahren hat man Platin aus St. Domingo und aus Brasilien gebracht; auch ist es als Bestandtheil eines dem Fahlerze ähnlichen Silbererzes von Guadalcanal unweit Almaden in Estremadura gefunden worden.

Das Platin, so wie es in der Natur angetroffen wird, hat eine stahlgraue Farbe. Man findet es gewöhnlich in kleinen und sehr kleinen, losen, rundlichen und platten Körnern. Zuweilen trifft man größere dergleichen Körner an. Als größte Seltenheit ist das Stück Platin von eisförmiger Gestalt zu betrachten, das ein Gewicht von einem Pfunde, 9 Unzen, vier Drachmen hat, in der Quebrada de Apoto in der Provinz Notiva, Gouvernement von Choco im Jahre 1814 in der Nähe eines Goldbergwerkes gefunden wurde, und jetzt im Museum zu Madrid aufbewahrt wird. Die größeren Stücke, die bis jetzt gefunden wurden, müssen sämmtlich als Geschiebe betrachtet werden.

Das rohe Platin aus Peru enthält, außer dem Platin, welches den Hauptbestandtheil ausmacht, nicht weniger als 10 Metalle, als: Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Chrom, Titan, Iridium, Osmium, Rhodium, und Palladium.

Außerdem findet man als Gemengtheil häufig Eisensand, Goldkörner, Fragmente von Hyacinthen u. s. w. Das rohe Platin, welches aus Brasilien kommt, scheint weniger mit fremden Bestandtheilen verbunden zu seyn, und wenn man durch Auslesen einige damit gemengte Körner von Palladium entfernt, scheint es beinahe rein zu seyn. In dem Platin von Guadacanal hat man keines der neuen Metalle gefunden (als Rhodium, Iridium u. s. w.), welche in dem Platin aus Peru angetroffen werden.

Man hat sehr viele Wege versucht, um das Platin rein aus dem rohen Platin darzustellen. Nachstehendes Verfahren, welches das Platin zwar nicht im Zustande der größten Reinheit, allein doch ziemlich frei von fremdartigen Bestandtheilen giebt, empfiehlt sich durch Einfachheit. Die Platinkörner werden in concentrirter salpetrichter Salzsäure mit Anwendung so weniger Hitze, als möglich ist, aufgelöst. Man gießt die Auflösung von dem schwarzen Bodensatz, welcher dem Angriff der Säure widersteht, klar ab, und schüttet eine Auflösung von Salmiak in dieselbe. Dadurch wird ein orangefelber Niederschlag erzeugt. Dieser wird ausgewaschen, und nachdem er getrocknet worden, langsam in einem porzellanenen Schmelztiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Das zurückbleibende Pulver ist Platin in fast reinem Zustande. Durch abermaliges Auflösen in salpetrichter Salzsäure und Wiederholung des beschriebenen Verfahrens kann man das Platin noch mehr reinigen. Jetzt wird das erhaltene Platin in ein dünnes Platinblech eingeschlossen, bis zum Rothglühen erhitzt, und vorsichtig gehämmert, wo sich dann die Theilchen des Metalles vereinigen, und sich das Ganze zu einem Sain bilden läßt. (Man sehe: *Tilloch im Philosophical Magazine Vol. XXI. p. 175.*)

Dieses Verfahren setzt jedoch voraus, daß die Körner des rohen Platins vorher von den fremdartigen Stoffen, mit denen sie gewöhnlich gemengt sind, dadurch gesondert wurden, daß man vermittelst eines Blasebalges in einer schrägen Richtung einen Strom Luft darauf leitet. Die leichteren Körper werden fortgeblasen, und die schweren Platinkörner bleiben zurück. Die Körner des Iridiums, welche mit dem Platin gemengt sind, müssen ebenfalls ausgelesen werden. Da diese den Platinkörnern jedoch ziemlich ähnlich sind, so wird es nur unvollkommen geschehen. Da ferner das Iridium von der salpetrichten Salzsäure ebenfalls aufgelöst und durch Salmiak gefällt wird; so muß das aus diesem Niederschlage dargestellte Platin eine Beimischung von Iridium enthalten. Diese zu vermeiden, giebt Herr Descotils folgendes Verfahren an.

Das rohe Platin wird mit Zink zusammengeschmolzen, und das dadurch gebildete Metallgemisch mit Schwefelsäure, welche mit drei Theilen Wasser verdünnt worden, übergossen. Keufert die Säure keine Wirkung mehr, so wird neue Schwefelsäure aufgegossen, der etwas Salpetersäure zugesetzt wurde. Das Metall, welches nach dieser Behandlung zurückbleibt, löst sich mit Leichtigkeit in salpetrichter Salzsäure auf. Diese Auflösung wird zur Trockene verdunstet; der trockene Rückstand wird wieder in Wasser aufgelöst. Dieser Auflösung setzt man so lange kohlensaures Natrum zu, als noch ein Niederschlag stattfindet. In der Flüssigkeit ist ein dreifaches aus Platin, Natrum und Salzsäure bestehendes Salz nebst etwas Iridium enthalten. Dadurch, daß man sie einige Zeit an der Luft stehen läßt, scheidet sich das Iridium aus, und die Ausscheidung wird durch Anwendung einer gelinden Hitze noch vollständiger. Die durch

das Filtrum von dem Niederschlage gesonderte Flüssigkeit wird endlich durch Salmiak gefällt. Enthält der Niederschlag kein Iridium, so hat er eine goldgelbe Farbe, und giebt durch Reduktion ein von diesem Metalle freies Platin, das nach Descotils überhaupt als völlig rein betrachtet werden kann. (Man sehe: Mémoires de la société d'Arcueil T. I. p. 370.)

Andere Verfahrensarten gaben Marggraf (phys. chem. Schr. B. I. S. 1 ff.), desgleichen Jeannety. Beide wandten Arsenik an, um das Platin schmelzbarer zu machen. Des letzteren Verfahren findet man ausführlich beschrieben in Pelletier, Mémoires de Chimie T. II. p. 128. Pelletier selbst empfiehlt für diesen Zweck die Anwendung von Phosphorsäure und Kohle. (a. a. O. S. 132.) Bergmann (Opusc. II. p. 277 sq.), Graf von Sickingen (Versuche über das Platin. Manheim 1782 Seite 181 ff.); Graf Mussin Puschkin in Scherer's neuem Journal für Chemie B. III. S. 455.); Nidolff (im Auszuge in dem Journal of the Royal Institution N. II. p. 259, aus dem Giornale di Scienze et Arte, das zu Florenz erscheint); Bauquelin (Annales de Chimie Vol. LXXXVIII. p. 167, übersetzt im Journal für Chemie und Physik B. XII. S. 266.) u. a. m. haben sämtlich Prozesse angegeben, um das Platin von fremder Beimischung rein darzustellen.

1. Das reine Platin hat eine weiße Farbe, fast wie Silber, nur fällt sie etwas in's Graue, auch ist es nicht so glänzend wie dieses. Seiner Farbe verdankt es seinen Namen, indem Plata im Spanischen Silber, Platina, das Diminutivum von jenem Worte, Kleinsilber heißt. Dieses Metall hat weder Geruch noch Geschmack.



2. Die Härte dieses Metalles fällt zwischen die des Kupfers und Eisens. Sein specifisches Gewicht ist von Borda gleich 20,980; von Guyton gleich 20,847; von Wollaston, nachdem es gehämmert worden, gleich 21,5313 angegeben worden. Das specifische Gewicht dieses Metalles muß verschieden ausfallen, je nachdem die Theilchen desselben durch Hämmern einander mehr oder weniger stark genähert wurden.

3. Es ist ungemein streckbar und dehnbar. Es läßt sich zu sehr dünnen Platten schlagen, und zu äußerst feinem Drahte ziehen. Wollaston machte eine Form für Silberdraht, setzte genau in die Mitte derselben einen Platindraht ein, füllte die Form mit geschmolzenem Silber aus, zog den Draht nun möglichst dünn aus, und nahm den Ueberzug von Silber durch Scheidewasser hinweg. Durch dieses Verfahren war es ihm leicht, Drähte von  $\frac{1}{4000}$  bis  $\frac{1}{3000}$  Zoll im Durchmesser darzustellen. Ja er erhielt Platindraht von  $\frac{1}{10000}$  Zoll im Durchmesser, nur war es bei dieser Feine unmöglich, Draht von einiger Länge darzustellen.

4. Seine Zähigkeit ist so bedeutend, daß ein Platindraht von 0,08 Zoll im Durchmesser ein Gewicht von 274,31 Pfund (Avoirdupois) zu tragen vermag, ohne zu zerreißen.

5. Das Platin wird von der Wärme weniger ausgedehnt, als die meisten der übrigen Metalle. Nach Borda beträgt die Ausdehnung desselben  $\frac{1}{22000}$  für jeden Grad der Reaumur'schen Skale oder  $\frac{1}{110000}$  für jeden Grad der hunderttheiligen. Setzt man die Ausdehnung des Stahls zwischen dem Thau- und Siedpunkte des Wassers gleich zwölf Theile, so kommen nach Wollaston für die Ausdehnung des Platins innerhalb derselben Grenzen nur neun dieser

theile. Es ist ebenfalls ein weniger vollkommener Leiter der Wärme, als die übrigen Metalle, wie Band I. Seite 96 bereits bemerkt wurde. Ueberzieht man Streifen Silber, Kupfer, Platin mit Wachs, und macht das andere Ende rothglühend, so schmilzt in einer gegebenen Zeit der Ueberzug auf dem Silber  $3\frac{1}{2}$  Zoll, auf dem Kupfer  $2\frac{1}{2}$ ; hingegen auf dem Platin nur einen Zoll.

6. Das Platin besitzt, so wie das Eisen, die Eigenschaft, sich zusammenschweißen zu lassen. Es erweicht sich nämlich bei einer Temperatur, welche ungleich niedriger ist, als die, bei welcher es in Fluß kommt. Werden in diesem Zustande zwei Stücke Platin stark zusammengedrückt oder gehämmert, so lassen sie sich fest mit einander vereinigen.

Es gehört zu den strengflüssigsten Metallen. Es kommt in der stärksten Hitze, welche durch unsere Oefen hervorgebracht werden kann, kaum in Fluß; daher setzt Guyton den Schmelzpunkt dieses Metalles über den 160sten Grad von Wedgwood's Pyrometer oder den äußersten Punkt der Skale dieses Werkzeuges hinaus. Rose und Gehlen fanden, daß es im heftigsten Feuer des Porzellanofens nicht schmolz. Herr Billis brachte es in Fluß, indem er es in Kohlenpulver eingepackt der Hitze eines Windofens aussetzte, und schloß, daß es bei einer Temperatur von  $150^{\circ}$  Wedgwood in Fluß komme. Guyton schmolz kleine Mengen desselben in einem Schmelzriegel mit Hülfe eines Flusses aus gestoßenem Glas und Kohle vor dem Gebläseofen. Chenevix bewirkte das Schmelzen des Platins mit Hülfe von Borax in einem mit Kohlenpulver ausgefütterten Schmelzriegel in der Esse. Bei allen diesen Versuchen bleibt es jedoch zweifelhaft, ob das geschmolzene Metall reines Pla-

tin war. Die Versuche von Descottils machen es wahrscheinlich, daß ein kleiner Antheil Kohle veranlaßt, daß ein Theil Borax oder Boraxsäure eine chemische Verbindung mit dem Metalle eingeht. Denn er fand, daß dasselbe an Gewicht etwas zugenommen hatte, und bei seiner Auflösung zeigten sich Spuren von Boraxsäure. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß die Grundlage dieser Säure oder das Boron sich mit dem Metalle verbindet und seine Schmelzbarkeit vergrößert.

Ungeachtet das Platin dem Feuer unserer Oefen so kräftig widerstehet, so schmilzt es im Brennpunkte eines starken Brennglases, desgleichen vor der durch Sauerstoffgas belebten Flamme des Lëthrohres. So schmolz Herr Clarke mittelst seines Schmelzapparates, bei dem ein Gemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas durch das Lëthrohr hindurchströmt, Stücke Platin von 100 Gran an Gewicht. Auch die Hitze, welche man durch eine starke galvanische Batterie hervorbringen kann, bringt das Platin zum Schmelzen.

7. Das Platin verbindet sich nur schwer mit dem Sauerstoffe. Da über diese Verbindungen noch manche Ungewissheiten obwalten, so wird es nöthig seyn, die Versuche der Scheidekünstler über diesen Gegenstand, so wie die abweichenden Resultate, welche sie erhielten, anzuführen.

Das Platin verändert sich an der Luft nicht, selbst wenn es einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Ein Platindraht kann jedoch durch den elektrischen Funken oxydirt werden. Van Marum fand, daß die Entladung aus einer kräftigen Batterie, die man durch den Draht hindurchgehen ließ, ihn in Dunst verwandelte, der sich zu einem grauen Pulver verdichtete. Cuthbertson bemerkte eine

Ähnliche Erzeugung von Platinoryd von schwärzlicher Farbe; zugleich fand er, daß der Luft der Sauerstoffgehalt entzogen worden. Lennant, der Platin mit Salpeter erhitzte, oxydirte dadurch das Metall, welches sich mit dem Alkali verband. Als diese Verbindung aufgelöst wurde, schlug sich der größere Theil des Oxyds mit einem Antheil Alkali nieder, und bildete eine in Säuren auflöslliche Substanz. (Phil. Transact. 1797.)

Aus den salzigen Verbindungen läßt sich kein reines Platinoryd abscheiden, indem die Niederschläge aus den Platinsalzen stets dreifache Verbindungen sind; und da man dieses Metall nicht unmittelbar mit Sauerstoff verbinden kann, so ist es schwer, genau das Verhältniß des Sauerstoffes in seinen Oxyden anzugeben.

Chenevix (Philos. Transact. 1803. p. 314.) schloß aus seinen Versuchen, daß das Oxyd, welches durch Zersetzung des salpetersauren Platins durch Hitze erhalten wird, aus 87 Metall und 13 Sauerstoff bestehe. Bei der Reduktion bemerkte er, daß während einer Periode dieser Operation es eine grüne Farbe annahm. Dieses betrachtete er als eine andere Oxydationsstufe, auf welcher 100 Theile Metall ungefähr mit 7 Sauerstoff verbunden sind.

Der Versuch von Chenevix wurde von Herrn E. Davy wiederholt, jedoch ohne Erfolg. Er wandte ein verschiedenes Verfahren an, indem er eine Auflösung des salzsauren Platins durch Wasserstoffgas reducirte, die Menge des erhaltenen metallischen Platins bestimmte, und aus der Menge von Wasserstoffgas, welche absorbirt wurde, die Menge Sauerstoff berechnete, mit welcher das Metall verbunden gewesen seyn mußte. Das Verhältniß, welches er auf diesem Wege fand, war 84 Platin, 16 Sauerstoff. Nach

neueren Versuchen gab er die Zusammensetzung eines Oxyds, welches die Grundlage des schwefelsauren Platins ausmacht, gleich 89,1 Platin und 10,9 Sauerstoff an; und von einem Oxyd, welches die Grundlage des Knallplatins ausmacht, fast eben so: 88,3 Platin, 11,7 Sauerstoff. (Philos. Magaz. Vol. XL. p. 269; 355.)

Herr Berzelius giebt das Verhältniß der Bestandtheile von zwei Platinoxyden an. Das des ersten Oxyds fand er, indem er das salzsaure Platin durch Hitze zersetzte, die Menge der entweichenden Chlorine bestimmte, hieraus die Menge Sauerstoff folgerte, und zugleich das Gewicht des rückständigen metallischen Platins suchte. Durch dieses Verfahren bestimmte er folgendes Verhältniß: 92,35 Platin und, 7,65 Sauerstoff. Die Menge des Sauerstoffes in dem höchstoxydirten Platin fand er so, daß er Platinauflösung durch metallisches Quecksilber, welches sich den Sauerstoff des Platins aneignete, zersetzte. Aus dem von ihm erhaltenen Resultate folgerte er, daß in demselben 85,93 Platin mit 14,07 Sauerstoff verbunden sind. Demnach wären in dem mindestoxydirten Platin 100 Theile Metall mit 8,287; in dem höchstoxydirten Platin 100 Theile Metall mit 16,38 Sauerstoff verbunden. (Thomson's Annals of Philosophy Vol. V. p. 19.)

Bauquelin hat sich ebenfalls neuerdings mit diesen Untersuchungen beschäftigt. Er fand, daß man ein fast reines Platinoxyd darstellen könne, wenn man das sogenannte unauflöslliche salpetersaure Platin mit einer Lauge aus Natrium kocht. Indem er das Verfahren von Berzelius wiederholte, und salzsaures Platin durch Quecksilber zerlegte, erhielt er zwischen 15 und 16 Procent Sauerstoff. Er macht ferner darauf aufmerksam, daß das Platin sich mit

gleichen Verhältnissen Sauerstoff und Schwefel verbinde, während bei den anderen Schwefelmetallen die Menge des Schwefels doppelt so groß ist, als die des mit der metallischen Grundlage verbundenen Sauerstoffes. (Man sehe: *Annales de Chimie et de Physique* T.V. p. 264.)

Endlich behauptet Herr Cooper das Daseyn eines mindestoxydirten Platins, in welchem 100 Theile Metall mit 4,423 Sauerstoff verbunden sind. Es wird, nach ihm, erhalten, wenn eine Auflösung des salzsauren Platins durch eine Quecksilberauflösung gefällt wird. Wird der Niederschlag einer mäßigen Hitze ausgesetzt, so wird salzsaures Quecksilber versüchtigt, und das erste Platinoxyd bleibt im Zustande eines schwarzen Pulvers zurück, das sich bei einem höheren Feuersgrade reduciren läßt. Hundert Gran desselben, bis zum Rothglühen erhitzt, gaben  $12\frac{1}{2}$  (engl.) Kubitzoll Sauerstoffgas. Mit Lampenschwarz erhitzt, wurde dieselbe Menge kohlensaures Gas erhalten. In beiden Fällen blieb das Platin im metallischen Zustande zurück.

Mit Emaillefluß gemischt, läßt sich dieses Oxyd stark erhitzen, ohne daß es reducirt wird. Herr Cooper glaubt daher, daß es einen schätzbaren Beitrag für die Schmelzfarben abgeben werde. (Man sehe: *Journal of the Royal Institution* Vol. III. p. 119.)

Ungeachtet die auflöbliche Verbindung des Platins mit Salzsäure kein reines Oxyd giebt, wenn man ein Alkali darauf wirken läßt, so betrachtet doch Wauquelin das, was aus dem basischen salzsauren Platin erhalten wird, als in diesem Zustande. Dieses Oxyd oder vielmehr dieses Hydrat — wofür es von ihm gehalten wird — hat eine weiße Farbe, die am Lichte in bläulich Graue übergeht, und

schwarz wird, wenn man das Dryd in der Wärme trocknet. Wird es in diesem Zustande ferner erhitzt, so entweicht aus ihm Sauerstoffgas, es verliert 15 Procent von seinem Gewicht, und das Platin bleibt im metallischen Zustande zurück. Ehe es getrocknet wurde, löste es sich in Salpetersäure, ohne diese zu färben, auf; nachdem es aber getrocknet worden, wurde es von dieser Säure nicht ferner aufgelöst.

8. Den Versuchen von Chenevix und Descotils zufolge scheint, wie bereits bemerkt wurde, Platin, das im Essenfeuer mit Kohle geschmolzen wird, etwas Kohle aufzunehmen. Eben so vereinigt es sich, den Erfahrungen von Descotils zufolge, mit Boron; denn Platin mit Borax und Kohle erhitzt, schmilzt zu einer harten, spröden, etwas krySTALLINISCHEN Masse zusammen, welche in salpetrichter Salzsäure aufgelöst Boraxsäure liefert.

9. Nach Pelletier läßt sich das Platin mit dem Phosphor entweder dadurch verbinden, daß man kleine Stückchen Phosphor auf Platin, das in einem Schmelztiegel bis zum Rothglühen erhitzt wurde, wirft, oder daß man ein Gemenge aus gleichen Theilen Platin und konkreter Phosphorsäure mit einem Achttheil von dem Gewichte des Gemenges Kohlenpulver erhitzt.

Das Phosphorplatin hat eine silberweiße Farbe, ist sehr spröde und so hart, daß es mit dem Stahle Funken giebt. Es ist ungleich schmelzbarer als das reine Platin. Wird es einer starken Hitze ausgesetzt, so wird der Phosphor ausgetrieben, und auf diesem Wege gelang es Pelletier, das Platin zu bearbeiten.

Den Versuchen von Herrn Edmund Davy zufolge verbindet sich das Platin mit zwei Verhältnissen Phosphor.

Platin mit dem Minimum von Phosphor läßt sich darstellen, wenn man Platin und Phosphor in einer luftleer gemachten Glasröhre erhitzt. Bei einer Temperatur, die weit unter dem Rothglühen ist, verbinden sich beide Körper mit lebhaftem Erglühen und Flamme. Diese Verbindung hat eine blaugraue Farbe. Nachdem sie geschmolzen worden, ist ihr Glanz fast dem des Bleies gleich. Dieses Phosphorplatin krystallisirt in Würfeln. Sein specifisches Gewicht, wenn es porös ist, ist 6. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack. Die Elektrizität wird von ihm nicht geleitet. Erhitzt man es in Verührung mit Platin bis zum Rothglühen, so verbreitet sich der Geruch nach Phosphor, und seine Oberfläche nimmt eine dunklere Farbe an. Wird die Hitze bis zum Weißglühen getrieben, so verbindet es sich mit dem Platin und durchlöchert dasselbe.

Das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Zusammensetzung fand E. Davy:

Platin	82,5	100,00
Phosphor	17,5	21,21
	<hr/>	
	100,0	

Das Platin mit dem Maximum von Phosphor wird erhalten, wenn man das dreifache, aus Salzsäure, Ammonium und Platin bestehende Salz mit ungefähr zwei Dritttheilen seines Gewichtes Phosphor in kleinen Stücken in einer Retorte über Quecksilber erhitzt. Gegen das Ende des Versuches muß die Retorte bis zu dem dunkelen Glühen gebracht werden, um jeden flüchtigen Stoff fortzutreiben.

Das mit dem Maximum von Phosphor verbundene Platin hat eine eisengraue Farbe und einen schwachen Metallglanz. Es färbt die Finger oder das Papier. Sein specifisches Gewicht ist gleich 5,28. Es hat weder Geruch



noch Geschmack, und ist ein Nichtleiter der Elektrizität. Der Einwirkung der Luft oder des Wassers ausgesetzt, wird es nicht verändert. Die Mineralsäuren äußern wenig Wirkung auf dasselbe. Wird es erhitzt, so wird es glühend, sein Volumen nimmt ab, ohne daß sich seine Farbe verändert. Bei der Weißglühhitze schmilzt es.

Der Analyse von Herrn E. Davy zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Zusammensetzung:

Platin	70	100,00
Phosphor	30	42,85.
	<u>100</u>	

Läßt man Phosphorwasserstoffgas durch eine Auflösung des salzsauren Platins hindurchgehen, so wird ein Niederschlag gebildet, welcher dem Platin mit dem mindesten Antheil Phosphor ähnlich zu seyn scheint. (Man sehe: Philos. Magazine Vol. XL. p. 32, 264.)

10. Wird Platin mit Schwefel unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt, so erfolgt keine Verbindung unter diesen beiden Körpern. Herr E. Davy fand jedoch bei seinen Versuchen über diesen Gegenstand, daß wenn beide Bestandtheile, um die Verflüchtigung des Schwefels zu vermeiden, in einer verschlossenen Röhre erhitzt wurden, oder wenn das dreifache aus Salzsäure, Ammonium und Platin bestehende Salz mit Schwefel einer Temperatur ausgesetzt wurde, bei welcher die Salzverbindung verflüchtigt werden konnte, daß dann eine Verbindung des Schwefels mit Platin stattfand. Beide Verfahrensarten waren zur Erreichung dieses Zweckes geeignet.

Nach ihm giebt es zwei Verbindungen des Platins mit Schwefel. Das Schwefelplatin mit dem Minimum von Schwefel wird gebildet, wenn man gleiche

Gewichte Schwefel und Platin in einer luftleer gemachten Glasröhre erhitzt. Gegen das Ende des Versuches muß der Feuergrad fast bis zum Rothglühen der Masse verstärkt werden, um alle flüchtigen Bestandtheile fortzutreiben.

Das durch das beschriebene Verfahren gebildete Schwefelplatin hat eine matt blaugraue Farbe. Es hat einen Glanz wie eine Erde, wird es aber auf Papier gerieben, so bleibt ein Fleck zurück, der metallisch glänzend ist. Es fühlt sich rauh an. Es ist ohne Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist gleich 6,2. Die Elektrizität wird von ihm nicht geleitet. Wird es in Verbindung mit Zinkfelle erhitzt, so wird es zersezt.

Das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Zusammensetzung ist nach Herrn E. Davy:

Platin	84	100,00
Schwefel	16	19,04.
	<hr/>	
	100	

Das Schwefelplatin mit dem Maximum von Schwefel erhielt Davy, indem er ein Gemenge aus drei Theilen des dreifachen aus Salzsäure, Ammonium und Platin gebildeten Salzes und 2 Theilen Schwefel in einer Glasretorte über Quecksilber erhitzte. Das Gemenge muß nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt, und einige Zeit in dieser Temperatur erhalten werden, damit alles Flüchtige fortgetrieben werde.

Diese Zusammensetzung hat eine dunkel eisengraue, sich der schwarzen nähernden Farbe. In größeren Massen hat sie einen schwach metallischen Glanz. Sie fühlt sich sanft an, auf Papier gerieben bringt sie einen Fleck hervor, wie Graphit. Ihr specifisches Gewicht ist 3,5. Sie ist ein Nichtleiter der Elektrizität. Sie schmilzt nicht, auch dann nicht,

nicht, wenn sie einer sehr starken Hitze ausgesetzt wird. Wird sie mit Zinkfeile erhitzt, so findet ein Verbrennen statt, und es wird Schwefelzink gebildet. Wird sie bis zum Rothglühen unter dem Zutritt der freien Luft erhitzt, so wird der Schwefel fortgetrieben, und es bleibt reines Platin zurück.

Die Analyse gab folgendes Verhältniß der Bestandtheile:

Platin	72	100,0
Schwefel	28	38,8
	<hr/>	<hr/>
	100	

Man sehe a. a. O. S. 27.

Herr *Bauquelin*, der sich ebenfalls mit diesen Untersuchungen beschäftigt hat, fand, daß sich Schwefel und Platin leicht vereinigen, wenn man sie einer hohen Temperatur aussetzt. Er erhielt Schwefelplatin, indem er in einem iriden Schmelztiegel ein Gemenge aus einem Theile sehr fein zerkleinerten Platin und zwei Theilen Schwefel, oder aus zwei Theilen Schwefel und einem Theile des dreifachen ammonischen Platinsalzes bis zum Rothglühen erhitzte.

Dieses Salz eignete sich vorzüglich zu diesem Versuche, da durch die bloße Einwirkung der Wärme es zerfällt wird, und das Metall dem Schwefel im Zustande der möglichst feinen Zertheilung dargeboten wird. Dieses ist vielleicht der Grund, warum das auf dem zuletzt angegebenen Wege bereitete Schwefelplatin in Gestalt schwarzer, glänzender Nadeln erhalten wird, ähnlich dem höchstoxydirten Wangan, während, wenn man es unmittelbar durch Vereinigung des Schwefels mit dem Platin bereitet, es stets als eine Masse von sehr intensiver schwarzer Farbe ohne alles krystallinische Ansehn erscheint.

Wurde dieses Schwefelplatin in verschlossenen Gefäßen

einer hohen Temperatur ausgesetzt, so erfolgte keine andere Veränderung als eine Art Schmelzung. Bei'm Glühen unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft hingegen entwich der Schwefel im Zustande der schweflichten Säure, und das Platin, welches ganz im Rückstande vorgefunden wurde, befand sich im metallischen Zustande.

Aus 100 Theilen dieser Schwefelverbindung erhielt *Bauquelin* ungefähr 84 Theile Platin; sie kam demnach in Hinsicht des Verhältnisses der Bestandtheile ganz mit dem Schwefelplatin von *Davy* mit dem Minimum von Schwefel überein.

Herr *Bauquelin* suchte die Verbindung des Schwefels mit dem Platin auch dadurch zu bewirken, daß er einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch die Ausföhung dieses Metalles hindurchgehen ließ. Es fiel ein Niederschlag von dunkelschwarzer Farbe zu Boden, der nach dem Trocknen durch Glühen 23 Procent verlor. Herr *Bauquelin* sieht diesen Niederschlag keinesweges für Platin mit einem größeren Verhältnisse von Schwefel an. Nach ihm wurde der Verlust von 23 Procent durch Entweichung von Wasser und schweflichter Säure veranlaßt, mithin wäre dieser Niederschlag als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff und Platin zu betrachten. (*Annales de Chimie et de Physique* T. V. p. 260.)

Herr *E. Davy* hielt diesen Niederschlag, einigen vorläufigen Versuchen zufolge, für eine Verbindung aus Platin, Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Dieser Niederschlag verändert sich, wenn er feucht ist, sehr schnell an der Luft, es bildet sich, wie *Proust* zuerst bemerkte, *Verzelius* bestätigte, Schwefelsäure, die so concentrirt ist, daß das Papier, auf welches jenes Präparat gelegt wurde, davon entzündet wird.

Es scheint, daß die Schwefelalkalien durch Schmelzen sich mit dem Platin verbinden lassen. Aus den Aufschmelzungen des Platins fällen sie einen dunkelgefärbten Niederschlag.

11. Wird Platin in gasförmige Chlorine gebracht, so entzündet es sich nicht; es absorbiert aber das Gas langsam, und wird in eine Chlorineverbindung verwandelt. Herr E. Davy, dem wir die Untersuchungen über diesen Gegenstand verdanken, ist der Meinung, daß sich die Chlorine in zwei Verhältnissen mit dem Platin verbinde.

Das Chlorineplatin im Minimum ist in Wasser auflöslich, und ist wenig gekannt. Das Chlorineplatin mit dem Maximum von Platin hingegen ist, nach ihm, ein unauflösliches Pulver. Die Eigenschaften von diesem sind von Davy sorgfältiger untersucht worden.

Um diese Chlorineverbindung darzustellen, kochte er reines Platin in starker Salzsäure, und setzte von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure zu. Die Auflösung wurde hierauf zur Trockene verdunstet, und dann mit etwas Salzsäure digerirt, die ebenfalls fortgetrieben wird. Die trockene Masse wird vorsichtig nahe bis zum Rothglühen erhitzt, und mit einer hinreichenden Menge Wasser gekocht. Nun getrocknet bildet sie reines Chlorineplatin.

Die Farbe dieses Präparates ist ein schmutziges Olivengraun oder Grün. Es fühlt sich etwas rauh an. Ist ohne Geruch und Geschmack und unerschmelzbar. Es scheint nicht, daß es, wenn es der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, verändert werde, und löst sich kaum in Wasser auf. Wird es bis zum Glühen erhitzt, so wird die Chlorine fortgetrieben, und es bleibt reines Platin zurück. Von kochender Salzsäure wird es in geringer Menge aufgelöst; in Salp-

tersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Essigsäure ist es unauflöslich. Wird es mit Kalilauge gekocht, so wird ein schwarzes Pulver erhalten, das in der Hitze sowohl Sauerstoff als Chlorine fahren läßt. Wird es mit Schwefel oder Phosphor erhitzt, so entstehen Verbindungen des Schwefels oder Phosphors mit Chlorine, so wie Schwefel oder Phosphorplatin.

Nach Herrn E. Davy ist das Verhältniß der Bestandtheile dieser Zusammensetzung:

Platin	72,933	100,00
Chlorine	27,067	37,93.
	<hr/>	
	100,000	

12. Fourcroy und Vauquelin so wie Proust lehrten eine Verbindung des Platinoryds mit Ammonium, welche die Eigenschaft zu detoniren besitzt, dadurch zu bewirken, daß man eine Auflösung des aus Salzsäure, Platin und Ammonium bestehenden Salzes durch einen Ueberschuß von kochender Kalilauge zersetzt, und, die filtrirte Flüssigkeit durch Salzsäure neutralisirt. (Ann. de Chimie T. XLIX. p. 179.) Nach Herrn E. Davy befolgt man, um diese Verbindung darzustellen, zweckmäßiger nachstehendes Verfahren. Man bereitet sich schwefelsaures Platin dadurch, daß man Schwefelplatin mit salpêtrichter Säure behandelt. In die Auflösung wird Ammonium geschüttet, so daß dasselbe in einem kleinen Uebermaas vorhanden ist. Es entsethet ein Niederschlag, den man mit einer starken Kalilauge so lange kocht, bis die Flüssigkeit ganz verdunstet und der Rückstand trocken ist. Dieser Rückstand wird ausgewaschen und getrocknet, und stellt das Knallplatin dar.

Das nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren bereitete Knallplatin detonirt ungleich heftiger als das andere. Es ist

plilvericht. Seine Farbe variirt von hellbraun bis dunkelchokoladenbraun und selbst schwarz. Ein Gran von diesem knallenden Präparat, der nach und nach erhitzt wird, detonirt mit Entwicklung von Licht, und erzeugt einen Knall, der stärker ist als ein Pistolenschuß. Es scheint, daß die Detonation bei einer Temperatur von ungefähr  $410^{\circ}$  bis  $420^{\circ}$  Fahr. erfolgt. Wird die Detonation auf einer Kupferplatte bewirkt, so nimmt man Cindersicke auf derselben wahr. Wird es gerieben, so detonirt es nur schwach, durch den Schlag detonirt es gar nicht.

Das Knallplatin ist in Wasser unauflöslich. Die Säuren zersetzen es, ohne daß sich eine Gasart entwickelt. Zehn Gran, welche mit Salzsäure behandelt wurden, gaben, als man die Flüssigkeit bis zur Trockene verdunstete, und man den Rückstand glühte, 7,375 Metall. Der Schwefel, welcher ebenfalls die Eigenschaft besitzt, das Knallplatin zu zersetzen, gab ein analoges Resultat. Hundert Theile Knallplatin enthalten demnach 73.75 Metall. Davy giebt das Verhältniß der Bestandtheile in 100 Theilen dieses Präparates folgendermaßen an: 82,5 Platinoxyd; 9 Ammonium; 8,5 Wasser. (Philos. Transact. 1818. p. 136.)

13. Das Platin verbindet sich mit den meisten Metallen; es wäre jedoch zu wünschen, daß die älteren Versuche über diesen Gegenstand einer neuen Prüfung unterworfen würden, indem sie schwerlich mit reinem Platin angestellt wurden.

a) Das Platin verbindet sich mit dem Kalium und Natrium mit Feuererscheinung wie Humphry Davy zuerst gezeigt hat. Diese Metallgemische werden durch die Wirkung der Luft und des Wassers zersezt.

b) Gleiche Theile Molybdän und Platin schmelz

zen zu einer harten, unregelmäßigen Masse von dichter Gesüge, hellgrauer Farbe und metallischem Glanze. Drei Theile Molybdän und ein Theil Platin schmolzen nicht vollständig. Eben so strengflüssig zeigte sich die Mischung, wenn das Verhältniß des Platins vermehrt wurde. Hjelms fand das spezifische Gewicht dieser Metallmischung gleich 20.

c) Das Metallgemisch aus Arsenik und Platin wurde zuerst von Scheffer, nachmals von Dr. Lewis untersucht. Der Zusatz von weißem Arsenikoryd zu stark erhitztem Platin bringt dieses in Fluß; die Mischung fließt jedoch nicht dünn, und läßt sich aus dem Schmelztiegel nicht ausgießen.

Ein Metallgemisch aus 20 Theilen Arsenik und 2 Theilen Platin hat eine weißgraue Farbe. Es ist sehr spröde, und schmilzt bei einer Temperatur, die etwas höher als die Rothglühige ist. Bei der gewöhnlichen Temperatur wirkt es auf die atmosphärische Luft nicht; bei der Einwirkung der Wärme entzieht es derselben den Sauerstoff; das Arsenik wird in weißes Arsenikoryd verwandelt, welches sich verflüchtigt, und es bleibt reines Platin zurück.

Indem Jeannetty das Platin mit Arsenik verband, und dieses Metallgemisch beim Zutritt der Luft durch Wärme zersetzte, schied er seit geraumer Zeit das Platin aus den Verbindungen, in welchen die Natur uns dasselbe darbietet.

d) Bergelius fand, daß Selen und gepulvertes Platin sich leicht, und unter Feuererscheinung zum grauen, ungeschmolzenen Pulver verbinden. Im Glühen brennt das Selenium rein hinweg, und das Platin bleibt zurück.

e) Das Platin verbindet sich mit dem Antimonium mit Leichtigkeit. Das aus gleichen Theilen von beiden Metallen bestehende Metallgemisch ist spröde und von



dunklerer Farbe als das Antimonium. Das Antimonium kann aus dieser Verbindung durch Hitze nicht vollständig abgeschieden werden. Ist ein Uebermaaß von Antimonium vorhanden, so pflegt sich beim langsamen Erkalten das Platin zu Boden zu senken.

f) Das Metallgemisch aus Platin und Cadmium ahnelt im Aeußern der Kobaltspiese. Es hat eine helle, fast silberweiße Farbe, besitzt ein äußerst feinkörniges, versteckt schuppiges Gefüge, und ist sehr spröde und strengflüssig.

Hundert Theile Platin mit Cadmium zusammengesmolzen und bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Cadmiums im Glühen erhalten, verbanden sich, den Erfahrungen von Stromeyer zufolge, mit 117,3 Cadmium. Es enthalten demnach 100 Theile Platincadmium:

Platin	46,02
Cadmium	53,98
	<hr/>
	100,00.

g) Dr. Lewis fand, daß das Platin sich mit dem dunstförmigen aus seinen Erzen reducirten Zink vereinige, und daß dadurch sein Gewicht um ein Drittheil vermehrt werde. Beide Metalle schmelzen leicht zusammen, selbst wenn das Gewicht des Zinkes nicht mehr als ein Viertel von dem des Platins beträgt. Dieses Metallgemisch ist sehr spröde, von bläulich weißer Farbe, und ungleich härter als Zink. Ein Zwanzigtheil Platin zerstört die Hämmerbarkeit des Zinkes, und wenn dem Platin der vierte Theil seines Gewichtes Zink zugesetzt wird, so wird das Platin spröde.

h) Bismuth und Platin schmelzen leicht, und vereinigen sich, wenn sie rasch einer starken Hitze ausgesetzt werden. Dr. Lewis schmolz beide Metalle in verschiedenen

Verhältnissen zusammen, von 1 Theile bis 24 Theilen Wismuth mit 1 Theile Platin. Die Metallgemische waren sämmtlich so spröde, und fast so weich als Wismuth, und wenn sie zerbrochen wurden, hatte der Bruch ein blätteriges Ansehn. Wird dieses Metallgemisch der Luft ausgesetzt, so nimmt es eine purpurrothe, violette oder blaue Farbe an. Das Wismuth läßt sich kaum durch Hitze aus dieser Verbindung abscheiden.

i) Dr. Lewis schmolz rohes Platin mit Blei in verschiedenen Verhältnissen zusammen. Es wurde ein sehr hoher Feuergrad erfordert, wenn das Platin das Blei aufnehmen sollte; die Folge hievon war demnach, daß sich ein Theil des Bleies verflüchtete. Die Metallgemische hatten ein faseriges oder blätteriges Gefüge, und nahmen, der Luft ausgesetzt, bald eine purpurrothe Farbe an. Nahm man gleiche Theile von beiden Metallen, so war das Metallgemisch sehr hart und spröde; diese Eigenschaften zeigten sich im minderen Grade, so wie die Menge des Platins zunahm. Wurden die Metallgemische umgeschmolzen, so senkte sich ein Theil des Platins zu Boden.

Man hat zahlreiche Versuche mit diesem Metallgemische angestellt, um wo möglich das Platin von anderen Metallen durch Kupellation zu reinigen, wie dieses mit glücklichem Erfolge bei'm Golde und Silber geübt wird. Keiner dieser Versuche hat jedoch ein völlig gelungenes Resultat gegeben, weil das Platin eine weit höhere Temperatur erfordert, um im Fluß erhalten zu werden, als man gewöhnlich anwenden kann.

k) Mit der Verbindung des Platins und Zinnes hat Lewis sich ebenfalls beschäftigt. Er fand, daß beide sich leicht durch Schmelzen vereinigen lassen, daß wenn

von beiden Metallen gleiche Gewichte genommen würden, das dadurch gebildete Metallgemisch spröde und dunkel gefärbt ist. Diese Eigenschaften bleiben, bis die Menge des Platins bis auf  $\frac{1}{3}$  von der des Gemisches abnimmt. Von dieser Grenze an nimmt die Geschmeidigkeit und weiße Farbe des Metallgemisches immer mehr zu, so wie das Verhältniß des Platins abnimmt. Wird dieses Metallgemisch aufbewahrt, so läuft seine Oberfläche nach und nach an, und wird gelb, jedoch weniger leicht, wenn sie polirt wurde.

l) Die Natur bietet uns gewöhnlich das Platin mit Eisen verbunden dar. Dr. Lewis suchte beide Metalle durch Zusammenschmelzen zu vereinigen, allein ohne glücklichen Erfolg. Gußeisen und rohes Platin, eben so Stahl und Platin ließen sich durch Zusammenschmelzen vereinigen. Das Metallgemisch war ungemein hart, sehr zäh, und besaß einige Geschmeidigkeit, wenn das Eisen ungefähr  $\frac{1}{4}$  des Ganzen betrug. Das specifische Gewicht übertraf bei weitem das arithmetische Mittel, indem das Platin die Eigenschaft, welche das Gußeisen besitzt, sich beim Festwerden auszudehnen, vernichtet hatte. In zehn Jahren hatte dieses Metallgemisch wenig von seinem Glanze verloren. In der Rothglühhitze war es spröde, und erschien, wenn es zerbrochen wurde, aus schwarzen Körnern ohne allen metallischen Glanz zusammengesetzt.

m) Mit Kupfer läßt sich das Platin durch Schmelzen vereinigen, es wird jedoch hiezu ein starker Feuersgrad erfordert. Das dadurch gebildete Metallgemisch ist geschmeidig, hart, nimmt eine schöne Politur an, und läuft nicht an. Man hat sich desselben mit Vortheil zur Verfertigung von Spiegeln für Spiegel-Teleskope bedient.

Das Platin macht die Farbe des Kupfers weit blässer,

und zerfährt sie sogar ganz, wofern es nicht in sehr geringer Menge angewandt wird. Die Versuche über diese Verbindung verdanken wir dem Dr. Lewis.

Es ist versucht worden, den kupfernen Gefäßen einen Ueberzug von Platin zu geben (sie zu verplatinen). Man hat hiezu den Niederschlag, der durch einen Zusatz von Salmiak zu der Auflösung des Platins in salpêtrichter Salzsäure erhalten wird, angewendet. Die schwammige, metallische Substanz wird in einem erwärmten Mörser mit fünf Theilen Quecksilber zusammengerieben, das dadurch gebildete Amalgam auf die vorher sorgfältig gereinigte Fläche des Kupfers aufgetragen, und das Quecksilber durch Hitze verflüchtigt. (Nicholson's Journal Vol. IX. p. 303.)

Herr Stoddart giebt folgendes Verfahren an, um Messing und Stahl mit Platin zu überziehen. Man schützt Schwefeläther zu einer Auflösung des Platins, scheidet nachmals die Auflösung des Platins in Aether von der untern ihr befindlichen Säure, und taucht den polirten Stahl oder Messing in dieselbe. (a. a. O. B. XI. S. 282.)

Herr Cooper hat ein Metallgemisch aus 7 Theilen Platin, 16 Kupfer und 1 Zink gemacht, das sehr viele Aehnlichkeit mit reinem Golde hat. Das Kupfer und Platin werden zuerst mit der gewöhnlichen Vorsicht, daß man den schmelzenden Metallen eine Decke von Kohlenstaub giebt, und um das Schmelzen zu befördern, Borax zusetzt, geschmolzen. Wenn sie vollkommen in Fluß sind, nimmt man sie vom Feuer, setzt das Zink zu, und rührt die Mischung um. Dieses Metallgemisch ist sehr geschmeidig, es wird der Luft ausgesetzt nicht oxydirt, und wird nur bei der Siedhize von der Salpetersäure aufgelöst. (Journal of the Royal Instit. N. III. p. 119.)

n) Dr. Lewis versuchte, das Platin mit Quecksilber zu amalgamiren, es gelang jedoch nur unvollständig; keinen gelungeneren Erfolg erhielt Scheffer. Guyton Morveau erreichte diesen Zweck, indem er Wärme anwandte. Er befestigte einen dünnen Zylinder aus Platin auf dem Boden eines Zylinderglases, schüttete Quecksilber hinein, stellte dasselbe in ein Sandbad, und wandte eine Hitze an, bei welcher das Quecksilber sich in beständigem Kochen befand. Das Quecksilber verband sich nach und nach mit dem Platin, das Gewicht des Zylinders wurde verdoppelt, und er wurde spröde. Wurde er sehr stark erhitzt, so wurde das Quecksilber verflüchtigt, und das Platin blieb zum Theil oxydirt zurück. Es verdient bemerkt zu werden, daß das Platin, ungeachtet seines bedeutenden specifischen Gewichtes in Folge der starken Cohäsion, welche unter den Theilchen des Quecksilbers stattfindet, nicht auf dem Boden blieb, sondern auf der Oberfläche des Quecksilbers schwamm, so daß Morveau sich genöthigt sah, es zu befestigen. (Ann. de Chimie. XXV. 12.)

Herr Graf Russin Puschkin hat folgendes Verfahren, das Platinamalgam zu bereiten, angegeben. Das feine Pulver, welches erhalten wird, wenn man Platin aus seiner Auflösung in salpetrichter Salzsäure durch Salmiak fällt, wird in einer nach und nach verstärkten Hitze getrocknet, und hierauf mit Quecksilber zusammengerieben. Anfanglich muß man einige Zeit diese Bestandtheile reiben, um die Verbindung zu bewirken; hat sie aber einmal begonnen, so schreitet sie rasch vor. Man setzt abwechselnd kleine Antheile von dem Niederschlage und dem Quecksilber zu, bis man sich die verlangte Menge Amalgam verschafft hat. Der Ueberschuß von Quecksilber wird dadurch entfernt, daß man das Amalgam durch Leder preßt.

Das durch das angegebene Verfahren dargestellte Amalgam hat eine silberweiße Farbe, und läuft nicht an, wenn man es längere Zeit aufbewahrt. Anfänglich list es weich, es wird aber nach und nach härter. Es hängt sich mit Leichtigkeit an die Oberfläche des Glases, und dient als Spiegelfolie.

Das Gewicht eines Massentheilchens Platin beträgt nach Berzelius 1215,23.

Dem Naturforscher so wie dem Künstler ist das Platin wegen seiner Härte, Strenghlüssigkeit, und wegen der Eigenschaft, daß weder Luft noch Wasser noch die meisten chemischen Agenzien darauf wirken, sehr wichtig. Diese Vorzüge eignen dasselbe besonders zur Verfertigung von chemischen Geräthschaften, als Schmelztiegeln, Schalen zum Verdunsten der Flüssigkeiten u. s. w. Zwar haben diese den Nachtheil, daß einige Körper, wie z. B. die feuerbeständigen Alkalien, einige Neutralsalze, besonders die salpetersauren, auf sie wirken und sie angreifen, allein zu sehr vielen chemischen Operationen eignen sie sich mehr als irgend aus einem andern Material verfertigte Geräthschaften. Seit einiger Zeit hat man den Versuch gemacht, große Pfannen aus Platin zu verfertigen, um sich ihrer zur Concentration der Schwefelsäure durch Wärme zu bedienen. Das mit einem Antheil Kupfer und Arsenik versetzte Platin hat man mit Vortheil zur Verfertigung von Spiegeln für Spiegelteleskope angewendet, indem sie nur ein einziges Bild machen, eines hohen Grades der Politur fähig sind, und an der Luft nicht anlaufen. Guyton bediente sich des Platins wegen seiner Unschmelzbarkeit zur Verfertigung eines Pyrometers. Da es durch Wärme weniger als andere Metalle ausgedehnt wird, so verfertigten die französischen Ma-

thematiker die Maasstäbe aus demselben, deren sie sich zum Messen der Fundamentallinie bei der Kette von Dreiecken bedienten, durch welche von ihnen die Länge eines Grades in Frankreich bestimmt wurde, aus welcher sie nachmals das Grundmaaß bei der Einführung der neuen Maaße und Gewichte ableiteten. Wegen der angeführten Eigenschaft eignet sich das Platin mehr als irgend ein anderes Metall, um aus demselben die Perpendikelfeder in den Uhren zu verfertigen. (Nicholson's Journal Vol. XXII. p. 148.)

Von der Anwendung desselben zum Ueberziehen Kupferner Küchengeräthe wurde bereits im Vorhergehenden geredet. Auch in der Porzellanmalerei macht man häufige Anwendung von dem Platin. Man sehe außer den bereits angeführten Schriften: Lewis Philosophical commerce.

### Vierundzwanzigster Abschnitt.

#### Von dem Palladium.

Das Palladium wurde im Jahre 1803 von Dr. Wollaston entdeckt, und die erste Nachricht von den Eigenschaften desselben verbreitete sich, ohne daß man den Entdecker noch die Quelle, aus welcher dieses Metall erhalten wurde, kannte. Herr Chenevix war einer der ersten Chemiker, die sich mit Untersuchung desselben beschäftigten. Er vermutete, daß es ein Metallgemisch sey, und die auffallende Aehnlichkeit mehrerer seiner Niederschläge mit denen des Platins erregte in ihm den Gedanken, daß dieses Metall





einen Bestandtheil desselben ausmache. Aus mehreren Versuchen, die er über diesen Gegenstand anstellte, zog er das Resultat, daß es eine Verbindung von Platin und Quecksilber sey. Er glaubte, daß es sich darstellen lasse, wenn man eine gemischte Auflösung von Platin und Quecksilber durch schwefelsaures Eisen fällt, und den Niederschlag der Hitze aussetzt. (Philosophical Transactions 1803 p. 290; 1805 p. 104. Neues allgemeines Journal der Chemie B. I. S. 108, 174, 212.) Er fand jedoch selbst, daß der Erfolg des Versuches sehr unsicher sey. Andere, welche die Versuche von *Chenevix* wiederholten, erhielten diese Resultate keinesweges. (Man sehe: Neues allgemeines Journal der Chemie B. I. S. 529 ff. B. II. S. 236.) Bald darauf nannte sich *Wollaston* als den Entdecker dieses Metalles, und erklärte, daß er es als Bestandtheil im rohen Platin entdeckt habe. Den Namen *Palladium* gab er ihm von dem um dieselbe Zeit von *Olbers* entdeckten Planeten *Pallas*. In der Folge beschäftigte sich *Vauquelin* mit der Bestimmung mehrerer seiner Eigenschaften (*Annales de Chimie* LXXXVIII. 167.), und *Berzelius* mittelte das Verhältniß der Bestandtheile in seinen Oxyden aus. (*Journal für Chemie und Physik* B. VII. S. 66.)

In der Natur kommt das *Palladium* in und mit allen Arten rohen Platin vor, welche bis jetzt bekannt sind, in dem peruanischen, in dem von *St. Domingo*, so wie in dem aus *Brasilien*. Letzterem ist das *Palladium* sparsam als *Gediegen Palladium* in Körnern beige mengt, die sich von den übrigen Platinkörnern durch ein eigenthümliches faseriges Gefüge unterscheiden, wo die Fasern von dem einen Ende aus zu divergiren scheinen. Das *Palladium* ist in diesen Körnern jedoch keinesweges ganz rein,

sondern enthält Iridium und Platin, wiewohl in geringer Menge.

Wahrscheinlich rührte das palladiumhaltige Gold, welches Herr Cloud, Direktor der chemischen Arbeiten in der Münze der vereinigten Staaten von Amerika, unter mehreren Goldzainen aus Brasillen fand, von solchen Palladiumskörnern her, welche zufällig den Goldkörnern beigemengt waren. Dieses könnte um so leichter der Fall seyn, da das Platin in Brasillen das in Körnern vorkommende gediegene Gold begleitet. (Journal für Chemie und Physik B. I. S. 362 ff.)

Um das Palladium aus dem rohen Platin abzuscheiden, empfiehlt sich unter mehreren von Wollaston angegebenen Verfahrensarten nachstehende durch ihre Einfachheit.

Das rohe Platin wird in salpetrichter Salzsäure aufgelöst, der Auflösung jeder Ueberschuß von Säure entzogen, und hierauf blausaures Quecksilber zugesetzt. Die Flüssigkeit trübt sich bald, und es fällt eine blaß gelblichweiße Substanz zu Boden. Dieser Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, und dann einer heftigen Hitze ausgesetzt, wo als Rückstand ein weißer Körper bleibt, welcher Palladium ist. Durch Erhitzen mit Schwefel und Borax erhält man dasselbe als metallisches Korn, das sich hämmern und strecken läßt. (Philos. Transact. 1805. p. 104.)

Herr Bauquelin bedient sich folgender Scheidungsart.

Nachdem der Platinauflösung der größte Theil des Platins entzogen worden, wird die Mutterlauge mit Wasser verdünnt, und wosfern nicht ein Ueberrest von Säure vorhanden ist, ihr Salzsäure zugesetzt. Es bilden sich unmittelbar eine große Menge nadelförmiger, glänzender Krystalle von schön rother Farbe, welche zu Boden fallen. So wie

diese Absonderung erfolgt ist, setzt man zu einem Theile der Flüssigkeit noch wenige Tropfen Ammonium. Bilden sich anfänglich noch Krystalle, so wird ein neuer Antheil Alkali zugesetzt; damit wird so lange fortgefahren, als sich noch Krystalle erzeugen. Die Flüssigkeit wird hierauf abgeseigt, und der Rückstand zuerst mit kaltem, nachmals mit heißem Wasser ausgewaschen, welches ohne Nachtheil geschehen kann, da das Salz kaum auflöslich ist.

Dieses Salz ist eine dreifache, aus Salzsäure, Ammonium und Palladium bestehende Zusammensetzung, welche ein Minimum von Säure enthält. Um das Metall aus dieser Zusammensetzung darzustellen, bedarf es weiter nichts, als sie der Rothglühhitze auszusetzen.

Hätte man bei dem Zusatz von Alkali zufällig den eigentlichen Punkt der Sättigung überschritten, und wäre der Niederschlag durch einige Antheile Rhodiumsalz oder Eisensalz verunreinigt worden, so kann man ihm diese leicht dadurch entziehen, daß man ihn einige Zeit mit Wasser, welches durch Salzsäure säuerlich gemacht worden, digerirt. (Wauquelin a. a. D.)

1. Das in metallischen Zustand versetzte Palladium hat eine weiße, etwas in's Graue fallende Farbe, die der des Platins ähnlich ist. Es besitzt, wenn es polirt wurde, beträchtlichen Glanz.

2. Es ist wenig härter als Schmiedeeisen. Sein specifisches Gewicht ist verschieden, nach dem Zustande, in welchem es dargestellt wurde. Chenevix fand das des vollkommen geschmolzenen Palladiums gleich 11,871; einige Stücke des im Handel gebrachten Metalles hatten hingegen nur ein specifisches Gewicht gleich 10,972. Wollaston fand es von 11,3 bis 11,8 abweichend. Wauquelin giebt das

das Gewicht des gewalzten Palladiums gleich 12 und einen kleinen Bruch an. Dieses stimmt sehr gut mit einer Angabe des Herrn P o w r y , der dasselbe gleich 12,148 angiebt.

3. Es ist geschmelzbar und sehr streckbar, so daß es zu dünnen Blättchen, welche biegsam sind, ausgedehnt werden kann. Es ist nicht sehr elastisch. Sein Bruch ist faserig, und man bemerkt eine krystallinische Anordnung der Theile.

4. So wie das Platin ist auch das Palladium ein nicht so guter Leiter der Wärme als die übrigen Metalle, es wird auch weniger durch Wärme ausgedehnt, als diese, wiewohl in einem etwas stärkeren Grade als das Platin.

5. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird es an der Luft nicht verändert. Bei einer Hitze, welche die, bei welcher Gold schmilzt, übertrifft, zeigte sich keine Spur von Schmelzung; bei einer sehr bedeutenden Erhöhung der Temperatur kam es jedoch, den Erfahrungen von C h e n e v i x zufolge, zum Schmelzen. Es gelang ihm jedoch nicht, genau die Temperatur anzugeben, bei welcher diese Erscheinung erfolgte.

Vauquelin brachte das Palladium auf der Kohle vor dem Löthrohre, durch welches ein Strom von Sauerstoffgas hindurchgetrieben wurde, zum völligen Schmelzen. Er bemerkte, daß wenn das geschlossene Metall fortwährend erhitzt wurde, es zu kochen anfing, brannte, und glänzende Funken warf. Ein Theil des Metalles, der sich dem Verbrennen entzog, erwich, und verdichtete sich auf der Oberfläche der Kohle in Gestalt sehr kleiner Körner. Durch dieses Verfahren konnten jedoch nur kleine Antheile des Metalles geschmolzen werden. Platin, welches auf dieselbe Art geschmolzen

wird, brennt nicht wie das Palladium; dieses zeigt, daß letzteres flüchtiger und brennbarer ist.

6. Wird Palladium stark erhitzt, so nimmt es eine blaue Farbe an; wird die Temperatur beträchtlich erhöht, so wird sein ursprünglicher Glanz wieder hergestellt. Diese blaue Farbe scheint eine anfangende Oxydation zu bezeichnen.

Wenzelius konnte nur ein Oxyd des Palladiums erhalten. Er stellte es dadurch dar, daß er durch Feilen verkleinertes Palladium zugleich mit kausischem Kali und etwas Salpeter in einem Platintiegel erhitzte. Das Oxyd hatte eine kastanienbraune Farbe, und löste sich mit Leichtigkeit in Salzsäure auf.

Das Verhältniß des Sauerstoffes in demselben bestimmte er dadurch, daß er die Menge Quecksilber suchte, welche erfordert wird, um ein gegebenes Gewicht der salzsauren Verbindung dieses Metalles zu zersetzen, und es in metallischen Zustand zurückzuführen; hieraus berechnete er die Menge Sauerstoff, die sich mit dem Quecksilber verbunden hatte, mithin im Palladium vorhanden war. Nach ihm bestehet das Palladium aus:

Palladium	87,66	100,00
Sauerstoff	12,44	14,21.
	<hr/>	
	100,00	

Bauquelin fand, daß wenn dieses Oxyd durch Glühen in den metallischen Zustand zurückgeführt wird, es 20 Procent von seinem Gewichte verliert; es ist jedoch zweifelhaft, ob das von Bauquelin zerlegte Oxyd nicht einen Antheil Wasser enthalten habe.

7. Das Palladium verbindet sich sehr leicht mit dem Schwefel. Wird das Metall stark erhitzt, so bewirkt ein geringer Zusatz von Schwefel, daß es augenblicklich in Fluß

kommt, und das Schwefelpalladium bleibt flüssig, bis es nur noch dunkel rothglühet. Das Schwefelpalladium ist etwas blässer als das reine Metall, und ist ungemein spröde. Durch Einwirkung von Wärme und Luft kann der Schwefel nach und nach fortgetrieben werden, wo dann das Metall im Zustande der Reinheit zurückbleibt.

Den Versuchen von *Vauquelin* zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Zusammensetzung:

Palladium	100
Schwefel	24.

8. Die Alkalien wirken auf das Palladium. Setzt man es der Wirkung von schmelzendem Kali aus, so verliert es seinen Glanz und einen Theil seines Gewichtes, indem sich ein Theil desselben mit dem Alkali verbindet. Das Natrium äußert eine etwas weniger kräftige Wirkung. Läßt man Ammonium mehrere Tage lang auf das Palladium wirken, so nimmt es eine blaue Farbe an, und hält einen kleinen Antheil Oxyd aufgelöst. In diesen Fällen wird die Einwirkung des Alkali durch die atmosphärische Luft beschiedert, welche Sauerstoff an das Metall abgiebt.

9. Das Palladium läßt sich mit mehreren Metallen vereinigen. Die Versuche über diesen Gegenstand, mit Ausnahme eines einzigen, verdanken wir *Chenevix*.

a) Nach *Chenevix* vermehrt Arsenik die Schmelzbarkeit des Palladiums, und macht es ungemein spröde.

b) Nach *Wetzelius* vereinigt sich das Selenium mit dem Palladium unter schwacher Feuererscheinung, und bildet eine ungeschmolzene, graue, zusammengebackene Masse. Vor dem Löthrohre entweicht aus ihr Selenium, und sie schmilzt im heftigen Feuer zu einem Korne, das weißgrau.

ungeschmelzbar, spröde und im Bruche krystallinisch ist. Es enthält also noch Selenium.

c) Mit gleichen Theilen Wismuth gab, den Versuchen von Chevreux zufolge, das Palladium ein ungemein hartes Metallkorn, das beinahe so spröde als Stahl war. Es hatte eine graue Farbe; gepulvert war dieselbe dunkler. Das specifische Gewicht dieses Metallgemisches fand er gleich 12,587.

d) Blei vermehrt die Schmelzbarkeit des Palladiums. Ein Metallgemisch aus beiden Metallen, wiewohl in unbekanntem Verhältnissen, hatte eine graue Farbe, und sein Bruch war feinkörnig. Es hatte eine außerordentliche Härte, war aber ungemein spröde. Sein specifisches Gewicht wurde gleich 12 gefunden.

e) Gleiche Theile Zinn und Palladium gaben ein graues Metallkorn, das weniger hart als Schmiedeeisen und ausnehmend spröde war. Sein Bruch war dicht und feinkörnig. Das specifische Gewicht war gleich 8,175.

f) Eisen, das mit Palladium durch Schmelzen vereinigt wird, vermindert sehr sein specifisches Gewicht und macht es spröde.

g) Ein Metallgemisch aus gleichen Theilen Kupfer und Palladium hatte eine etwas gelbliche Farbe, und ließ sich leichter als mehrere der anderen Metallgemische, welche das Palladium gab, zerbrechen. Es war härter als Schmiedeeisen. Angefeilt hatte es eine fast graue Farbe. Sein specifisches Gewicht war gleich 10,392.

h) Gleiche Theile Platin und Palladium erforderten, um zu schmelzen, eine Hitze, die nicht viel höher war, als die, bei welcher Palladium allein schmilzt. Das Metallgemisch hatte eine graue Farbe. Seine Härte kam mit der

des Schmiedeeisens überein. Dem Hammer gab es nur schwer nach, und zerbrach unter demselben. Das specifische Gewicht dieses Metallgemisches fand Thomson gleich 15,141.

Das Gewicht eines Massentheilschen Palladium bestimmt Berzelius gleich 1407,5.

Die Hauptschriften über dieses Metall sind die bereits angeführten. Chenevix, Enquiries concerning the nature of a metallic substance called Palladium Philos. Transact. 1803. Desgleichen im neuen allgemeinen Journal der Chemie B. I. S. 108, 174, 212. Wollaston, on a new metal found in crude Platina a. a. D. 1804 und on the discovery of Palladium a. a. D. 1805; und im neuen allgemeinen Journ. der Chemie B. V. S. 175. B. VI. S. 429, 727.

## Fünfundzwanzigster Abschnitt.

### Von dem Rhodium.

Das Rhodium wurde im Jahre 1804 von Heren Wollaston entdeckt. Während Herr Smithson Tennant mit Untersuchung des schwarzen Pulvers beschäftigt war, welches unaufgelöst zurückbleibt, wenn man rohes Platin mit salpêtrichter Salzsäure behandelt, so stellte Wollaston ein dreifaches aus Salzsäure, Natrium und Rhodium bestehendes Salz dar, und bot es Tennant an, als eine der neuen Substanzen, mit deren Untersuchung er beschäftigt





war. Herr Lennant überzeugte sich bald, daß sie von seinen neuen Metallen völlig verschieden sey. Dadurch wurde Herr Wollaston veranlaßt, die Eigenschaften dieses neuen Körpers genauer zu untersuchen, welchem er den Namen Rhodium gab, von der Eigenschaft, mit Säuren rosenrothe Salze zu bilden (von *ros*, Rose). Diese Eigenschaft ist jedoch für dieses Metall keinesweges charakteristisch, sondern kommt mehreren der neuen in dem rohen Platin entdeckten Metalle ebenfalls zu. Wollaston's Abhandlung über dieses Metall, welche als die Hauptschrift anzusehen ist, befindet sich in den philosophischen Transaktionen vom Jahre 1804, übersetzt im Neuen allgemeinen Journ. B. IV. S. 221 ff. Descotils bestätigte Wollaston's Versuche (Journal de Physique T. LXL p. 399.) Bauquelin hat ebenfalls zur genaueren Kenntniß mehrerer seiner Eigenschaften beigetragen (Annales de Chimie Vol. LXXXVIII. p. 167, übersetzt im neuen Journ. für Chemie und Physik B. XII. S. 265, 281.); so wie Berzelius. (Thomson's Annals Vol. III. p. 252.)

Wollaston machte die Bemerkung, daß, nachdem das Platin aus seiner Auflösung in salpetrichter Salzsäure durch Salmiak gefällt worden, einige Metalle noch immer in der Auflösung zurückbleiben. Diese sind Kupfer und Blei mit Rhodium und Palladium. Durch nachstehendes Verfahren suchte er die Trennung derselben zu bewirken.

Er glühte das rohe Platin, um das Quecksilber, welches mit demselben verbunden seyn könnte, fortzureißen, und digerirte es nachmals mit einer geringen Menge verdünnter salpetrichter Salzsäure, um alles Gold, was damit etwa vermischt seyn möchte, hinwegzunehmen. Es wurde hierauf in salpetrichter Salzsäure aufgelöst, die mit Wasser

verdünnt worden war, und die Wärme eines Sandbades angewandt, um eine vollständige Sättigung zu bewirken.

Ein Theil dieser Auflösung, der etwa 1000 Gran rohem Platin entsprach, wurde mittelst einer Unze Salmiak, die in heißem Wasser aufgelöst worden, gefällt. Der größte Theil des Platins schlug sich dadurch nieder. In die rückständige Flüssigkeit wurde eine reine Zinkplatte getaucht, und so lange darin gelassen, bis sie ferner keine Wirkung zu äußern schien. Das Eisen, welches vorhanden war, blieb aufgelöst; die anderen Metalle wurden im Zustande eines schwarzen Pulvers gefällt; ihre Menge mochte in dem angegebenen Quantum rohem Platin zwischen 40 und 50 Gran betragen. Dieser Niederschlag, welcher, vorläufigen Untersuchungen zufolge, als aus Platin, Rhodium, Palladium, Kupfer und Blei bestehend, erkannt worden, wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, wodurch die beiden zuletzt genannten Metalle aufgelöst wurden. Das Uebrigbleibende wurde mit salpetrichter Salzsäure digerirt. Der Auflösung wurden 20 Gran Kochsalz zugesetzt, und die feste Masse, welche bei dem bei gelinder Hitze bis zur Trockene vorgenommenen Verdunsten zurückblieb, bestand aus dreifachen Salzen, die aus Salzsäure und Natrum mit den Oxyden des Platins, Palladium und Rhodium gebildet werden. Sie wurde wiederholt mit Alkohol ausgewaschen, bis dieser sich fast nicht mehr färbte. Das dreifache Rhodiumsalz blieb unauflöslich. Wurde es in Wasser aufgelöst, und durch Zink zersezt, so wurde ein schwarzes Pulver erhalten, das von 1000 Gran aufgelöstem rohem Platin ungefähr 4 Gran betrug. Dieses Pulver blieb der Hitze ausgesetzt schwarz. Mit Borax erhitzt nahm es einen weißen metallischen Glanz an, schien aber bei jedem Grade von Hitze un-

schmelzbar zu seyn. Wie das Platin wird es durch Arsenik so wie durch Schwefel schmelzbar. Das Arsenik und der Schwefel werden durch fortgesetzte Hitze verflüchtigt, und es bleibt die metallische Substanz zurück. (Philos. Transact. 1814. p. 422.)

Wauquelin hat in seiner Abhandlung über das Rhodium auf mehrere Umstände aufmerksam gemacht, die man bei dieser Scheidung berücksichtigen muß, und auch ein von dem beschriebenen verschiedenes Verfahren angegeben, um das Rhodium darzustellen. Es ist ziemlich verwickelt; der wesentlichste Umstand ist aber der, daß die Auflösungen des Rhodium und Palladium in Salzsäure mit Ammonium versetzt werden. Dieses schlägt das Palladium im Zustande eines dreifachen Salzes nieder. Die klare Flüssigkeit wird zur Trockene verdunstet, und giebt das dreifache aus Salzsäure, Ammonium und Rhodium bestehende Salz rein, das nachmals durch Hitze sich reduciren läßt.

1. Das durch das angegebene Verfahren erhaltene Rhodium ist von einer weißen, von der des Platins wenig verschiedenen Farbe. Sein specifisches Gewicht ist nach Prouy 10,649. Es ist spröde, und erfordert zum Schmelzen eine ungleich höhere Temperatur, als irgend ein anderes Metall, wofern nicht etwa das Iridium eine Ausnahme macht. Wauquelin vermochte es nicht auf der Kohle vor dem Löthrohre, durch welches ein Strom von Sauerstoffgas hindurchgetrieben wurde, zu schmelzen. Dr. Wollaston gelang es nicht, dasselbe so vollständig zu schmelzen, daß es eine dichte, von Höhlungen freie Masse darstellte. Sein Bruch ist körnig; in Hinsicht der Härte scheint es mit dem Eisen ganz übereinzukommen.

2. Den Versuchen von Berzelius zufolge verbinde

det sich dieses Metall mit drei verschiedenen Verhältnissen Sauerstoff.

a) Das erste Dryd des Rhodium wird erhalten, wenn man gepulvertes Rhodium in einem offenen Gefäße einer mäßigen Rothglühhitze aussetzt. Es vereinigt sich nur langsam mit dem Sauerstoffe, und stellt ein schwarzes Pulver ohne allen metallischen Glanz dar. Wird es mit Salz oder Zucker erhitzt, so wird es mit Detonation in den metallischen Zustand zurückgeführt. In Säuren ist dieses Dryd unauf löslich.

Den Versuchen von Berzelius zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd:

Rhodium	100,000
Sauerstoff	6,666.

b) Um das zweite Rhodiumoxyd darzustellen wurde das gepulverte Rhodium mit kauftischem Kali und etwas Salpeter geglühet. Das Alkali wird durch Wasser hinweggenommen, und wenn etwas Metall zurückgeblieben seyn sollte, so schafft man dieses durch Schlämmen hinweg. Der nach dieser Behandlung bleibende Rückstand ist leicht, von strohbrauner Farbe, und besteht aus Dryd, das mit 15 bis 16 Procent Kali verbunden ist. Durch Behandlung desselben mit Schwefelsäure wird das Kali hinweggenommen, während die Säure keine Einwirkung auf das Dryd äußert. Dieses Dryd verbindet sich leicht mit alkalischen Substanzen, kaum aber mit Säuren.

Der Berechnung von Berzelius zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd:

Rhodium	100,000
Sauerstoff	13,332.

c) Das dritte Rhodiumoxyd wird erhalten, wenn

man das dreifache aus Salzsäure, Natrium und Rhodium bestehende Salz durch kaustisches Kali fällt. Es wird ein rothes Pulver niedergeschlagen, das eine Zusammensetzung aus höchstoxydirtem Rhodium und Wasser ist. Wird es erhitzt, so läßt es Wasser fahren, und nimmt eine dunklere Farbe an. Bei einer Hitze, die nicht bis zum Rothglühen geht, sängt es Feuer, läßt einen Theil seines Sauerstoffes fahren, und wird in erstes Oxyd verwandelt.

Nicht durch wirkliche Versuche sondern aus der Voraussetzung, daß in diesem Oxyd dreimal so viel Sauerstoff als in dem ersten enthalten sey, bestimmt Berzelius das Verhältniß der Bestandtheile in demselben folgendermaßen:

Rhodium	100,00
Sauerstoff	20,13.

3. Das Rhodium läßt sich mit Schwefel vereinigen. Wauquelin erhielt Schwefelrhodium, indem er das dreifache, aus Salzsäure, Rhodium und Ammonium bestehende Salz mit Schwefel erhitzte. Es wurde eine wohlgeflossene Masse von bläulich weißer Farbe erhalten, in welcher er die Menge des Schwefels zu 26 Procent schätzte. Bei diesem Metalle wird wie bei dem Palladium durch einen Zusatz von Schwefel die Schmelzbarkeit vermehrt. Wird das Schwefelrhodium unter dem Zutritt der Luft erhitzt, so entweicht schweflichte Säure, und es bleibt eine weiße, schwammige, spröde Masse zurück.

4. Das Rhodium verbindet sich mit den Metallen, mit welchen Versuche angestellt wurden.

Arsenik macht das Rhodium leichtflüchtiger. Durch Hitze kann man das Arsenik verflüchtigen.

Wurde ein Theil Rhodium mit drei Theilen Wismut, oder Kupfer, oder Blei zusammengeschmolzen, so

konnte Wollaston jedes dieser Metallgemische vollständig in einer Mischung aus 2 Theilen (dem Volumen nach) Salzsäure und 1 Theile Salpetersäure auflösen. Bei den beiden zuerst genannten Metallen schien es nicht so unumgänglich notwendig zu seyn, das angegebene Verhältniß genau anzuwenden, als bei dem Blei; das Blei schien hingegen in einer anderen Beziehung den Vorzug zu verdienen, da es sich leicht, wenn es durch Verdunsten in eine unauflöslliche salzsaure Verbindung verwandelt wurde, abscheiden läßt. Das salzsaure Rhodium hat dann dieselbe Farbe und Eigenschaften, als wenn man es aus dem gelben Oxyd, welches aus dem ursprünglichen Salze gefällt wurde, bereitet.

5. Das Rhodium ist in Säuren völlig unauflöslich. Selbst salpetrirte Salzsäure löst dieses Metall nicht auf; man muß es demnach den dem Rhodium beigemischten fremden Metallen zuschreiben, daß man es aus dem rohen Platin mit Hilfe dieser Säure ausziehen kann.

Wenzelius giebt das Gewicht eines Massentheilschen Rhodium gleich 1500,1 an.

## Sechszwanzigster Abschnitt.

### Von dem Iridium.

Von den fremden Metallen, welche dem rohen Platin beigemischt sind, scheint das Iridium die größere Menge auszumachen. Herr Smithson Tennant entdeckte es im Jahre 1803 in dem schwarzen Pulver, welches bei der





Auflösung des Platins zurückbleibt. Den Namen Iridium gab Tennant dem neu entdeckten metallischen Körper wegen der Mannigfaltigkeit der Farben, welche die Verbindungen desselben auszeichnet.

Das Iridium macht den Hauptbestandtheil des schwarzen Pulvers aus, das sich während der Auflösung des rohen Platins in salpêtrichter Salzsäure abscheidet, obgleich ein Theil des Iridiums in Folge der wechselseitigen Wirkung des Platins ebenfalls aufgelöst wird, und der Auflösung so wie den Salzen, welche daraus erhalten werden, eine rothe Farbe ertheilt. Man kann es demnach entweder aus dem schwarzen Pulver oder aus dem rothen Niederschlage darstellen, welcher aus der Auflösung durch Salmiak gefällt wird.

Es giebt einige Varietäten des rohen Platins, in welchen dieses Metall in reichlicherer Menge als in anderen enthalten ist; diejenige Varietät des rohen Platins, welche Proust schwarzes Platin genannt hat, enthält das Iridium in reichlicher Menge. So bemerkte Dr. Wollaston, daß unter den Körnern des rohen Platins sich eine andere Substanz befindet, die im Aeußern den Platinkörnern sehr ähnlich ist, sich jedoch in ihren Eigenschaften ganz davon unterscheidet. Sie besteht aus flachen, weißen Körnern, die deutlich blätterig sind. Sie lösen sich in keiner Säure auf, und ihr specifisches Gewicht ist nicht geringer als 19,25, das höher ist, als bei irgend einem anderen Körper des Mineralreiches; indem die Platinkörner den Versuchen eben dieses genauen Chemisten zufolge ein specifisches Gewicht haben, welches 17,5 nicht übersteigt. Diese Körner sind eine Verbindung von Iridium und Osmium, und sind demnach von derselben Beschaffenheit wie das schwarze Pulver, von wel-

chem so eben geredet wurde, in welchem ebenfalls das Iridium mit Osmium vereinigt ist.

Die Versuche von Fourcroy und Bauquelin betrafen vorzüglich das schwarze Pulver, welches sich während der Auflösung des rohen Platins in salpetrichter Salzsäure absetzt. Wurde diese Substanz vor dem Ldthrohre erhitzt, so schmolz sie nicht, sondern wurde weiß, und nahm metallischen Glanz an. Mit Borax geschmolzen, wurde sie zu weichen metallischen Schuppen reducirt. Wurde sie mit ihrem doppelten Gewichte Kali geschmolzen, so gab sie mit Wasser eine Auflösung von orangegelber Farbe, die bei'm Zusatz von Salpetersäure röthlich braun wurde, mit Silberauflösung einen röthlich braunen, mit Quecksilberauflösung einen schmutzig rothen Niederschlag gab. Aus diesen Erscheinungen folgerte Bauquelin, daß sie außer dem neuen Metalle einen Antheil Chrom enthalte. Von letzterem konnte Tennant keine Spur entdecken. Das metallische Oxyd in Verbindung mit dem Alkali hielt er für dasjenige Metall, dem er den Namen Osmium gegeben hatte, und das in der Eigenschaft, lebhaftere Farben mitzutheilen, dem Chrom ähnelt. Spätere Versuche überzeugten Bauquelin jedoch, daß es außer dem Osmium einen Antheil Chrom enthalte, nur ist dieser unbedeutender, als er anfänglich glaubte, auch schien er zufällig und das Chrom mit Eisen als chromsaures Eisen verbunden zu seyn.

Nachstehendes Verfahren wurde von Fourcroy und Bauquelin befolgt, um das Iridium abzuscheiden.

Das schwarze Pulver, welches sich bei der Auflösung des rohen Platins in salpetrichter Salzsäure ausschied, wird mit einem gleichen Gewichte Kali geglühbet, und hierauf mit Wasser ausgewaschen, wodurch eine Auflösung von orangegelber Farbe erhalten wird. Den von dem Alkali unauf-

gelöste Rückstand, welcher eine grüne Farbe angenommen hat, digerirt man mit Salzsäure; dadurch wird eine Auflösung von dunkelgrüner Farbe erhalten, welche durch Kochen roth wird. Man läßt abwechselnd Säure und Alkali auf diese Substanz wirken, bis alles aufgelöst ist.

Die grüne Farbe der Salzsäure rührt nach Fourcroy und Bauquelin von Eisen her. Das Dryd so wie die salzsaure Verbindung des neuen Metalles haben eine blaue Farbe, die mit dem gelben salzsauren Eisen gemischt die grüne Farbe hervorbringt. Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht ist die Erscheinung, daß in dem Verhältnisse, wie die abwechselnde Wirkung der Säure und des Alkali wiederholt werden, durch Entziehung des Eisens die grüne Farbe an Intensität abnimmt. Zuletzt hat die saure Auflösung eine reiche blaue Farbe.

Um das Eisen abzuscheiden, werden die Auflösungen in Salzsäure mit einander vermischt, und zur Trockene verdunstet. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt und bis zum Sieden erhitzt, wo sie eine schön rothe Farbe annimmt. In die Flüssigkeit wird eine Zinkplatte gestellt, und etwas Salzsäure zugesetzt. Sie wird bald grün, dann blau. Dieses bewirkt das Eisen, welches in Folge der Wirkung des Zinkes auf die niedrigste Stufe der Oxydation zurückgebracht wurde; zu gleicher Zeit wird das andere Metall niedergeschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich, und es scheiden sich Flocken von schwarzer Farbe und vielem Glanze ab. Nachdem dieser Niederschlag sich gesetzt hat, wird er zuerst mit Wasser, dann mit etwas Salzsäure ausgewaschen, um alles ihm etwa anhängende Eisen zu entfernen. Indem er bei gelinder Hitze getrocknet wird, wird er weiß, und nimmt metallischen Glanz an.

Ein anderes Verfahren, das diesen Chemisten ebenfalls einen gelungenen Erfolg gab, bestand darin, den durch Verdunsten der salzsauren Auflösungen erhaltenen trockenen Rückstand mit Alkohol zu behandeln. Dieser löst das salzsaure Eisen gänzlich auf. Das salpetersaure Iridium hingegen bleibt in Gestalt eines rothen Pulvers zurück, und kann durch Glühen in einer Schale aus Silber oder Platin zerlegt werden.

Das von Herrn Tennant befolgte Verfahren ist dem beschriebenen ähnlich. Er glühte das schwarze Pulver, welches bei Behandlung des rohen Platins mit salpêtrichter Salzsäure zurückblieb, in einem silbernen Schmelzriegel mit einer reichlichen Menge reinem Natrum. Wurde die gegläthte Masse mit Wasser übergossen, so wurde eine Auflösung von dunkelorange gelber oder bräunlich gelber Farbe gebildet; allein ein bedeutender Theil des Pulvers blieb unaufgelöst. Es gab bei der Digestion mit Salzsäure eine dunkelblaue Auflösung; diese nahm eine dunkelolivengrüne und bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme eine dunkelrothe Farbe an.

Da ein Theil des Pulvers noch von der Säure unaufgelöst geblieben war, so wurde er wie vorher mit Alkali erhitzt, und durch die abwechselnde Wirkung des Alkali und der Säure schien das Ganze der Auflösung fähig zu seyn. Etwas Kiesel Erde, die in chemischer Verbindung mit dem Pulver zu stehen schien, wurde von dem Alkali ebenfalls aufgenommen. Die alkalische Auflösung enthält das Oxyd des Osmium; die saure Auflösung enthält beide Metalle, vorzüglich aber Iridium. Um letzteres abzuschneiden, wurde die Flüssigkeit langsam verdunstet, so daß sie eine krystallinische Masse bildete. Diese, indem sie getrocknet und abermals

in Wasser aufgelöst wurde, gab bei'm Verdunsten oktaëdrische Kryrstalle, die in Wasser aufgelöst eine dunkelroth gefärbte Auflösung darstellten. Wurden diese Kryrstalle geglähet, so entwich Sauerstoff und Salzsäure, und das Iridium blieb von weißer Farbe zurück.

Vauquelin fand bei seinen neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand, daß zur Zerfetzung des schwarzen Pulvers der Salpeter dem Alkali vorzuziehen sey, indem er die Oxydation des Osmium und Chrom befördert. Er bemerkte ferner, daß das Iridium, wenn es sich auf der Stufe der Oxydation befindet, auf welcher es rothe Auflösungen darstellt, weder durch Wärme, noch durch Alkalien gelöst werde; daß hingegen, wenn die Auflösungen concentrirt sind, der Salmiak es als ein dreifaches Salz niederschlage.

Das Iridium wird demnach in jenen Zustand dadurch versetzt, daß man zu seiner Auflösung ein gewisses Quantum Salpetersäure schüttet, und die Mischung lange Zeit kocht. Nachdem der größte Theil der überschüssigen Säure entwichen ist, wird die Auflösung mit einer beträchtlichen Menge Wasser verdünnt, und mit so viel Ammonium versetzt, als erfordert wird, um die Säure fast zu neutralisiren. Wird die Flüssigkeit jetzt gekocht, so scheidet sich ein Niederschlag ab, welcher, nachdem er sorgfältig gewaschen worden, größtentheils aus Titanoxyd und etwas Eisen bestehet, ohne Vermischung von Iridium. Die Auflösung, welche jetzt bloß Iridium und Eisen enthält, wird concentrirt und mit Salmiak vermischt. Es scheidet sich ein schwarzer, krySTALLINISCHER Niederschlag aus, der eine dreifache, aus Salzsäure, Ammonium und Iridium bestehende Verbindung ist. Diese giebt in der Rothglühhitze zerfetzt das Iridium im metallischen Zustande.

1. Ungeachtet Herr Lennant das Iridium wegen seines hohen Grades von Strengflüssigkeit nicht als ein geschlossenes Metallform darstellen konnte, so gelang es doch den Herren Descotils, Fourcroy und Bauquelin. Es scheint übrigens, daß das Iridium, welches sie zum Schmelzen brachten, nicht völlig rein war. Das von ihnen dargestellte Metall hatte eine grauweiße, dem Platin ähnliche Farbe, war spröde, und ließ sich leicht pülvern. Bauquelin, der bei seinen neueren Versuchen einen kleinen Theil dieses Metalles zum Schmelzen brachte, fand es einigermaßen geschmeidig. Herr Children schmolz mittelst seiner großen galvanischen Batterie das Iridium zu einem unvollkommenen Kugeln. Er fand das Metall weiß, sehr glänzend, und sein spezifisches Gewicht, selbst im porösen Zustande, gleich 18,6. Es scheint sich durch Hitze verflüchtigen zu lassen, denn wenn es heftig vor dem Löthrohre erhitzt wurde, so stieß es einen weißen Dampf aus und verschwand. Mit Borax geschmolzen, verlor es von seinem Gewichte.

2. Es scheint sich zwar mit Leichtigkeit mit dem Sauerstoffe zu verbinden, allein die chemische Anziehung zwischen dem Metalle und Sauerstoffe scheint nur schwach zu seyn. Als Herr Descotils rohes Platin in einer irdenen Retorte einem heftigen Feuer aussetzte, so erhielt er ein Sublimat von blauer Farbe, das Iridiumoxyd war. Indem Fourcroy und Bauquelin die Substanz mit einer gleichen Menge Kali glüheten, so fand eine Oxydation derselben durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft statt, und es wurde mit dem Alkali eine grüngelbte Masse gebildet. Wurde diese mit Wasser übergossen, so löste sich das Kalium auf, und führte einen Theil des Oxyds mit sich, das ihm eine rothe Farbe ertheilte; war das Iridium völlig oxydirt

und rein, so war die Farbe blau. In diesen Verbindungen erscheint das Iridium auf verschiedenen Stufen der Oxydation, wie man aus den verschiedenen Farben, die es annimmt, ersehen kann.

Ähnliche Erscheinungen bieten die Auflösungen dieses Metalles in Salzsäure dar. Wurde das Metall vorher mit Kali oder Salpeter geglühet, so ist die Auflösung dunkelblau. In diesem Zustande scheint das Metall mit dem Minimum von Sauerstoff verbunden zu seyn. Die blaue Auflösung wird durch anhaltendes Kochen unter dem Zutritt der Luft, vorzüglich bei einem Zusatz von salpetrichter Salzsäure, gelblich roth, und da die Veränderung nach und nach eintritt, so kann man bei dem erforderlichen Grade von Aufmerksamkeit wahrnehmen, wie die Schattirung erst grün, dann violettpurpur und endlich roth wird. Offenbar ist es diese letzte Farbe, die sich mit der ersten mischend alle Zwischensfarben hervorbringt.

Wird so viel Kali oder Ammonium in eine blaue Auflösung geschüttet, um bloß den Ueberschuß von Säure zu sättigen, so erscheint ein blauer, flockiger Niederschlag, den ein Ueberschuß von Alkali wieder auflöst.

Mischt man zu der Auflösung, ehe Alkali zugefetzt wird, eine gewisse Menge Alaun, so erfolgt ein weit häufigerer Niederschlag, der immer noch blau und schwerer auflöslich als der vorhergehende ist.

Kalkmilch erzeugt in dieser Auflösung ebenfalls einen blauen Niederschlag, der aber weniger dunkel und weniger glänzend ist, als der, welchen das Kali und Ammonium hervorbringen.

Setzt man zu der sauren, concentrirten, rothen Auflösung Ammonium, so scheidet sich plötzlich eine große Menge

Kleiner Krystalle von so dunkelourpurrother Farbe ab, daß sie so schwarz wie Kohlenstaub erscheinen. Diese Krystalle sind ein dreifaches, aus Salzsäure, Ammonium und Iridium bestehendes Salz, das in Wasser wenig auflöslich ist.

Verdunstet man aber diese Auflösung langsam und gehörig, so erstarrt sie zu einer Masse, die aus kleinen Oktaëdern von derselben Farbe, wie die vorhergehenden Krystalle besteht. (Vauquelin, Annales de Chimie T. XC. p. 267.)

Wenn auch aus diesen Erscheinungen hervorgeht, daß das Iridium sich mit mehreren Verhältnissen von Sauerstoff verbindet, so sind dieselben doch noch nicht ausgemittelt worden.

3. Vauquelin erhielt eine Verbindung des Iridium mit Schwefel, indem er das dreifache, aus Salzsäure, Ammonium und Iridium bestehende Salz mit Schwefel erhitzte. Das gebildete Schwefeliridium war ein schwarzes Pulver, dessen Zusammensetzung Vauquelin fand:

Iridium	100,0
Schwefel	33,3.

4. Keine unvermischte Säure löst dieses Metall auf. Selbst die salpétrichte Salzsäure äußert eine nur schwache Wirkung auf dasselbe, und löst unter Mitwirkung der Wärme eine nur kleine Menge davon auf, indem mehr als dreihundert Theile Säure zur Auflösung eines Theiles Iridium erforderlich sind.

5. Die feuerbeständigen Alkalien äußern eine weit kräftigere Wirkung auf dieses Metall, als die Säuren. Wird Kali mit demselben erhitzt, so bewirkt es die Drydation desselben, und verbindet sich mit seinem Dryd. Man erhält eine Masse von schwarzer Farbe, die mit Wasser eine



Auflösung von dunkelblauer Farbe, giebt. Dieses scheint eine Zusammensetzung aus dem Oxyd mit einem Ueberschuß von Alkali zu seyn; ein Theil, welcher unaufgelöst zurückbleibt, besteht aus dem ebenfalls oxydirten Metalle mit einem geringeren Antheil von Alkali. Daß dem so sey, ersieht man daraus, daß sich derselbe in Salzsäure auflöst, und ein dreifaches, aus Salzsäure, Kali und Iridium bestehendes Salz darstellt. Zuweilen hat die alkalische Auflösung eine purpurrothe Farbe, weil ein Theil Metall, das sich auf derjenigen Stufe der Oxydation befand, welche die purpurrothe Farbe giebt, zugleich mit dem, welches die blaue Farbe erzeugt, aufgelöst war.

6. Versuche über die Verbindung des Iridiums mit den Metallen haben die Herren Tennant und Bauquelin angestellt.

a) Es wollte Herrn Tennant nicht gelingen, das Iridium mit Arsenik zu verbinden.

b) Acht Theile Blei und ein Theil Iridium verbanden sich (bei Bauquelin's Versuchen) auf der Kohle vor dem Löhrohre erhitzt, so wie das Blei anfang weiß zu glühen. Die Dehnbarkeit des Bleies war durch das angegebene Verhältniß von Iridium nicht zerstört worden, allein es war härter, und die Farbe desselben ungleich weißer. Dieses Metallgemisch wurde von der Salpetersäure angegriffen, welche das Blei auflöste, und das Iridium im Zustande eines schwarzen Pulvers zurückließ.

c) Vier Theile Zinn und ein Theil Iridium gaben ein Metallgemisch von schmutzig weißer Farbe, welches leicht Erystallisirte, hart aber streckbar war. Die Verbindung des Iridiums mit dem Zinn erfolgte erst dann, als letzteres rothglühete.

d) Vier Theile Kupfer und ein Theil Iridium verbanden sich sogleich, als das Kupfer anfing, weiß zu glühen. Das dadurch gebildete Metallgemisch war dehnbar, allein ungleich härter als reines Kupfer. Seine Farbe war blaß roth, auf dem Feilstriche erschien es weiß. Salpetersäure wirkte darauf eben so, wie auf ein Metallgemisch aus Iridium und Blei. Das Kupfer wurde aufgelöst, und das Iridium blieb zurück, doch schien die Säure einen Theil davon in sich genommen zu haben, indem die Farbe der Auflösung nicht blau sondern grün war.

Als erster Entdecker dieses Metalles muß, wie bereits bemerkt wurde, Herr Lennant betrachtet werden, der in den philosophischen Transaktionen vom Jahre 1804 eine Abhandlung über diesen Gegenstand bekannt machte. Eine Uebersetzung derselben findet man im neuen allgemeinen Journal der Chemie V. V. S. 166 ff. Ehe Lennant's Abhandlung im Druck erschien, machte Herr Descotils seine Untersuchung über dieses Metall bekannt. (Journal de Physique T. LVII. p. 368; übersetzt im neuen allgemeinen Journal der Chemie V. II. S. 73.) Es war jedoch Herrn Descotils nicht gelungen, das neue Metall in einem gesonderten Zustande darzustellen; er zeigte aber, daß die rothe Farbe, welche an den Platinniederschlägen zuweilen bemerkt wird, von der Gegenwart des Iridiums herrühre. Fourcroy und Bauquelin, die sich ebenfalls mit Untersuchung dieser neuen metallischen Substanz beschäftigten (Annales de Chimie Vol. XLIX. p. 177; Vol. L. p. 5; übers. im neuen allgem. Journ. der Chemie V. I. S. 462; V. III. S. 262.), unterschieden nicht genau die Eigenschaften, welche dem Osmium zukommen, von denen, welche dem Iridium eigenthümlich sind, und schrieben beide einem Metalle zu,

das sie Ptene nannten. Besonders schätzbar sind die neuen Untersuchungen über das Iridium, welche wir Bauquelin verdanken. (Annales de Chimie T. LXXXIX. p. 150, und 225; T. XC. p. 260; übersetzt in Schweigger's Journal B. XXIV. S. 21 ff)

### Siebenundzwanzigster Abschnitt.

#### Von dem Osmium.

In dem vorhergehenden Abschnitte wurde bemerkt, daß wenn das schwarze Pulver, das bei der Behandlung des rohen Platins mit salpêtrichter Salzsäure unaufgelöst zurückbleibt, mit Natrum oder Kali geschmolzen wird, ein Theil davon unaufgelöst bleibe, ein anderer hingegen sich mit dem Alkali verbinde, und eine im Wasser auflösbare Zusammensetzung darstelle. Diese von dem Alkali aufgelöste Substanz wurde von Herrn Tennant untersucht, und von ihm als das Oxyd eines neuen Metalles erkannt, das er wegen dem starken Geruch, welchen sein Oxyd verbreitet, Osmium (von ὀσμή, Geruch) nannte. Fourcroy und Bauquelin nahmen bei ihrer Untersuchung des Iridiums ebenfalls einige Eigenschaften desselben wahr, besonders die Schärfe, welche seinem in Dunst verwandelten Oxyd eigen ist; ferner die Eigenschaft, welche es hat, einen Fleck auf der Haut hervorzubringen, und bei einem Zusatz von Galläpfelaufguss zu seiner Auflösung eine blaue Farbe zu erzeugen; sie erkannten es jedoch nicht (wie bereits bemerkt wurde) als



ein eigenthümliches Metall an. Die neuesten Versuche über dieses Metall sind von *Bauquelin*. Die Schriften über dasselbe sind die im vorhergehenden Abschnitte angeführten.

Das Osmiumoryd läßt sich in dem oben angegebenen Prozeß nicht durch ein einziges Schmelzen des schwarzen Pulvers mit dem Alkali aus jenem abscheiden. Es wird ein wiederholtes Schmelzen desselben mit Kali und Natrum und darauf folgende Behandlung mit Salzsäure erfordert. Die Säure löst vorzüglich das Iridium auf, das Alkali hingegen das Osmium. Das Osmiumoryd läßt sich aus seiner Verbindung mit Alkali durch irgend eine Säure scheiden, und, was ein eigenthümliches Merkmal desselben ist, kann durch Destillation im Wasser aufgelöst erhalten werden. Da die Schwefelsäure nicht flüchtig ist, so eignet sie sich vorzüglich zu dieser Abscheidung; sollte aber auch nur eine höchst unbedeutende Menge von derselben mit übergegangen seyn, so muß man durch eine zweite langsame Destillation das Oryd völlig von derselben zu befreien suchen.

Die durch das beschriebene Verfahren erhaltene Auflösung ist farbenlos, hat einen süßlichen Geschmack, und einen sehr stechenden, eigenthümlichen Geruch. Mit Weilsensaft gefärbtes Papier wird davon nicht geröthet; wird es aber in einer Flasche dem von derselben aufsteigenden Dunste ausgesetzt, so verliert es viel von seiner blauen Farbe, und neigt sich zum Grauen. *Laugier* hat gezeigt, daß die Säure, welche zur Auflösung des Platins gebraucht worden, eine bedeutende Menge Osmiumoryd enthalte, das sich dadurch abscheiden läßt, daß man zuerst die Säure durch Destillation von dem Platin trennt, dann die überdestillirte Säure durch ein Alkali oder Kalkerde sättigt, und sie zum zweiten Male der Destillation unterwirft. (*Annales de Chimie* LXXXIX, p. 191.)

Ein anderes Verfahren, das Osmium darzustellen, ist folgendes. Das bei der Auflösung des rohen Platins als Rückstand bleibende Pulver wird mit Salpeter in einer Destillirgeräthschaft einer nicht völlig bis zum Rothglühen gehenden Hitze ausgesetzt. Es sublimirt sich in dem Halse der Retorte eine wie Del aussehende Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer festen, farblosen, halbdurchsichtigen, in Wasser auflösblichen Masse erstarrt. Das Dryd bringt in diesem concentrirten Zustande einen Fleck von dunkeler Farbe hervor, der sich nicht wegwischen läßt.

1. Um das Dryd im metallischen Zustande darzustellen, bediente Herr Lennant sich der Wirkung eines anderen Metalles. Er schüttelte die Auflösung des Osmiumoxyds mit Quecksilber, sie verlor dadurch ihren Geruch, und das Metall bildete, indem es sich mit dem Quecksilber verband, ein Amalgam. Von diesem läßt sich ein großer Theil des Quecksilbers dadurch trennen, daß man es durch Leder preßt. Wird das übrigbleibende Amalgam der Wärme ausgesetzt, so destillirt das Quecksilber über, und es bleibt ein Pulver von dunkelgrauer Farbe zurück, welches Osmium ist.

Wird dasselbe beim Zutritt der Luft erhitzt, so oxydirt es sich, und verdunstet mit Verbreitung des ihm eigenthümlichen Geruches. Wird jedoch der Zutritt der Luft abgehalten, so scheint das Metall nicht flüchtig zu seyn, auch nicht zu schmelzen. Wurde es in der Höhlung einer Kohle einer starken Weißglühhitze ausgesetzt, so schmolz es nicht, erlitt auch keine wahrnehmbare Veränderung. In Verbindung mit Kupfer oder Gold in ähnliche Verhältnisse gebracht, schmolz es mit jedem dieser Metalle zusammen. Die dadurch gebildeten Metallgemische waren ganz geschmeidig, lösten sich in salpetrichter Salzsäure auf, und gaben bei der Destillation Osmiumoxyd.

Man erseht aus dem Gesagten, daß durch dieses Verfahren das Osmium nur unvollkommen in den metallischen Zustand versetzt wurde; auch hat es bis jetzt noch nicht anders als in Gestalt eines Pulvers dargestellt werden können. Sein hoher Grad von Strenghäufigkeit, die Leichtigkeit, mit der es sich oxydirt, und die Flüchtigkeit des gebildeten Oxyds verhindern, daß es die gewöhnlichen physischen Eigenschaften eines Metalles annimmt.

Da das Oxyd, wenn es aus seiner Auflösung durch Zink gefällt wird, eine blaue Farbe annimmt, so glaubt Bauquelin, daß dieses die Farbe des Metalles sey. Wird es mit einem harten polirten Körper gerieben, so wird die geriebene Stelle Kupferroth.

Erhitzt man das reducirte Osmium unter dem Zutritt der Luft, so wird es verflüchtigt; zu gleicher Zeit wird es aber oxydirt, wie man an dem stehenden Dunste, der entweicht, wahrnehmen kann.

Wurde es in einer verklebten Retorte erhitzt, so bemerkte Bauquelin, daß sich, ehe der Boden derselben bis zum Rothglühen erhitzt worden, weiße, glänzende Krystalle in dem Halse derselben verdichteten; nachmals als die Hitze verstärkt wurde, setzte sich an dem oberen Theile eine blaue Rinde an. Die erste dieser Substanzen ist reines Osmiumoxyd, dessen Erzeugung nachläßt, so wie der in der Retorte eingeschlossenen Luft der Sauerstoff entzogen worden. Die Erzeugung dieses Oxyds fing jedoch bei einer so niedrigen Temperatur an, daß Bauquelin es für wahrscheinlich hält, daß es nicht gänzlich durch Wirkung der Luft gebildet werde, sondern daß das Pulver, von dem man annimmt, daß es metallisches Osmium sey, etwas Sauerstoff zurückhalte, der bei der Einwirkung der Wärme sich mit einem

Theile des Metalles verbindet, und das flüchtige Oxyd bildet. Dieses scheint durch die Thatfache, daß das Pulver, aus welchem sich das Oxyd verflüchtigte, bei derselben Temperatur keinen neuen Antheil desselben liefert, obgleich Luft zugelassen wird, bestätigt zu werden.

Vauquelin scheint das Osmiumoxyd durch das im Vorhergehenden beschriebene Verfahren in einem reineren Zustande erhalten zu haben. Es bestehet nach ihm aus weissen, durchsichtigen und glänzenden Krystallen. Sein Geschmack ist sehr stark und kaustisch; sein Geruch ist unerträglich, vorzüglich wenn es sich im Zustande des Dunstes befindet. Es ist schmelzbarer als Wachs, und hat denselben Grad von Zähigkeit. Seine Flüchtigkeit ist sehr groß. Vegetabilische und mineralische Substanzen werden von demselben geschwärzt, besonders wenn es feucht ist. Im Wasser ist es sehr auflöslich.

Das empfindlichste Reagens, um die Gegenwart des Osmiumoxyds zu erkennen, ist der Galläpfelaufguß. Dieser bringt in den Auflösungen desselben eine purpurrothe Farbe hervor, welche bald in Dunkelblau übergeht. An diesem Verhalten läßt sich das Daseyn des Osmium selbst dann erkennen, wenn es in einer Auflösung des Iridium enthalten ist. Bei dem Zusatz von Galläpfelaufguß verschwindet zuerst die rothe Farbe, und die durch Einwirkung des Osmium entstehende purpurrothe und blaue Farbe kommen bald zum Vorschein. Die Auflösung des Osmiumoxyds wird mit kaustischem Ammonium und kohlensaurem Natrum gelblich; mit Kali und Kalkerde werden Zusammensetzungen von glänzend gelber Farbe gebildet; die Kalkerde wirkt auf die Auflösung desselben nicht.

Mit den Alkalien scheint das Osmiumoxyd Verbindungs



gen darzustellen, welche sehr dauerhaft sind. Man ersieht dieses daraus, daß bei der Gewinnung des Osmium aus dem rohen Platin die Verflüchtigung desselben durch die Wirkung des Alkali verhindert wird. Eben so wird der stechende Geruch des Osmiumoxyds ungemein geschwächt, wenn ein Alkali zu der Auflösung desselben gesetzt wird.

Das Osmiumoxyd wird leicht desoxydirt. Behandelt man es mit Alkohol oder Aether, so nimmt es eine schwarze Farbe an, und scheidet sich in Gestalt dünner, schwarzer Häutchen ab. Es giebt seinen Sauerstoff ebenfalls an alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes und Platins, ab. Silber, das in eine Auflösung des Osmiums getaucht wird, nimmt eine schwärzliche Farbe an, entzieht ihm aber nicht allen Geruch. Kupfer, Zinn, Zink und Phosphor veranlassen die Bildung eines schwarzen Pulvers, und rauben der Auflösung allen Geruch und das Vermögen, mit Galläpfelaufguß eine blaue Farbe zu erzeugen. Dieses Pulver ist eine Verbindung aus dem Osmium im metallischen Zustande und dem Oxyd desjenigen Metalles, das zur Fällung desselben gebraucht wurde.

Den Erfahrungen von Tennant zufolge wirkt keine Säure, selbst nicht die salpetrichte Salzsäure, auf das metallische Osmium. Um es in Säuren auflöslich zu machen, muß es vorher mit einem Alkali geglühert werden. Nach Bauquelin hingegen wird es unter Mitwirkung der Wärme von der Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung hat anfänglich eine grüne Farbe, wird aber bald röthlich gelb. Werden der Salzsäure wenige Tropfen Salpetersäure zugesetzt, so erfolgt (nach Bauquelin) die Auflösung ungleich schneller. Wird gasförmige Chlorine damit in Berührung gebracht, so scheint es zu schmelzen, nimmt eine schön grüne Farbe

an, wird endlich ganz aufgelöst, und bildet eine geringe Menge einer bräunlich rothen Flüssigkeit. Werden ein bis zwei Tropfen dieser Auflösung mit Wasser verdünnt, so bracht Galläpfelaufguß eine sehr dunkle Farbe hervor. Kali gab eine gelbe Farbe, und Zink fällte Osmium. Während dieser Auflösungen wird ein bedeutender Theil des Osmiumoxyds verflüchtigt.

Vauquelin findet die Ursache der Erscheinung, daß das Osmium nicht leicht aus dem rohen Platin durch Säuren geschieden werden kann, darin, daß es durch die Wirkung des Iridium geschützt werde. Aus den im Vorhergehenden angeführten Bemerkungen von Vaugier scheint jedoch hervorzugehen, daß eine größere Menge von diesem Metalle aufgelöst werde, als gewöhnlich in Anschlag gebracht wird, es mithin im rohen Platin in größerer Menge vorkomme, als man bis jetzt geglaubt hat.

Die Eigenschaften dieser metallischen Substanz sind sehr eigenthümlich, und unterscheiden sich von denen der Metalle überhaupt.

Außer den zuletzt abgehandelten Metallen, dem Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium, die im rohen Platin angetroffen werden, glaubt Herr Professor Döbberiner in demselben noch Spuren eines von diesen verschiedenen neuen Metalles bemerkt zu haben, das im oxydirten Zustande sich fast wie Titan verhielt, durch Schmelzen mit Kali aber reducirt wurde. (Man sehe: Neues Journal für Chemie und Physik B. XXVI. S. 404 — 405.) Fortgesetzte Versuche über diesen Gegenstand werden uns erst über die eigentliche Natur desselben befriedigende Aufschlüsse geben.

## Achtundzwanzigster Abschnitt.

## Von dem Silber.

Das Silber gehört zu denen Metallen, welche den Menschen seit den frühesten Zeiten bekannt waren, und von ihnen verarbeitet wurden.

In der Natur kommt das Silber gediegen vor, ferner mit mehreren anderen Metallen, mit Schwefel, Salzsäure u. s. w. verbunden. Man findet es fast mit allen Metallen vereinigt. Die eigentlichen Silbererze geben zwar der Menge nach das meiste Silber, allein bei weitem häufiger wird dieses Metall aus Erzen gewonnen, in denen dasselbe einen nur sehr geringen, zufälligen Bestandtheil ausmacht. In solchen Fällen ist der Zweck der Zugutmachung der Erze nicht bloß die Gewinnung des darin befindlichen Silbers, sondern auch die Darstellung der Metalle, mit denen es im Erze verbunden war. Zu den eigentlichen Silbererzen rechnet man folgende:

I. Das Gediegen Silber. Dieses wird in zwei Arten unterschieden a) in gemein Gediegen Silber und b) in güldisch Gediegen Silber. Ersteres besteht aus reinem Silber; diejenigen Abänderungen, welche leicht anlaufen, enthalten jedoch nur 95 bis 97 Procent Silber, das übrige ist gewöhnlich Arsenik. Das güldisch Gediegen Silber enthält, einer Analyse von Klaproth zufolge: 64 Gold, 36 Silber.

II. Mit Schwefel vererzt findet man das Silber 1) im Glaserz. Bestandtheile nach Klaproth: 85 Silber; 15 Schwefel. 2) im Sprödglasserz. Bestandtheile

nach Ebendamselfen: 66,5 Silber; 10 Antimon; 5 Eisen; 12 Schwefel; 0,5 Kupfer und Arsenik. 3) in der Silberfchwärze; 4) im Silberkupferglanzerz. Bestandtheile nach Stromeyer: Silber 52,272; Kupfer 30,478; Eisen 0,333; Schwefel 15,782 oder Schwefelsilber 60,646; Schwefelkupfer 38,654; Schwefeleisen 0,7. III. Mit Antimon verbunden im Spieglglas Silber. Klaproth fand in zwei von ihm untersuchten Abänderungen: Antimon 16 — 24; Silber 84 — 76; Bauquelin: Antimon 23 — 22; Silber 77 — 78. IV. Mit Arsenik vererzt im Arsenik Silber. Bestandtheile der Andreasberger Abänderung nach Klaproth: Arsenik 35; Antimon 4; Silber 12,75; Eisen 44,25. V. Mit Spieglglas und Schwefel verbunden kommt das Silber 1) im Rothgiltigerz vor. Von diesem unterscheidet man nach Abweichung der Farbe, der Durchsichtigkeit und des Glanzes zwei Arten: a) dunkles Rothgiltigerz. Klaproth fand als Bestandtheile der Abänderung von Katharina Neufang zu Andreasberg nach zwei verschiedenen Analysen: Silber 60 — 60; Antimon 20,3 — 19; Schwefel 11,7 — 17. Außerdem giebt er nach der ersten Analyse als Bestandtheil 8 wasserfreie Schwefelsäure an; nach der zweiten führt er unter den Bestandtheilen 4 Sauerstoff auf. Bauquelin fand als Bestandtheile einer von ihm untersuchten Abänderung: Silber 57,67; Antimon 16,13; Schwefel 15,07; Sauerstoff 12,13. b) Lichtes Rothgiltigerz. In dem lichten Rothgiltigerz vom Churprinz fand Klaproth: Silber 62; Antimon 18,5; Schwefel 11; wasserfreie Schwefelsäure 8,5. In einer von Herrn Lampadius untersuchten Abänderung dieses Erzes ergaben sich als Bestandtheile: Silber 61; Antimon 19; Schwefel 11,1; wasserfreie Schwefel-

felsäure 7; Arsenik 2,9. Herr Proust fand bei nachmaliger Untersuchung der Rothgiltigerze, daß einige derselben Antimonium, andere Arsenik enthalten. Noch Bauquelin giebt es Rothgiltigerze, in welchen sowohl Antimon als Arsenik enthalten sind. 2) außerdem noch mit Blei verbunden kommt das Silber im Weißgiltigerze vor. Als Bestandtheile des Weißgiltigerzes vom Himmelsfürsten fand Klaproth: Silber 20,4; Antimon 7,88; Blei 48,06; Eisen 2,25; Schwefel 12,25; Alaunerde 7; Kiesel-erde 0,25. In einer Abänderung vom Jungen Himmelsfürsten fand Ebenderselbe: Silber 9,25; Antimon 21,5; Blei 41; Eisen 1,75; Schwefel 22; Alaunerde 1; Kiesel-erde 0,75. VI. Mit Kohlensäure verbunden ist das Silber bis jetzt nur allein auf der St. Wenzelsgrube im Fürstenbergischen vorgekommen. Der Analyse von Selb zufolge sind die Bestandtheile desselben: 72,5 Silber; 12 Kohlensäure; 15 kohlensaures Antimon? VII. Mit Salzsäure verbunden findet man das Silber im Hornerze. Die Bestandtheile des derben sächsischen Hornerzes sind nach Klaproth: Salzsäure 14,75; Silber 67,75; Sauerstoff 6,75; Eisenoxyd 6; Alaunerde 1,75; Schwefelsäure 0,25. In einer Abänderung aus Peru fand Ebenderselbe: Salzsäure 16,4; Silber 76; Sauerstoff 7,6.

Das Verfahren, das Silber aus seinen Erzen abzuscheiden, ist nach Verschiedenheit der letzteren verschieden. Aus dem gediegenen Silber scheidet man zu Korsbergen in Norwegen das Silber durch nachstehenden Prozeß ab: Man schmilzt das von seiner Gangart möglichst befreite Erz mit ungefähr gleichen Theilen Blei zusammen, in welchem Zustande es Werkblei auch Werk genannt

wird, und trennt durch Abtreiben das Silber vom Blei. Da man hier mit großen Massen arbeitet, so geschieht das Abtreiben im Treibofen, welcher die Gestalt eines Zylinders hat. Der Heerd, welcher eine Kupelle im Großen vorstellt, wird von wohl ausgelaugter Knochenasche geschlagen. Die Asche darf nicht stärker angefeuchtet werden, als eben erfordert wird, daß sie zusammenbacke, sonst ist zu befürchten, daß bei einer größeren Menge Wasser die sich bildenden Wasserdämpfe den ganzen Heerd aufheben könnten, mithin die Arbeit verunglücken mögte. Aus eben dem Grunde muß man den Heerd recht fest stampfen. Der Heerd ist rund, und wird so geschlagen, daß er in der Mitte vertieft ist; damit das Metall, wenn es abnimmt, doch immer in der Mitte bleibt. Der Ofen selbst ist mit einer eisernen Kuppel bedeckt, welche abgehoben werden kann.

Neben dem Treibofen befindet sich ein oben ebenfalls bedeckter Windofen, der mit Holz geheizt wird. Die den Treibofen und Windofen trennende Mauer hat eine große Oeffnung, durch welche die Flamme in den Treibofen schlägt, und über das treibende Metall hinspielt. Zwei Blasebälge, deren Wind über das fließende Metall streicht, dienen gleichfalls dazu, die Oxydation zu befördern. Die sich bildende Glätte findet mittelst einer im Heerde angebrachten Rinne Abfluß. Bei jedem neuen Treiben muß ein neuer Heerd geschlagen werden.

Bei den schwefelhaltigen Erzen ist die Behandlung verschieden, je nachdem dieselben arm oder reich sind. Nachdem diese Erze gepocht, gewaschen und geröstet worden, erhalten sie einen Zuschlag von gekühtem Eisen. Dieses, da es dem Schwefel näher als das Silber und Blei verwandt ist, zieht den Schwefel an sich, und geht als geschwefeltes

feltes Eisen in die Schlacken. Das Silber wird dagegen ganz ausgeschieden; auch vom Blei bleibt in den Schlacken viel weniger zurück als ohne diesen Zusatz. Das Silber wird durch Abtreiben vom Blei geschieden. Reiche Silbererze, welche kein Blei enthalten, lassen sich mit Vortheil beim Abtreiben zusehen. Der Schwefel verläßt das Silber, tritt an das Blei, und verbrennt, indem das Blei zur Gildtte wird. Das Silber des Silbererzes vereinigt sich hingegen mit demjenigen Silber, das in dem Werke schon befindlich ist.

Wollte man die sehr armen Erze sogleich verbleien, so würde man ihnen eine so große Menge Blei zusehen müssen, daß die Kosten den Ertrag übersteigen würden. Man beschickt daher diese Erze mit Schwefelkies. Dieser verbindet sich bei dem Schmelzen mit den Metallen und Schwefelmetallen, welche Silber enthalten, macht sie schmelzbarer, und nimmt sie mit sich; während in den Schlacken die Gangart, das oxydirte Eisen und einige andere metallische Dryde, denen das Silber, mit welchen sie verbunden waren, entzogen worden, zurückbleiben. Das Produkt dieses Schmelzens, welches Lech auch Rohlech genannt wird, enthält Schwefeleisen, außerdem das Silber und andere Metalle ebenfalls mit Schwefel verbunden. Hundert Theile Rohlech enthalten ungefähr das Silber, welches in vier bis fünfhundert Theilen Erz befindlich war.

Das Rohlech wird mehrere Male geröstet, um den Schwefel fortzutreiben, auch wohl angereichert, indem man es mit frischen Silbererzen zusammenschmilzt. Das im Rohlech enthaltene Blei geht in diesem Falle zum Theil an den Schwefel des frischen Erzes, und scheidet das in ihm befindliche Silber aus, das sich nun mit dem Rohlech ver-

bindet; und darin die Stelle des abgegangenen Bleies ersetzt. Dadurch wird das Kohlech reicher an Silber, indem es sein Blei dagegen abgibt.

Weniger arme (aber immer noch arme) Silbererze werden beim Durchschmelzen im Schächtsen mit einem Zufaze von Bleiglötte versehen. Diese wirkt zum Theil als Fluß, theils wird sie als Blei hergestellt, welches das aus dem Blei sich auscheidende Silber in sich nimmt, und als Werkblei zum Vorschein kommt, aus welchem durch Abtreiben das Silber gewonnen wird.

Wo das Hornerz in so großer Menge vorkommt, daß man es zur Ausbringung des Silbers benutzen kann, kann man das Erz mit Bleierz, Kohlenstaub und etwas Kalk zusammenschmelzen, und dann das Silber durch Abtreiben scheiden.

Nach Sage soll man das Hornerz in einem eisernen Kessel mit Eisenfeile und Wasser kochen, die Flüssigkeit, welche salzsaures Eisen enthält, abgesehen, frisches Wasser darauf schütten, und damit den Rückstand auswaschen. Das erhaltene Silberpulver wird mit etwas Borax und Salpeter zusammengeschnolzen.

In den Silberbergwerken von Mexico und Peru bedient man sich fast durchgängig der Amalgamation zur Abscheidung des Silbers. Das gewöhnlichste Verfahren, welches befolgt wird, ist nachstehendes. Die Silbererze (bestehend aus Gediegen Silber, Schwefelsilber, Hornerz, Rothgiltigerz, Antimon Silber gemischt mit Schwefelkies, Kupferkies, Eisenoryd, Kieselerde und Kalkspath) werden in ein sehr feines Pulver verwandelt, angefeuchtet, und auf einem mit Steinplatten gepflastertem Hofe ausgebreitet. Hier mengt man sie mit drittehalb Procent Kochsalz. Man läßt das



Gemenge einige Tage ruhig liegen, nach deren Verlauf man, wenn es sich zu sehr erhitzt, gelblichten Kalk, wenn es hingegen kalt bleibt, gerösteten Schwefelkies und Kupferkies zu setzt. Nur dann hält man die Zubereitung für gelungen, wenn eine Probe angefeuchtet auf die Hand gelegt die Empfindung einer schwachen Wärme hervorbringt. Das Gemenge wird alsdann wiederum einige Tage sich selbst überlassen, worauf man ihm das Quecksilber einverleibt. Zu dem Ende breitet man auf der Masse, welche die Konsistenz eines dünnen Teiges hat, das Quecksilber gleichförmig aus, und läßt es entweder von Menschen, die mit nackten Füßen darauf herumgehen, untereinander kneten, oder man treibt eine Anzahl Pferde und Maulthiere im Kreise mehrere Stunden lang darauf herum. Von Zeit zu Zeit setzt man bald Kalk, bald gerösteten Schwefelkies, bald Quecksilber zu, die man auf die beschriebene Art in die Masse einarbeitet. Hat alles Silber sich mit dem Quecksilber vereinigt, was zuweilen erst nach einigen Monaten der Fall ist, und was man an äußeren Kennzeichen erkennt, so wäscht man das Ganze mit einer reichlichen Menge Wasser. Dadurch werden alle erdigen und salzigen Theile weggenommen, und das Amalgam allein bleibt auf dem Boden der Gefäße, in denen die Masse ausgewaschen wurde, zurück. Das Amalgam wird in Beutel aus Zwillisch geschüttet, ihm durch Pressen das überschüssige Quecksilber entzogen, und hierauf durch Feuer das Quecksilber in eisernen Geräthschaften von dem Silber fortgetrieben, welches im metallischen Zustande zurückbleibt.

Es scheint jedoch, daß bei gewissen Ausbringungen des Silbers man dem Blei vor dem Quecksilber den Vorzug zu geben anfängt. Enthält das Erz eine sehr große Menge

Schwefel, so wird es in Rösthaufen oder in einem Revers berirofen geröstet, hierauf mit kassischem, kohlensaurem Natrum, mit Bleioryd und zuweilen mit metallischem Blei gemengt. Das Gemenge wird angefeuchtet und in einer Art Hobofen behandelt. Dadurch erhält man Schlacken, die aus Schwefelnatrum, Chlorinenatrum, Kieselerde, Kalkerde, den meisten dem Silber fremden Metallen und einem an Silber sehr reichen Stein (matte), aus welchem dieses Metall geschieden wird, bestehen. Ausführlichere Nachrichten über die Zugutmachung der Erze in Mexiko und Peru findet man in Humboldt's Essai politique sur le royaume de la nouvelle Espagne p. 475 etc. Das Verfahren, welches man in Freiburg befolgt, um das Silber durch Amalgamation auszubringen, beschreibt Lampadius in seinem Handbuche der allgemeinen Hüttenkunde Th. II. Band 1 und 2.

1. Das Silber hat eine schön weiße Farbe. Es ist ohne Geruch und Geschmack. In Hinsicht des Glanzes steht es keinem metallischen Körper, wenn man den Stahl ausnimmt, nach. Auf dem frischen Bruche ist kein zackiges Gefüge zu erkennen, sondern nur ein dichtes, sadiiges Gewebe.

2. Das specifische Gewicht des reinen Silbers ist 10,474; wird es gehämmert, so steigt dasselbe bis 10,51.

3. Es ist weicher als Kupfer, allein härter als Gold. An Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit übertrifft es alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes. Es läßt sich zu dünnen Blättchen von  $\frac{1}{100000}$  Zoll Dicke schlagen, und zu Draht, der feiner als ein Menschenhaar ist, ausziehen. Ein einziger Gran Silber läßt sich zu einem Drahte von 400 Fuß Länge strecken. Seine Festigkeit ist so bedeutend, daß ein

Silberdraht von 0,078 Zoll im Durchmesser ein Gewicht von 187,13 Pfunden Avoirdupois Gewicht, ohne zu zerreißen, tragen kann.

4. Das Silber schmilzt, wenn es völlig bis zum Rothglühen gebracht worden, und wenn es geschmolzen ist, ist sein Glanz ausnehmend verstärkt. Der Berechnung von Mortimer und Bergmann zufolge ist die Temperatur, bei welcher das Silber schmilzt, gleich 1000° Fahr. Nach Dr. Kennedy's Bestimmung entspricht die Temperatur, bei welcher das Silber schmilzt, 22° Wedgwood. Wird, nachdem es geschmolzen ist, die Hitze verstärkt, so siedet das geschmolzene Metall, und wird verflüchtigt; hierzu ist jedoch eine starke, lange anhaltende Hitze erforderlich. Gasto Claveus erhielt in dem Ofen einer Glashütte eine Unze Silber zwei Monate lang in Fluß, und fand, daß ihr Gewicht um ein Zwölftheil vermindert worden war. Bausquelin bemerkte, daß Silber auf Kohlen, die durch Sauerstoffgas angefaßt wurden, sich als sichtbarer Dampf verflüchtigte. (Annales de Chimie LXXXIX. p. 239.)

Erkalte das Silber langsam, so krystallisirt seine Oberfläche. Läßt man, so wie die Oberfläche erstarrt, den flüssigen Antheil ausfließen, so bilden sich ziemlich große Krystalle von Silber. Durch dieses Verfahren erhielten Lillet und Mongez der jüngere das Silber in vierseitigen Pyramiden krystallisirt, die theils einzeln standen, theils in Gruppen zusammengehäuft waren.

5. An der Luft oxydirt sich das Silber bei der gewöhnlichen Temperatur nicht. Es verliert zwar nach und nach seinen Glanz, und läuft an, dieses scheint aber von Schwefelwasserstoff, der sich zufällig in der atmosphärischen Luft befindet, herzurühren. Auch wenn das Silber unter Wasser aufbewahrt wird, verändert es sich nicht.

Setzt man eine beträchtliche Menge geschmolzenes Silber einem Strome Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft aus, und läßt es hierauf nach und nach erkalten, so erstarrt zuerst seine Oberfläche, dann bekommt sie Risse, aus denen ein elastischer Dunst, der Sauerstoffgas ist, hervorbringt. Dieser treibt einen Theil des geschmolzenen Metalles vor sich her, und dadurch wird die Bildung von Erhöhungen veranlaßt.

Erkaltet das Metall nicht langsam, sondern geht es dadurch, daß man es in Wasser wirft, schnell in den Zustand eines festen Körpers über, so finden dieselben Erscheinungen statt. Man bemerkt ein Aufwallen, so wie die Entwicklung von Sauerstoffgas. Diese von Herrn Samuel Lucas bemerkte höchst merkwürdige Erscheinung, die auch bei dem Kupfer wahrgenommen wird (man vergleiche was Seite 446 dieses Bandes gesagt wurde), ist von Herrn Chevalier Lot besichtigt worden. (Annales de Chimie et de Physique T. XII. p. 402; T. XIII. p. 299) Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Vegetationen, die man so häufig bei dem Abtreiben des Silbers bemerkt, von dieser Ursache herühren.

Silber, das lange Zeit in einem offenen Gefäße geschmolzen erhalten wird, geht endlich in ein Glas von olivengrüner Farbe über. Dieser Versuch wurde zuerst von Junker angestellt, in der Folge von Macquer und Darcet bestätigt. Macquer setzte das Silber zwanzigmal nach einander dem Feuer des Porzellanofens aus, und erhielt dadurch ein Glas von olivengrüner Farbe. Läßt man den Funken aus einer elektrischen Batterie durch Silberblättchen, die zwischen zwei Glasplatten gelegt wurden, hindurchgehen, so wird das Silber oxydirt und verglast. Van

Warum und Cutterson, die einen Funken aus der Batterie durch einen Silberdraht schlagen ließen, bemerkten in dem Augenblicke der Entladung eine grünliche Flamme; der Sauerstoff der Luft wurde verzehrt, und das Silber verwandelte sich in ein schwärzliches Dryd. Eben so lassen sich Silberblättchen vermittelst einer kräftigen galvanischen Batterie entzünden, und brennen mit grünem Lichte, oder mit weißem Lichte, wenn sie an dem Ende des verbindenden galvanischen Drahtes mit Kohle berührt werden. Lavoisier oxydirte Silber vor dem Löhrohre, durch welches Sauerstoffgas geleitet wurde; und ein feiner Silberdraht brennt in einem entzündeten Strom aus einem Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas.

Die Grade der Oxydation des Silbers sind noch nicht genau bestimmt. Eigentlich kennen wir nur ein Dryd von gleichförmiger Zusammensetzung. Es ist dasjenige, welches als Grundlage in den Silbersalzen enthalten ist, und aus der Auflösung des Silbers in Salpetersäure durch Kalkwasser oder Barytwasser gefällt wird.

Dieses Dryd erscheint als ein dunkelolivbraunes Pulver. Es ist ohne Geschmack. Vom Wasser wird es nicht aufgelöst; hingegen löst es sich in Salpetersäure mit großer Leichtigkeit auf. Wird es bis zum Rothglühen erhitzt, so kehrt es in den metallischen Zustand zurück.

Das Verhältniß seiner Bestandtheile fanden:

Klaproth	Wroust	Bergelius	Davy	Gay Lüssac	Thomson
Silber 100,00	100,	100,00	100,0	100,0	100,000
Sauerstoff 12,36	9,5	7,44	7,3	7,6	7,291.

Das arithmetische Mittel aus den vier letzten Angaben, die sich der Wahrheit am meisten nähern, ist 100 Silber, 7,408 Sauerstoff.

6. Das Silber wurde zuerst von Pelletier mit dem Phosphor verbunden. Wird ein Gemenge aus einer Unze Silber, einer Unze Phosphorglas und zwei Drachmen Kohlenpulver in einem Schmelzriegel erhitzt, so wird Phosphorsilber gebildet. Es hat eine weiße Farbe, erscheint körnig, oder als wenn es krystallisirt wäre. Unter dem Hammer zerspringt es, läßt sich aber mit dem Messer schneiden. Es ist aus vier Theilen Silber und einem Theile Phosphor zusammengesetzt. Die Hitze zerlegt es, indem sie den Phosphor abscheidet.

Pelletier bemerkte, wenn er das Phosphorsilber auf die Art bereitete, daß er Phosphor auf geschmolzenes Silber warf, daß wenn der Ziegel vom Feuer genommen wurde, beim Erstarren der Masse ein Theil des Phosphors aus der Mischung auf die Oberfläche ausgestoßen wurde. Chevillot, welcher den Versuch wiederholte, sah kurze Zeit nachher, nachdem die Vereinigung des Phosphors mit dem Metalle erfolgt war, eine Menge Feuerbüschel aus der Phosphorverbindung aufsteigen. Die Oberfläche derselben war mit zahlreichen Erhöhungen bedeckt, die kleinen Vegetationen ähnelten.

7. Schichtet man dünne Platten Silber und Schwefel in einem Schmelzriegel, so schmelzen sie leicht bei einer schwachen Rothglühhitze, und das Produkt ist Schwefelsilber. Es hat eine schwarze oder sehr dunkel violette Farbe; läßt sich mit dem Messer schneiden, ist oft in kleinen Nadeln krystallisirt und leichtflüssiger als Silber. Wird hinreichende Hitze angewandt, so wird beim Zutritt der Luft der Schwefel langsam verflüchtigt, und das Metall bleibt rein zurück. Diese Zusammensetzung kommt, wie bereits bemerkt wurde, häufig in der Natur (im Glaserze)

vor. Die Bestandtheile des Schwefelsilbers sind nach Berzelius:

Silber	87,032	100,0
Schwefel	12,968	14,9.
	<hr/>	
	100,000	

Es ist eine bekannte Thatsache, daß wenn Silber an öffentlichen Orten lange Zeit der Luft ausgesetzt war, es einen Ueberzug von violetter Farbe erhält, der ihm seine Farbe und Geschmeidigkeit entziehet. Diese dünne Schichte, welche das Silber bedeckt, läßt sich nur dadurch entfernen, daß man dasselbe biegt, oder mit dem Hammer in Stücken schlägt. Herr Proust, der es untersuchte, fand, daß es Schwefelsilber sey.

8. Wird Silber in gasförmiger Chlorine erhitzt, so entzündet es sich nicht, sondern absorbirt nach und nach das Gas, und wird in diejenige Verbindung verwandelt, welche man salzsaures Silber, auch Hornsilber, genannt hat. Unständlicher wird von dieser Verbindung unter den Silbersalzen geredet werden.

9. Die Verbindung des Silbers mit der Jodine läßt sich leicht bewirken, wenn man eine jodinewasserstoffsaure Verbindung in die Auflösung des Silbers in Salpetersäure tröpfelt. Es fällt ein grünlich gelber, geronnener Milch ähnlicher Niederschlag, der in seinem Aeußern viel Uebereinstimmendes mit dem salzsauren Silber hat, zu Boden. Das Jodinesilber schmilzt in einer schwachen Rothglühhitze, und nimmt eine röthliche Farbe an. Dem Lichte ausgesetzt, verändert sich seine Farbe sehr schnell. In Wasser ist es unlöslich, und wird, wenn man es mit Kali erhitzt, leicht zerseht.

Es fehlt an einer Analyse dieser Zusammensetzung. Aus

Gründen der Theorie, indem angenommen wird, daß ein Verhältniß Silber mit einem Verhältnisse Jodine verbunden sey, giebt Thom son folgendes Verhältniß der Bestandtheile in dem Jodinesilber:

Silber	13,750	46,8
Jodine	15,625	53,2
		<hr/>
		100,0.

10. Die feuerbeständigen Alkalien wirken weder auf das metallische, noch auf das oxydirte Silber. Das Ammonium scheint hingegen sogar das metallische Silber anzugreifen. Das Silberoxyd wird vollkommen von demselben aufgelöst, und die Auflösung krystallisirt. Die Krystalle sind in Wasser und Weingeist auflöslich.

Die Verbindung des Ammoniums mit dem Silberoxyd stellt eine Zusammensetzung dar, die mit sehr großer Heftigkeit detonirt, und die nach ihrem Entdecker, Berthollet, Berthollet'sches Knallsilber genannt worden ist. Dasselbe wird so bereitet, daß man Silberoxyd, welches man dadurch erhielt, daß man in eine Auflösung des Silbers in Salpetersäure Kalkwasser schüttete, mit tropfbar flüssigem, ägendem Ammonium digerirt.

Da die Wirkungen, welche dieses Knallsilber hervorbringt, sehr verheerend sind, so muß man dasselbe mit der größten Vorsicht und nur in kleinen Quantitäten bereiten. Man schüttet zu dem Ende in ein Glasbälchen, z. B. in ein Uhrglas, zwei, höchstens drei Gran Silberoxyd, übergießt diese mit so viel tropfbarflüssigem, ägendem Ammonium, daß die Masse die Consistenz eines sehr dünnen Breies hat, und läßt die Mischung sechs, acht bis zehn Stunden oder vielmehr so lange stehen, bis sie trocken geworden ist. Sie ist alsdann das Berthollet'sche Knallsilber.



Dieses Präparat stellt einen festen Körper von grauer Farbe dar, der ohne Geruch und schwerer als Wasser ist. Wird er erwärmt, so detonirt er mit großer Heftigkeit. Dasselbe findet statt, wenn er gerieben wird. Oft erfolgt schon die Detonation bei der Berührung mit einem Glasstäbchen; selbst die sanfte Berührung mit dem Barte einer Feder reicht zuweilen hin, die Detonation zu veranlassen. Bereitet man 15 bis 16 Gran von diesem Knallsilber in derselben Schale, und versucht man nach Verlauf von einiger Zeit die Masse, welche noch eine breiartige Consistenz hat, in mehrere Theile zu vertheilen, so ereignet es sich oft, daß während dieses Geschäftes das Knallsilber mit der größten Heftigkeit detonirt.

Die übrigen Eigenschaften dieser Zusammensetzung sind nicht näher untersucht; man weiß nur, daß sie in Wasser unauflöslich und in tropfbarflüssigem Ammonium sehr auflöslich ist.

Die Erklärung, welche Berthollet über die detonirende Eigenschaft dieser Bereitung giebt, ist folgende. Er betrachtet sie als eine Verbindung des Ammoniums mit dem Silberoxyd. Durch Reibung oder durch den Schlag wird eine Annäherung der elastischen Bestandtheile veranlaßt. Der Sauerstoff des Oxyds vereinigt sich augenblicklich mit dem Wasserstoffe des Ammoniums, wodurch Wasserdunst gebildet wird. Der andere Bestandtheil des Ammoniums, der Stickstoff, nimmt den Zustand einer ausdehnbaren Flüssigkeit an, und die Elasticität beider wird durch den Wärmestoff vermehrt, welcher zu gleicher Zeit frei wird. (Man sehe: *Journal de Physique* T. XXXII. p. 475 und *Erell's Annalen* 1790 B. I. S. 360.)

Diese Erklärung reicht jedoch nicht hin, um für manche

Umstände, welche die Detonation dieses merkwürdigen Präparates begleiten, befriedigende Gründe anzugeben. Man sieht nicht wohl ein, wie eine kaum bemerkbare Reibung eine so schnelle Reaktion unter den Bestandtheilen des Knallsilbers hervorbringen könne. Eben so schwer zu begreifen ist es, daß in dem Augenblicke, in welchem das Wasser durch Zersetzung des Knallsilbers gebildet wird, es selbst bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre in einen dunstförmigen Zustand zersetzt werden könne.

Wird das aus der salpetersauren Auflösung von Kali oder Natrium gefällte Silberoxyd mit einer etwas größeren Menge Ammonium behandelt, und die Flüssigkeit von dem schwarzen Pulver, das dadurch gebildet wird, und welches das eigentliche Berthollet'sche Knallsilber, von dem so eben geredet wurde, ist, klar abgeseigt, so bilden sich in dieser Flüssigkeit, wenn sie verdunstet, kleine, höchst glänzende, dunkelgraue Krystalle, die ebenfalls die Eigenschaft zu detoniren in einem ausgezeichneten Grade besitzen. Nach Higgins sind diese Krystalle das eigentliche Knallsilber, und jenes schwarze Pulver besitzt das Vermögen, zu detoniren, nur in Folge der Vermischung von jener krystallinischen Substanz.

Da die Berthollet'sche Vorschrift nicht immer ein ganz gelungenes Resultat giebt, so empfiehlt Higgins nachstehende Vereitungsart, welche sicherer zum Zweck führt.

Ein Theil Silber wird in einem Theile reiner Salpetersäure, die mit drei Theilen destillirtem Wasser verdünnt worden, aufgelöst, und nach Beendigung der Auflösung die Flüssigkeit von einer geringen Menge schwarzen Pulvers, das unaufgelöst bleibt, abgeseigt. Dieser Rückstand wird mit sieben bis acht Theilen warmen destillirtem Wasser ausgewaschen, und dieses zu der Auflösung geschüttet.

In die Auflösung gießt man in verschiedenen Antheilen so lange Kalkwasser, als ein beträchtlicher Niederschlag erfolgt; doch muß man vermeiden, ein Uebermaß von dem Fällungsmittel zuzusehen. Der Niederschlag wird auf das Filtrum gebracht, und mit nach und nach zugefügten Antheilen destillirten Wassers ausgewaschen. Das Filtrum wird hierauf mit seinem Inhalte auf einem Kalksteine ausgebreitet, und an die freie Luft gestellt, um das Austrocknen zu beschleunigen. Damit es gegen das Hineinfallen von Staub geschützt werde, bedeckt man es mit einem Blatte Papier.

Nachdem die Masse trocken geworden, rührt man sie mit kaustischem, flüssigem Ammonium zusammen; gießt die Flüssigkeit von dem unaufgelösten Rückstande in ein flaches Gefäß ab, und stellt dieses an die Luft. Es erzeugen sich schwarze, glänzende Krystalle auf der Oberfläche derselben, die so mit einander vereinigt sind, daß sie ein Häutchen bilden, von dem die Flüssigkeit sich durch ein gelindes Neigen des Gefäßes abgießen läßt. Durch neues Verdunsten bildet sich abermals ein Häutchen. Dieses läßt sich zum dritten und vierten Male wiederholen; nur sind die sich später bildenden Krystalle blässer als die früheren und detoniren weniger heftig.

Allein auch diese Bereitungsart erfordert sehr viele Vorsicht. Bei einem Versuche wurde eine starke Auflösung von Ammonium auf das Silberoxyd gegossen, und die Flasche in einem Zeitraume von zwei bis drei Stunden eben so oft umgeschüttelt. Als sie abermals geschüttelt wurde, erfolgte, ohne daß sich ein Häutchen auf der Oberfläche gebildet hatte, eine äußerst heftige Explosion, und die Hand wurde wie durch einen Schlag mit einem schweren Hammer beschädigt. (Man sehe: Higgins, Minutes of a society for philosophical experiments p. 344.)

11. Das Silber verbindet sich mit sehr vielen Metallen; nachstehende Metallgemische sind genauer untersucht worden.

a) Vier Theile Silber und zwei Theile Molybdän, die in einem Schmelztiegel stark erhitzt wurden, flossen zu keinem Metallkorn. Ließ man die Einwirkung der Hitze fortdauern, so floß ein Theil des Silbers aus; es hatte jedoch einen Hinterhalt von Molybdän, denn es wurde beim Erhitzen bläulich. Mit Kohle geschmolzen wurde der Rückstand dichter, war spröde, von grauer Farbe und einem körnigen Gefüge. An und für sich geschmolzen, floß das Silber aus. Salpetersäure nahm das Silber aus dem Gemische auf, und das Molybdän wurde in weißes Oxyd verwandelt.

Fünf Theile Silber und ein Theil Molybdän gaben eine geschmeidige Zusammensetzung; sie floß aber nicht zu einem runden Korne. Dieses Metallgemisch war silberweiß, und hatte ein körniges Gefüge.

Ein Theil Silber und zwei Theile Molybdän schmolzen zu einem körnigen spröden Klumpen von grauer Farbe. Wurde dieses Metallgemisch auf der Kohle erhitzt, so verdunstete das Molybdän, und das Silber blieb zurück. Das Silber läßt sich durch Kupellation von dem Molybdän trennen, besonders wenn das Metallgemisch vorher gegläht wurde.

b) Mit Silber floß das Scheelium zu einem Metallkorn von weißlichtbrauner Farbe, etwas schwammigem Gefüge, das durch wenige Schläge mit dem Hammer sich leicht zu Platten schlagen ließ. Wurden jedoch die Schläge fortgesetzt, so sprang es in Stücke.

c) Geschmolzenes Silber nimmt  $\frac{1}{4}$  Arsenik auf. Das Metallgemisch ist spröde, gelb gefärbt und ohne Nutzen.

d) Silber wird von den Dünsten des Selenium schwarz. Erhitzt man Silber und Selenium zusammen, so vereinigen sie sich unter Feuererscheinung, und es wird eine leicht schmelzbare Masse erhalten, von welcher der Ueberschuss von Selenium sich durch Destillation trennen läßt. Die Masse erhält dann eine graue Farbe, und hat, so lange sie flüssig ist, eine spiegelnde Oberfläche. Sie schmilzt noch lange vor dem Glühen. Nach dem Abkühlen ist sie grau, kann ohne zu reißen ziemlich platt geschlagen werden, und hat einen dunkelgrauen, blätterig krystallinischen Bruch. Vor dem Pöthröhre erhitzt, entweicht anfänglich aus ihr ein Antheil Selenium, und sie ist nachher strengflüssiger. Bei fortgesetzter Einwirkung der Hitze fährt sie fort flüssig zu bleiben, es entweicht aber sehr wenig Selenium. Das so behandelte Selen Silber ist jetzt geschmeidiger als vorher, zerbricht aber unter dem Hammer mit einem dunkelgrauen, blätterigen Bruche.

Schlägt man die Auflösung eines Silber Salzes durch Selenwasserstoffgas nieder, so wird ein schwarzer Niederschlag gebildet, welcher nach dem Trocknen dunkelgrau und pulverförmig ist. Erhitzt schmilzt er erst beim Glühen, giebt der Destillation unterworfen kein Selenium, und hinterläßt ein fast silberweißes Korn. Im offenen Feuer entweicht nur wenig Selenium aus demselben, und es wird unbedeutend verändert. Es scheint demnach, daß sich das Selenium in zwei Verhältnissen mit dem Silber verbinde, welche beide die Glühhitze aushalten, und daß die Verbindung mit dem meisten Selenium sehr leicht schmelzbar sey. Beim Rösten geht der Ueberschuss von Selenium hinweg, und die rückständige Verbindung mit der kleinsten Menge Selenium scheint dieselbe zu seyn, welche durch Fällung des Silber Salzes durch Selenwasserstoffgas erhalten wird.

Das Selenium kann dem Silber weder durch Schmelzen mit Borax noch mit Alkali noch mit Eisen entzogen werden. Das Selen Silber vereinigt sich mit dem Eisen zu einer schwer schmelzbaren, spröden, im Bruche körnigen, gelblich dunkelgrauen Masse. Wird diese nachmals mit Borax geschmolzen, so nimmt dieser nach und nach Eisen und Selenium, beide wahrscheinlich oxydirt, auf, und man erhält ein Silberkorn von einem schwarzen Glase umgeben.

Von kochender Salpetersäure wird das Selen Silber aufgelöst; während des Abkühlens schießt selenfaures Silberoxyd an. Vermischt man aber die Auflösung mit kaltem Wasser, so wird das Silberoxyd als ein weißes Pulver niederschlagen.

e) Mit Antimonium läßt sich das Silber durch Schmelzen vereinigen. Das Metallgemisch ist spröde, und sein specifisches Gewicht ist, den Beobachtungen von Sclert zufolge, größer als das arithmetische Mittel aus den specifischen Gewichten der beiden mit einander verbundenen Metalle.

f) Werden zwei Theile Kobalt und ein Theil Silber zusammengeschmolzen, so findet man beide Metalle nach Beendigung des Processes von einander getrennt; das Silber ist auf dem Boden des Tiegels und das Kobalt ist über ihm gelagert. Jedes hat jedoch von dem anderen Metalle etwas in sich genommen; denn das Silber ist spröde und dunkel gefärbt, während die Farbe des Kobalts weißer als gewöhnlich ist.

g) Das Silber verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem Zink, und bildet damit ein sprödes Metallgemisch von bläulich weißer Farbe und körnigem Gefüge. Sein specifisches Gewicht ist nach Sclert größer als das arithmetische Mittel.

Mittel. Wird ein Metallgemisch aus 11 Theilen Zink und 1 Theil Silber in offenen Gefäßen sublimirt, so steigt alles Silber (nach Wasserberg. Chemie B. I. S. 160.) zugleich mit den Zinkblumen in die Höhe.

h) Das Wismuth läßt sich leicht mit dem Silber zusammenschmelzen. Das Metallgemisch ist spröde. Seine Farbe ist wenig von der des Wismuthes unterschieden, sein Gefüge ist blätterig und das specifische Gewicht größer als das arithmetische Mittel. Nach Muschenbröck ist das specifische Gewicht eines Metallgemisches aus gleichen Theilen Wismuth und Silber 10,7097.

i) Mit dem Blei verbindet sich das Silber leicht und dem Anscheine nach in allen Verhältnissen. Es giebt vielleicht kein Blei, wosfern es nicht etwa zum chemischen Gebrauche absichtlich gereinigt wurde, welches ganz silberfrei wäre. Da das Blei in der schwachen Glühhitze beim Zutritt der Luft sich oxydirt, während das Silber regulinisch zurückbleibt, so giebt dieses ein vortreffliches Mittel an die Hand, beide Metalle von einander zu trennen. Es ereignet sich, daß das silberhaltige Blei nur  $\frac{1}{2000}$  und noch weniger Silber enthält, und dennoch kann die Abscheidung des Silbers mit Vortheil vorgenommen werden. Dieses wird nur dadurch möglich, daß das entstandene Bleioxyd, oder die Glätte immer wieder entfernt, und der atmosphärischen Luft stets eine neue Oberfläche des in Fluß stehenden metallischen Bleies dargeboten wird.

Im Kleinen bewirkt man die Entfernung der sich bildenden Glätte dadurch, daß man den Prozeß der Oxydation in porösen aus Asche verfertigten Schälchen unter der Muffel des Probirrofens vornimmt. In diesem Falle zieht sich die Glätte, so wie sie sich bildet, in die Zwischenräume der

Gefäße ein. Dieser Prozeß wird das Abtreiben auf Cupellen genannt.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Cupelle wenigstens halb so viel als das silberhaltige Blei wiegen müsse, um alle Glätte aufzunehmen. Die Cupellen müssen vor dem Gebrauche sorgfältig unter der Muffel getrocknet oder abgeächmet werden.

Bei der Abscheidung des Silbers im Großen trägt man, wie bereits bemerkt wurde, das silberhaltige Blei in einen Ofen ein, der einen Heerd aus durchgesteßter, wohl ausgelaugter, festgeschlagener Asche hat. Die Treibarbeit ist um so vollkommener, je geringer die Menge der Bleiglätte ist, welche sich in die poröse Heerdmasse eingezogen hat.

Diese Scheidung des Silbers vom Blei durch Abtreiben ist immer mit einem Verlust von Silber und Blei verbunden, indem stets ein Theil Silber verflüchtigt, ein anderer Theil in die Cupelle oder den Heerd geführt wird.

k) Mit dem Kupfer scheint sich das Silber in allen Verhältnissen zu verbinden. Man setzt das Kupfer absichtlich dem Silber zu, weil dieses dadurch eine größere Härte erhält, mithin dem Abnußen durch Reibung mehr als reines Silber widersteht. Aus diesem Grunde wird es den Silbermünzen und den silbernen Geräthen, die als Luxusartikel verarbeitet werden, zugesetzt. Das Metallgemisch behält noch dann eine weiße Farbe, wenn die Menge des Kupfers mehr als die Hälfte des Ganzen beträgt. Die Härte des Metallgemisches ist ein Maximum, wenn die Menge des Kupfers  $\frac{1}{2}$  von der des Silbers ausmacht. Ein Metallgemisches aus drei bis vier Theilen Silber gegen zehn Theile Kupfer bedient man sich zum Lörhen.

In jedem Staate bestimmt das Gesetz sowohl das Ge-



wicht (Schrot) als den Silbergehalt (Korn) eines jeden Geldstückes; dieses ist jedoch in verschiedenen Staaten verschieden. Auch für das zu Geräthen zu verarbeitende Silber wird in den meisten Staaten der Gehalt durch Gesetze festgesetzt, um so dem Betrüge zu begegnen, der von Gewinnfüchtigen zu besorgen ist, indem sich zwar leicht das Gewicht, hingegen nicht von jedem der Gehalt eines Silbergeräthes finden läßt. Das verarbeitete Silber, welches den vorgeschriebenen Gehalt hat, wird mit einem Stempel (der Probe) bezeichnet, und Probesilber genannt. In den preussischen Staaten bestimmt das Gesetz, daß das verarbeitete Silber zwölflöthig sey. Man versteht nämlich unter Löthigkeit die Menge des Silbers in 16 Gewichtstheilen (eine Mark gleich 16 Loth) eines Gemisches aus Kupfer und Silber. So würde demnach neunlöthiges Silber dasjenige seyn, welches neun Gewichtstheile Silber gegen sieben Theile Kupfer; zwölflöthiges, das zwölf Theile Silber gegen vier Theile Kupfer u. s. w. enthält.

Da das Kupferoxyd in demselben Verhältnisse, als es mit einer größeren Menge Glätte verbunden ist, leichtflüssiger wird, und mit der Glätte sogar sich in die Masse der Cupellen oder in den Heerd des Treibofens einzieht, so läßt sich das Kupfer vom Silber bei einem gehörigen Zusatz von Blei durch die Treibarbeit abscheiden, indem es sich mit dem Blei oxydirt. Die Erfahrung hat gelehrt, daß zu einer völligen Zerstörung von 1 Gewichtstheile Kupfer bei'm Abtreiben 16 Gewichtstheile oder Bleischwären erfordert werden, und daß die Menge des Bleies in dem Verhältnisse vergrößert werden muß, in welchem die Menge des mit dem Blei vermischten Metalles größer wird, indem dadurch das Kupfer gegen die Oxydation mehr geschützt wird. Eine zu große

Menge Blei führt mehr Silber in die Cupelle, und es entsethet dadurch, so wie durch die Verflüchtigung von mehrerem Blei ein zu vermeidender größerer Verlust an Silber.

Eine sehr genaue Tabelle über die Bleischweren, die bei verschiedenen Verhältnissen des Kupfers zum Silber bei den Silberproben angewendet werden müssen, giebt d'Arceet in den *Annales de Chimie et de Physique* T. I. p. 57. Ueber die Anwendung des Bismuthes statt des Bleies für denselben Zweck, worauf bereits ältere Chemisten aufmerksam gemacht haben, findet man neuere Versuche von Chaudet a. a. O. V. VIII. S. 114 ff.

Die Scheidung des Kupfers vom Silber durch Abtreiben mit Blei findet nur bei den Proben im Kleinen statt, um auf diese Art den Silbergehalt des Kupfers auszumitteln. Bei dem silberhaltigen Kupfer ist dieses Verfahren darum nicht anwendbar, weil die Menge des Bleies, welche zur Oxydation des Kupfers erforderlich seyn würde, zu bedeutend seyn müßte.

Eine andere Verbindung des Kupfers mit dem Silber ist die Plattirung, durch welche die Oberfläche des Kupfers mit einer dünnen Lage Silber belegt wird. Man hat verschiedene Verfahrensarten, dieses zu bewerkstelligen; sie stimmen jedoch im Wesentlichen in Folgendem überein. Man belegt einen kupfernen Zylinder, dessen Oberfläche sorgfältig gereinigt worden, mit einer Silberplatte, bringt etwas Borax zwischen die Flächen beider Metalle, und umwickelt sie mit Draht, um sie recht fest an einander zu drücken. Das Metall wird hierauf der Rothglühhitze ausgesetzt, wo dann der Borax schmilzt und das Silber an der Fläche des Kupfers haftet. Der Zylinder wird alsdann zwischen Walzen ausgestreckt.

In Frankreich plattirt man auf eine weniger dauerhafte Art, indem man nach und nach Silberblättchen auf das vorher erhitzte Kupfer aufträgt, und sie durch den Politstahl befestigt. Dieses ist nicht sowohl eine Plattirung, als vielmehr eine starke Versilberung der Kupferoberfläche. Eine andere Art das Kupfer zu versilbern ist die, daß man ein Silberamalgam bereitet, das wohl gereinigte Kupfer in eine verdünnte Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure taucht, und dann das Amalgam aufträgt. Das Metall wird also dann erhitzt, um das Quecksilber zu verflüchtigen, und die Verbindung des Silbers mit der Kupferfläche zu befördern. Es wird nachmals polirt. Andere weniger dauerhafte Arten der Versilberung sind folgende. Man reibt die Oberfläche des zu versilbernden Metalles entweder mit einem Gemenge aus Silber, das aus der Auflösung in Salpetersäure durch Kupfer gefällt worden, oder salzsaurem Silber mit Kochsalz und Weinstein, oder mit einem Gemenge aus Silber, das durch Kupfer gefällt worden, Kochsalz, Salmiak und etwas ähendem Quecksilbersublimat. Das Silber hängt sich an die Oberfläche des Kupfers, und die Vereinigung wird durch Anwendung von Hitze dauernder. Dieses letzten Verfahrens bedient man sich z. B. zum Versilbern der Thermometers und Barometer, Skalen, der Zifferblätter u. s. w.

Es ist nicht unwichtig, das Silber von plattirter Waare, die durch den Gebrauch untauglich geworden, abzuschelden. Ein älteres Verfahren ist dieses, daß man das plattirte Metall mit Schwefelsäure kocht, welche beide Metalle oxydirt, und sich mit ihnen verbindet. Herr Ketr hat ein Verfahren angegeben, das für diesen Zweck in England angenommen worden ist. Es beruhet darauf, daß eine aus Schwefelsäure und Salpetersäure gemischte Säure das Vermögen

besitzt, mit Leichtigkeit das Silber aufzulösen, während sie das Kupfer nicht angreift. Die Vorschrift, welche Keir zur Bereitung und Anwendung dieser Säure giebt, ist folgende. Man löse ein Pfund Salpeter in acht bis zehn Pfunden concentrirter Schwefelsäure bei mäßiger Wärme in einer irdenen glasurten Pfanne auf, setze zu der Flüssigkeit das plattirte Kupfer in kleinen Stücken oder Schnitzeln, rühre es fleißig um, so daß die Oberfläche desselben erneuert wird, und unterstütze die wechselseitige Einwirkung durch eine Temperatur von 100 bis 200° Fahr. Scheint die Säure das Silber gänzlich dem Kupfer entzogen zu haben, so wird die Flüssigkeit vom Kupfer abgegossen. Man fällt entweder das Silber aus dieser Auflösung durch Kochsalz, oder man verdünnt die Silberauflösung mit Wasser. Da die verdünnte zusammengesetzte Säure das Vermögen besitzt, Kupfer aufzulösen, welches die concentrirte Säure nicht vermag, so taucht man in die verdünnte Säure Kupferplatten, wo sich dann das Silber im metallischen Zustande niederschlagen wird. (Man sehe: Philos. Transact. 1790; desgl. Crell's Annalen 1791. B. II. S. 215; 339.)

Herr Thomson hat für die Fälle, in welchen das Silber in reichlicher Menge mit dem Kupfer verbunden ist, ein leichtes Verfahren angegeben, um das Silber abzuscheiden. Es besteht darin, das Metall in dünne Stücke zu verwandeln, und diese in einem Schmelztiegel mit gepulvertem, schwarzem Manganoryd umgeben, einer Hitze auszusetzen, bei welcher Silber in Fluß kommt. Dadurch wird das Gemenge in ein gleichförmiges schwarzes Pulver verwandelt. Dieses wird mit drei Theilen, dem Volumen nach, gestoßenem grünem Glase gemengt, und das Gemenge wiederum einer Hitze ausgesetzt, bei welcher Glas schmilzt.

Beim Erkalten findet man das Silber auf dem Boden des Siegels vollkommen rein; denn das oxydirte Kupfer konnte nicht hergestellt werden, indem keine brennbare Substanz zugegen war, während die Reduktion des Silbers durch Hitze allein erfolgte.

l) Das Metallgemisch aus Silber und Zinn ist sehr spröde und hart. Es ist von Kraft und Muschenbröckel untersucht worden. Sie fanden, daß eine Verbindung aus einem Theile Zinn und vier Theilen Silber ein Metallgemisch bildet, das so hart als Bronze ist. Der Zusatz einer größeren Menge Zinn macht das Metallgemisch weicher. Es hat ein körniges Ansehn, und läßt sich leicht oxydiren. Nach Seltzer ziehen sich diese Metalle bei der Verbindung zusammen. Herr Hatchett fand, daß ein Gemisch aus  $12\frac{1}{2}$  Silber und einem Theile Zinn spröder war, und keinen guten Klang hatte.

m) Das Metallgemisch aus Silber und Eisen ist von neueren Chemisten nicht untersucht worden. Nach Wallelius lassen diese Metalle sich leicht durch Schmelzen vereinigen, und wenn von beiden gleiche Gewichte genommen wurden, so hatte das Metallgemisch die Farbe des Silbers, nur war es härter, sehr geschmeidig, und wurde vom Magnete gezogen. Morveau hat gezeigt, daß wenn dasselbe in Fluß erhalten wird, sich beide Metalle von einander nach ihrem verschiedenen specifischen Gewichte trennen, und zwei völlig gesonderte Metallkörner bilden. Keines derselben ist jedoch vollkommen rein. Das Silber hat einen kleinen Hinterhalt von Eisen, welcher macht, daß es dem Magnete folgt. Coulomb hat gezeigt, daß die Menge das Eisens, welche mit dem Silber vereinigt bleibt,  $\frac{1}{120}$  beträgt. Mit dem Eisen ist auf der andern Seite  $\frac{1}{6}$  seines Gewichtes

Silber verbunden; diese Beimischung ertheilt ihm einen sehr hohen Grad von Härte und ein ungemein dichtes Gefüge, die beide bei dem reinen Eisen nicht angetroffen werden.

n) Wirft man Stücke rothglühendes Silber in Quecksilber, welches so weit erhitzt worden, daß es anfängt zu dampfen, so verbinden sich beide Metalle mit Leichtigkeit. Wird das gebildete Amalgam durch eine Gemshaut gedrückt, so läßt sich ein Theil Quecksilber, das etwas Silber mit sich führt, von dem zurückbleibenden Amalgam trennen, welches letztere in dem Verhältnisse von acht Theilen Quecksilber gegen 1 Theil Silber gebildet ist. Dasselbe ist weich, weiß, sehr schmelzbar, bildet dendritische Krystalle, und wird nicht an der Luft, wohl aber durch Hitze zerseht. Sein specifisches Gewicht ist größer als das arithmetische Mittel aus beiden Metallen. Gellert hat die Bemerkung gemacht, daß wenn es in Quecksilber geworfen wird, es zu Boden sinkt. Man bedient sich dieses Amalgams, wie bereits bemerkt wurde, zum Versilbern des Kupfers, Messings u. s. w.

o) Schmilzt man Silber und Platin zusammen (wozu ein sehr hoher Feuersgrad erfordert wird), so wird ein Metallgemisch gebildet, das nicht so geschmeidig als Silber, allein härter und weniger weiß als dieses ist. Beide Metalle lassen sich trennen, wenn man sie einige Zeit in Fluß erhält. Das Platin senkt sich wegen seines größeren specifischen Gewichtes zu Boden. Dieser Umstand erregt die Vermuthung, daß nur eine schwache chemische Anziehung unter beiden Metallen stattfindet. Wirklich fand Dr. Lewis, daß wenn beide Metalle zusammengeschmolzen wurden, sie aussprudelten, gleichsam als ob sie der Vereinigung widerts

strebten. Auch Scheffer überzeugete sich von der großen Schwierigkeit, beide Metalle zu vereinigten.

p) Herr Chenevix erhielt, indem er Palladium mit einem gleichen Gewichte Silber zusammenschmolz, ein Metallkorn von grauer Farbe. Es war härter als Silber, allein nicht so hart als Schmiedeeisen. Seine polirte Oberfläche ähnelte einigermaßen der des Platins, nur war sie weißer. Sein specifisches Gewicht war 11,290.

q) Mit dem Rhodium läßt sich, den Erfahrungen von Wollaston zufolge, das Silber leicht vereinigen. Das dadurch gebildete Metallgemisch ist sehr geschmeidig, es wird bei einem hohen Grade von Hitze nicht oxydirt, belegt sich aber beim langsamen Erkalten mit einer Rinde von schwarzem Dryd.

Bei dem Versuche, dieses Metallgemisch in Salpetersäure oder salpetricher Salzsäure aufzulösen, wurde das Rhodium von diesen Säuren nicht angegriffen.

r) Mit Iridium kann man, wie Tennant gezeigt hat, das Silber zusammenschmelzen. Das Metallgemisch, welches dadurch erhalten wird, ist vollkommen geschmeidig. Durch Cupellation ließ sich das Iridium nicht von dem Silber trennen, gab aber der Oberfläche desselben eine dunkle, angelaufene Farbe. Es schien mit dem Silber nicht vollständig verbunden, sondern durch die Substanz desselben im Zustande eines feinen Pulvers vertheilt zu seyn.

Das Gewicht eines Massentheilchens Silber ist, den Bestimmungen von Berzelius zufolge, 2703,21.

Die Anwendungen, welche man von dem Silber macht, sind so bekannt, daß es überflüssig seyn würde, hierüber etwas zu sagen. Eine seiner wichtigsten Anwendungen ist die Einführung desselben, als allgemeines Mittel, den Fleiß

der Menschen gegen einander zu verfahren. Dieses Mittel hat jedoch seit der Entdeckung von Amerika bedeutend an Werth verloren, indem die Bergwerke dieses Landes eine so reiche Ausbeute lieferten, daß dadurch die Menge dieses Metalles bedeutend vermehrt, mithin sein Preis erniedrigt, oder der eingebildete Werth der Waaren gesteigert wurde. Noch jetzt beträgt, nach Humboldt, die Ausbeute an Silber, welche jährlich Amerika liefert, 175 Millionen Franken, mithin zwölfmal so viel, als die übrigen Länder auf unserem Erdboden liefern.

Man sehe bei diesem Abschnitte außer den bereits angeführten Schriften: Bergmanni Opusc. Vol. II. p. 421; Vol. III. p. 453. Proust Journal de Physique T. LXII. p. 211: übers. im neuen allgem. Journal für Chemie B. I. S. 508. Berzelius im neuen Journal für Chemie und Physik B. XXIII. S. 105 ff.

## Neunundzwanzigster Abschnitt.

### Vom Golde.

Man hat dem Golde den ersten Rang unter den Metallen wegen seiner großen Geschmeidigkeit, seiner Diegsamkeit, Dehnbarkeit, Unzerstörbarkeit, seinem bedeutenden specifischen Gewichte u. s. w. angewiesen. Es war den Menschen von den ältesten Zeiten her bekannt. Sein häufiges Vorkommen auf der Oberfläche der Erde, sein metallischer Glanz, die schöne gelbe Farbe u. s. w. sind Eigenschaften,



welche die Aufmerksamkeit der Menschen bald auf sich ziehen mußten.

Das Gold kommt gewöhnlich im gediegenen Zustande vor, doch scheint es auch von einigen Tellurerzen einen wesentlichen Bestandtheil auszumachen. Ferner hat man es im gediegenen Spießglanz, in einigen Arsenikkiesen, so wie in mehreren anderen Schwefelmetallen, auch in einigen Arten des Fahlerzes, wiewohl in nur geringer Menge, als Bestandtheil angetroffen. Daß in dem Pflanzenreiche Spuren desselben vorkommen, wie Rouelle, Sage und andere aus ihren Versuchen folgern, die es, wiewohl in äußerst geringer Menge, in der Pflanzenasche angetroffen haben wollen, ist immer noch problematisch.

Von dem Gediegen Gold unterscheidet man nach Verschiedenheit der Farbe drei Arten: a) Goldgelbes Gediegen Gold; b) Messinggelbes Gediegen Gold. Bestandtheile einer Abänderung von Eula in Böhmen nach Lampadius: Gold 96,9; Silber 2; Eisen 1,1. Bestandtheile einer Abänderung aus Ungarn nach John: Gold 98; Silber 2. c) Graugelbes Gediegen Gold. So wie die Abänderung der Farbe bei der vorigen Art von Silber herzurühren scheint, so scheint bei dieser Art die aus dem schmutzig Messinggelben in's Stahlgraue übergehende Farbe von einer Beimischung von Platin herzurühren.

Das Gold ist ein ziemlich verbreitetes Metall. In Europa findet man es im Salzburgischen, in Tyrol, in Böhmen, in Sachsen, in Ungarn, in Siebenbürgen, in Spanien, Schweden, Irland u. s. w. In Asien, in Sibirien. In Afrika in den Bergwerken von Kordofan zwischen Darfour und Abyssinien.

nien; ferner in den im Süden von der großen Wüste Zaahra gelegenen Gruben; desgleichen in den Bergwerken auf der Südostküste im Lande Sofala, gegenüber von Madagaskar. Die reichsten Goldbergwerke hat jedoch Amerika. Die Bergwerke von Mexiko, Chili, Peru, Brasilien geben nach Herrn von Humboldt eine jährliche Ausbeute von 14100 Kilogrammen (jedes gleich 2 Pfund 5 Quentchen 49 Gran), während alle Bergwerke des alten Continents nicht mehr als 4000 Kilogramme Gold liefern.

Das Gediegen Gold ist ursprünglich in den Ur- und Uebergangsgebirgen einheimisch; im aufgeschwemmten Lande ist sein Vorkommen bloß sekundär. Man findet dieses Metall häufig im Sande, besonders in dem von Gebirgsflüssen betten, wo es sich, weil es der Zerstörung so kräftig widerstehet, die längste Zeit hindurch erhält. Die feinen, platten, aus dem Sande ausgewaschenen Goldkörner werden Goldsand, auch Goldstaub, genannt, und es wird in den verschiedenen Goldwäschereien jährlich eine nicht ganz unbedeutende Menge davon erhalten.

Die Gewinnung des Goldes aus seinen Erzen kommt mit der des Silbers fast ganz überein. Der ungleich höhere Preis des Goldes macht es jedoch möglich, noch weit ärmere Erze als bei dem Silber zu verarbeiten.

In den Goldwäschereien behandelt man den als Rückstand bleibenden, mehr goldhaltigen Sand mit Quecksilber. Dieses nimmt das Gold in sich. Das dadurch erhaltene Goldamalgam wird dann so wie das Silberamalgam, von dem im vorhergehenden Abschnitte geredet wurde, weiter bearbeitet.

Derbes Gold schmilzt man unmittelbar in Siegeln, mit

oder ohne Zusatz von Borax, und setzt alsdann Salpeter oder auch ägenden Quecksilbersublimat zu, wenn das Gold nur eine Spur von unedeln Metallen enthalten sollte. Sonst wird auch dieses Metall auf dem Treibherde oder Treibscherven mit Blei abgetrieben.

Ist das Gold in ein hartes Gestein eingesprengt, so werden die Erze verkleinert, und der Schlich in Handkübeln oder auf Waschrutschen gewaschen. Das auf dem angegebene Wege erhaltene Gold kann geschmolzen und durch die Operation der Scheidung, von welcher an einem andern Orte geredet werden wird, von fremden Beimischungen befreit werden.

Die goldhaltigen Schwefelmetalle sind gewöhnlich sehr arm, sie lassen sich jedoch, selbst wenn das Gold nur  $\frac{1}{100000}$  beträgt, noch mit Vortheil bearbeiten.

Man befolgt hiebei gewöhnlich zwei Verfahrensarten: 1) das Schmelzen, und 2) die Amalgamation.

Bei dem Prozeß des Schmelzens werden die goldhaltigen Schwefelmetalle geröstet, geschmolzen, und der erhaltene Stein aufs neue geröstet. Hierauf setzt man ihnen Blei zu, und unterwirft das Gemenge einer dritten Rösthung, die goldhaltiges Werkblei giebt, das durch Kupellation gereinigt werden kann.

Sehr reiche Golderze werden nicht geröstet, sondern gleich mit Blei geschmolzen.

Das Verfahren durch Amalgamation ist weit sicherer und ökonomischer als das, von welchem so eben geredet wurde. Ist das Erz sehr arm, so wird es, ehe es amalgamirt wird, geröstet; ist es hingegen sehr reich, so daß das gediegene Gold sichtbar ist, und in einer quarzartigen Gangart gleichsam vertheilt erscheint, so arbeitet man es unmittel-

bar mit Quecksilber zusammen, ohne es zu rösten. Im übrigen verfähret man bei der Amalgamation ganz so, wie bei der des Silbers.

Das durch Blei feingemachte Gold kann noch Eisen, Zinn und Silber enthalten. Das durch Amalgamation gewonnene Gold enthält nur Silber. Dem Golde wird das Eisen und Zinn durch Schmelzen mit Salpeter entzogen; um aber demselben das Silber zu entziehen, und es im reinen Zustande zu erhalten, muß man sich einer Operation bedienen, welche die Scheidung genannt wird. Man verrichtet sie im Großen folgendermaßen.

Zuerst überzeugt man sich durch eine Probe im Kleinen, ob das zu reinigende Gold die erforderliche Menge Silber enthält, um damit die Scheidung genau gemacht werden könne. Das hiezu nöthige Verhältniß ist drei Theile Silber gegen einen Theil Gold. Enthält das Gold dieses Verhältniß von Silber nicht, so muß es in der erforderlichen Menge zugesetzt werden; das Metallgemisch wird im Schmelztiegel geschmolzen und granulirt.

Das gekörnte Metall wird in irdene, in ein Sandbad gestellte Töpfe vertheilt. In jeden derselben schütet man ungefähr zwölf Pfund, übergießt sie mit einem gleichen Gewichte Salpetersäure von 1,210 specifischem Gewichte<sup>\*)</sup>, und läßt die Säure ungefähr eine halbe Stunde lang kochen. Die Flüssigkeit wird hierauf abgesehen, und in jeden Topf

\*) Es wird angenommen, daß das zu scheidende Gold 700 Tausendtheile Silber, 200 Tausendtheile Gold und 100 Tausendtheile Kupfer enthalte. Dies ist gewöhnlich der Gehalt des Goldes, das im Handel fein gemacht wird. Wäre der Gehalt an Gold größer, so müßte eine stärkere Säure angewandt werden.

zwölf Pfund frische Säure von 1,261 bis 1,283 specifischem Gewichte geschüttet, und wie die erste bis zum Sieden erhitzt. Man muß die Töpfe so wählen, daß sie nur höchstens bis zur Hälfte angefüllt sind, damit das Aufbrausen der Salpetersäure nicht einen Verlust der Materie veranlasse.

Nachdem die Flüssigkeit abgesehen worden, wäscht man das Gold ab, und läßt acht Stunden lang sein doppeltes Gewicht sehr concentrirter und kochender Schwefelsäure darauf wirken. Diese Säure löst die geringe Menge Silber auf, welche der Wirkung der Salpetersäure entgangen war. Das zurückbleibende Gold kann, nachdem es ausgewaschen worden, als vollkommen rein betrachtet werden. Es wird geschmolzen und in Zaine ausgegossen.

Das salpetersaure und schwefelsaure Silber, welches bei dieser Scheidung erhalten werden, zerlegt man durch Kupferplatten.

Um sich völlig reines Gold zu verschaffen, löst man das im Handel vorkommende Gold in salpetrichter Salzsäure auf, und fällt das Metall dadurch, daß man in diese Auflösung aufgelöstes schwefelsaures Eisen schüttet. Das niedergefallene Pulver ist, nachdem es wohl ausgewaschen und getrocknet worden, reines Gold.

1. Reines Gold hat eine reiche gelbe Farbe, die sich etwas ins Rötliche zieht. Sein Glanz ist beträchtlich. In Hinsicht der Härte steht es dem Eisen, Kupfer, Platin und Silber nach. Es ist geruch- und geschmacklos, und verbreitet auch beim Reiben keinen Geruch.

2. Sein specifisches Gewicht ist 19,25; dasselbe wird jedoch durch Hämmern oder Walzen vermehrt. Dr. Lewis fand das specifische Gewicht von reinem Golde, das wohl

gehämmert worden, zwischen 19,3 und 19,4. Das specifische Gewicht eines von ihm untersuchten Stückes war 19,376.

3. Kein anderes Metall kann in Hinsicht der Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit mit dem Golde verglichen werden. Dr. Wollaston hat gezeigt, daß wenn man einen Golddraht in einen hohlen Zylinder aus Silber einschließt, er so stark ausgedehnt werden könne, daß 500 Fuß desselben nur 1 Gran wiegen. Man kann es zu so dünnen Blättchen ausdehnen, daß ein Gran Gold eine Fläche von  $56\frac{1}{2}$  Quadratzoll (engl. Maß und Gewicht) bedeckt. Diese Blättchen sind nur  $\frac{1}{100000}$  Zoll dick. Das Goldhäutchen hingegen, welches den vergoldeten Silberdraht bedeckt, hat nur  $\frac{1}{2}$  von jener Dicke. Eine Unze Gold, mit der man Silberdraht vergoldet, läßt sich durch einen größeren Raum als 1300 englische Meilen ausdehnen.

4. Die Festigkeit des Goldes ist bedeutend; obgleich es in dieser Hinsicht dem Eisen, Kupfer, Platin und Silber nachsteht. Sickinger fand bei seinen Versuchen, daß ein Golddraht von 0,078 Zoll im Durchmesser ohne zu zerreißen ein Gewicht von 150,07 Pfunden zu tragen vermag.

5. Es schmilzt bei  $32^\circ$  nach Wedgwood's Pyrometer. Wenn es im Fluß stehet, so hat seine Oberfläche eine glänzend meergrüne Farbe. Es dehnt sich während des Schmelzens aus, und zieht sich nachmals beim Erstarrten zusammen; aus diesem Grunde eignet es sich weniger als andere Metalle, in Formen gegossen zu werden. Bei'm langsamen Erkalten krystallisirt das Gold. Lillet und Mongez erhielten es in kurzen vierseitigen pyramidalen Krystallen.

Zu seiner Verflüchtigung wird ein sehr heftiger Feuergrad erfordert; es ist demnach in der Sprache der Chemisten außers

außerordentlich feuerbeständig oder fir. Gasto Claveus berichtet, daß eine Unze Gold, die in der heißesten Stelle des Schmelzofens in einer Glashütte zwei Monate lang im Fluß erhalten wurde, nicht den mindesten Gewichtsverlust erlitt. Kunkel stellte einen ähnlichen Versuch mit gleichem Erfolge an; auch verlor Gold, das einige Stunden lang der heftigsten Hitze von Parkers Brennglas ausgesetzt wurde, nicht merklich von seinem Gewichte. Homberg machte jedoch die Bemerkung, daß eine kleine Menge Gold, auf die man eine sehr heftige Hitze wirken läßt, zum Theil verflüchtigt werde. Dieses wurde von Macquer bestätigt, welcher fand, daß das Metall sich als Dampf auf die Höhe von fünf bis sechs Zoll erhob, und sich an eine Silberplatte anlegte, die davon merklich vergoldet wurde. Lavoisier nahm dieselbe Erscheinung wahr, als er ein Stück Silber über Gold hielt, das durch ein vermittelst Sauerstoffgas angefahtes Feuer geschmolzen worden.

6. Das Gold wird, wenn man es auch noch so lange Zeit der Luft aussetzt, nicht verändert; es verliert nicht einmal seinen Glanz. Auch Wasser bringt nicht die mindeste Wirkung auf dasselbe zuwege.

7. Man glaubte sonst, daß das Gold durch die vereinte Einwirkung der Luft und Hitze nicht oxydirt werden könne. Man fand in den kurz vorher angeführten Versuchen von Gasto Claveus und Kunkel eine hinreichende Bestätigung dieser Meinung. Da ferner das Goldoryd, welches durch die Wirksamkeit einer Säure erhalten worden, durch eine Temperatur, welche wenig höher als die Glühhitze ist, in den metallischen Zustand zurückgeführt wird, so folgerte man hieraus, daß es unmöglich sey, daß das Metall bei einer hohen Temperatur

Sauerstoff aus der Atmosphäre anziehen könne. Berthollet wird dadurch zu der Bemerkung veranlaßt, daß, da das Goldoxyd, der Hitze ausgesetzt, in den metallischen Zustand leicht wieder zurückkehrt, man nicht annehmen könne, daß eben diese Ursache in einem weit höheren Grade einen ganz entgegengesetzten Erfolg hervorbringe. (Berthollet's Versuch einer chem. Statik, übers. von G. W. Bartoldy und E. S. Fischer B. II. S. 345.) In einigen Versuchen, welche Macquer in irdenen Gefäßen über die Drydation des Goldes angestellt hat, glaubt er, daß der Erfolg durch die Wirkung der erdigen Substanz hervorgebracht worden sey, welche die Drydation des Metalles und die Verglasung des Oxyd beförderte.

Dieser Gegenstand ist jedoch völlig außer Zweifel gesetzt, und es ist erwiesen, daß das Gold bei hohen Temperaturen oxydirt werde. Homberg fand, daß wenn Gold dem Brennpunkte von dem Schirnhausenschen Brennglase ausgesetzt wurde, ein kleiner Theil sich in ein purpurfarbnes Oxyd verwandelte. Dieses Ergebniß bestätigte nachmals Macquer mittelst desselben Brennglases. In diesen Fällen wurde jedoch eine so geringe Menge von diesem Oxyd erhalten, daß es keine nähere Untersuchung zuließ.

Auch der Elektricität bediente man sich, um die Drydation des Goldes zu bewirken. Legt man ein Goldblättchen zwischen zwei Glasplatten, und läßt man einen elektrischen Funken aus einer starken Batterie durch dasselbe hindurchgehen, so findet man, daß das Goldblättchen an mehreren Stellen fehlt, und daß das Glas von dem oxydirten Golde purpurroth gefärbt wird. Dieser merkwürdige Versuch wurde zuerst von Franklin gemacht, im Jahre 1773 von



Camus bestätigt. Einige Naturforscher bezweifelten die Oxydation des Goldes durch Elektrizität, allein die Versuche von van Marum und Cuttberson hoben alle Zweifel. Ließ van Marum elektrische Funken aus der starken Leyerschen Maschine durch einen in der Luft aufgehängten Golddraht hindurchgehen, so wurde er entzündet, brannte mit grüner Flamme, und wurde vollständig in Dampf verwandelt, der, wenn er gesammelt wurde, sich wie ein purpurfarbenes Goldoxyd verhielt. Dieses Verbrennen des Golddrahtes erfolgte nicht allein in atmosphärischer Luft, sondern in Wasserstoffgas und anderen Gasarten, welche nicht vermögend sind, das Verbrennen zu unterhalten. Cuttberson schloß einen Golddraht mit atmosphärischer Luft umgeben in eine Glasröhre ein, und ließ starke elektrische Entladungen durch denselben hindurchgehen. Er wurde in ein bräunlich purpurrothes Pulver verwandelt, während die Luft in ihrem Volumen vermindert wurde, und der Rückstand unfähig war, das Verbrennen zu unterhalten. (Nicholson's Journal Vol. V. 4to p. 146.) Setzt man Gold der Einwirkung einer kräftigen galvanischen Batterie aus, so erfolgt das Verbrennen desselben, sogar mit Lebhaftigkeit. Auch in der Flamme eines Strohmies aus vereinten Wasserstoffgas und Sauerstoffgas brennt dasselbe.

In Folge der sonst herrschenden Meinung glaubte man nicht, daß man es durch Verbrennen mit Salpeter würde oxydiren können, und man bediente sich dieses Verfahrens, um das Gold von den unedleren Metallen, mit denen es verbunden seyn möchte, zu befreien. Herr Tennant fand jedoch, daß, als er bei seinen Versuchen über das Verbrennen des Diamanten Diamant mit Salpeter in einer goldenen Röhre erhitzte, die Röhre angegriffen wurde; und als

er Gold in Berührung mit Salpeter drei Stunden lang der Rothglühhiße aussetzte, so wurde ein Theil desselben oxydirt und aufgelöst.

Da die Dryde des Goldes sich mit so großer Leichtigkelt zersetzen, so hat es keine Schwierigkeit, genau das Verhältniß anzugeben, in welchem das Metall mit dem Sauerstoffe in ihnen verbunden ist. Proust erhielt bei seinen Untersuchungen über diesen Gegenstand so widersprechende Resultate, daß er einem Versuche zufolge dieses Verhältniß gleich 100 Theilen Gold und 8,57 Sauerstoff; einem andern zufolge gleich 100 Theilen Gold, 31 Sauerstoff angab. Berkampff, der das Goldoxyd aus seiner Verbindung mit Salzsäure durch ein Alkali fällte, und es nachmals durch Hiße zersetzte, bestimmte das Verhältniß der Bestandtheile in demselben folgendermaßen: 100 Theile Gold und 10 Theile Sauerstoff. Dasselbe Verhältniß war von Bergmann angegeben worden.

Den Versuchen von Berzelius zufolge scheint es zwei Dryde des Goldes, bei denen das Verhältniß der Bestandtheile bestimmt ist, zu geben.

Wird Gold in salpetrichter Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung zur Trockene verdunstet und erhitzt, bis gasförmige Chlorine entweicht, so bleibt das Produkt bei der Auflösung in Wasser eine salzsaure Verbindung, in welcher das Metall mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden zu seyn scheint. Schüttet man in diese Auflösung Kali, und erwärmt die Flüssigkeit, so bildet sich nach und nach ein voluminöser Niederschlag, der, nachdem er wohl ausgewaschen und getrocknet worden, das höchstoxydirte Gold darstellt.

Dasselbe ist ein röthlichbraunes Pulver, ohne Geschmack,

und in Wasser unauf löslich; in Salzsäure löst es sich hingegen mit Leichtigkeit auf. Wird es einer auch nur mäßigen Hitze ausgesetzt, so wird ihm sein Sauerstoff entzogen, und es wird in den metallischen Zustand zurückgeführt.

Um das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd zu bestimmen, zersetzte Berzelius dasselbe durch metallisches Quecksilber, welches ihm seinen Sauerstoff entzog. Aus der Menge des oxydirten Quecksilbers schloß er folgendes Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd;

Gold	89,225	100,000
Sauerstoff	<u>10,775</u>	12,077
	100,000.	

Wird das salpetersaure höchstoxydirte Gold so lange erhitzt, bis keine gasförmige Chlorine aus demselben entweicht, so bleibt eine strohgelbe Substanz zurück, die in kaltem Wasser unauf löslich ist. Diese ist salzsaures mindestens oxydirtes Gold. Wird dieses mit kaustischem Kali behandelt, so sondert sich ein grünes Pulver ab, das mindestens oxydirtes Gold ist. Nach Verlauf von weniger Zeit theilt sich dieses Dryd in zwei Theile. Ein Drittel entzieht den beiden anderen Dritttheilen ihren ganzen Gehalt an Sauerstoff, wodurch diese in metallischen Zustand zurückgeführt werden. Dem zufolge enthält das mindestoxydirte Gold nur ein Drittel von dem, welches in dem höchst oxydirten Golde enthalten ist. Legt man demnach die obenstehende Analyse des höchst oxydirten Goldes von Berzelius zum Grunde, so ergiebt sich folgendes Verhältniß der Bestandtheile:

Gold	96,13	100,000
Sauerstoff	<u>3,78</u>	4,026
	100,00.	

Auch dieses Dryd wird in einer Temperatur, welche das Glähen nicht übersteigt, zerseht, und das Gold in den metallischen Zustand zurückgeführt.

Berzelius vermuthet noch das Daseyn eines mittleren Dryds, in welchem 100 Theile Metall mit 8 Theilen Sauerstoff verbunden sind, und glaubt, daß dasselbe einen Bestandtheil des Goldpurpur von Cassius ausmache; das Daseyn dieses Dryds beruhet jedoch keinesweges auf entscheidenden Erkenntnißgründen.

8. Wargraffs Versuche, das Gold mit Phosphor zu verbinden, gaben kein gelungenes Resultat; allein Welsletier bewirkte diese Vereinigung, indem er in einem Schmelztiegel eine halbe Unze Gold und eine Unze Phosphorglas mit Kohlenpulver schmolz. Das durch dieses Verfahren dargestellte Phosphorgold war spröde, weißer als Gold, und hatte ein krystallinisches Ansehn. Es bestand aus 23 Theilen Gold und einem Theile Phosphor. Dieselbe Verbindung wurde erhalten, wenn er kleine Stückchen Phosphor in geschmolzenes Gold warf. Wird eine hinreichende Hitze angewendet, so entweicht der Phosphor, und das Gold bleibt zurück.

Läßt man Phosphorwasserstoffgas durch eine verdünnte Auflösung von salzsaurem Gold hindurchgehen, so nimmt sie bald eine purpurrothe Farbe an. Hört man nun auf, Gas hinzutreten zu lassen, so bildet sich langsam ein Niederschlag, der nach Oberkampf metallisches Gold ist. Führt man jedoch fort, Gas hindurchgehen zu lassen, so scheint das Gold in diesem Zustande seiner Zertheilung den Phosphor aus dem Gas anzunehmen, und es fällt Phosphorgold von schwarzer Farbe zu Boden.

9. Mit dem Schwefel läßt sich Gold durch Schmel-

zen nicht vereinigen; auch hat man in der Natur noch nie die Verbindung von Gold und Schwefel angetroffen, ungeachtet sonst die Schwefelmetalle häufig vorkommen. Es läßt sich jedoch mittelst der Wirkung des Schwefelwasserstoffgas, das man durch eine Auflösung des Goldes in Salzsäure hindurchgehen läßt, eine Verbindung des Schwefels und Goldes bewirken. Sie erscheint als ein Niederschlag von schwarzer Farbe. Proust hielt diesen Niederschlag für ein Gemenge aus metallischem Golde und Schwefel. Dberkampff hingegen fand, daß selbst nach dem Schütteln mit Wasser er vollkommen gleichartig blieb. Die Verbindung unter beiden Bestandtheilen war jedoch nur schwach, und der Schwefel konnte leicht durch Hitze fortgetrieben werden. Seiner Analyse zufolge ist das Verhältniß der Bestandtheile im Schwefelgolde:

Gold	80,39	100,00
Schwefel	19,61	24,39
	<hr/>	
	100,00	

Die Schwefelwasserstoffalkalien fällen aus der Auflösung des Goldes in Salzsäure einen Niederschlag, welcher dem ähnlich ist, den der Schwefelwasserstoff erzeugt. Sind sie aber mehr oder weniger schwefelhaltig, so enthält der Niederschlag eine größere oder geringere Menge Schwefel, und die Farbe ist mehr oder weniger dunkel. Schwefelwasserstoffkali löst das Schwefelgold auf und ertheilt ihm eine röthlich gelbe Farbe. Säuren, welche dieser Auflösung zugesetzt werden, bringen das Schwefelmetall wieder zum Vorschein, indem sie das Kali sättigen, und den Schwefelwasserstoff in Freiheit setzen. Schwefelgold mit Kali behandelt wird gelb, ein Theil davon wird aufgelöst; dieser giebt eine weniger dunkelgefärbte Auflösung, welche mit den Säur-

ren dieselbe Erscheinung darstellt. Hievon hängt ein Ergebniß ab, welches den älteren Chemisten außerordentlich schien, und ihre Aufmerksamkeit besonders auf sich zog; nämlich, daß metallisches Gold vermittelst eines Alkali und Schwefel in Wasser auflöslich gemacht werden könne. Wird Schwefelkali mit dem achten Theil seines Gewichtes Goldblättchen geschmolzen, so wird die Zusammensetzung vom Wasser aufgelöst, und bildet eine Auflösung von grüner Farbe, welche von den Säuren zersetzt wird. Das Gold löst sich in den Schwefelwasserstoffverbindungen nicht auf, sondern nur bei dem Zusatz von Schwefel unter Mitwirkung der Wärme.

10. Die Alkalien wirken auf das metallische Gold nicht, doch scheinen sie, was jedoch in Hinsicht der feuerbeständigen Alkalien näher untersucht werden muß, nicht ohne Wirkung auf das Goldoxyd zu seyn. Das Ammonium, welches man auf das Goldoxyd wirken läßt, verbindet sich mit demselben, und stellt damit das unter dem Namen des Knallgoldes bekannte Präparat dar.

Die gewöhnliche Art das Knallgold zu bereiten ist die, daß man in eine Auflösung des Goldes, die mit drei Theilen, dem Gewichte nach, Wasser verdünnt worden, tropfenweise, kausisches Ammonium so lange schüttet, als noch ein Niederschlag erfolgt. Man muß vermeiden, eine zu große Menge davon zuzusetzen, weil sonst ein Theil des Niederschlages wieder aufgelöst wird. Der Niederschlag, welcher eine gelbe Farbe hat, wird auf dem Filtrum gesammelt, reichlich mit Wasser ausgewaschen, und bei gelinder Wärme getrocknet.

Dieses Präparat erscheint im Zustande eines festen Körpers. Es hat weder Geruch noch Geschmack. Sein specie

flüchtiges Gewicht ist größer, als das des Wassers. Es verändert sich nicht mit der Zeit. Wird es einer hinreichend erhöhten Temperatur ausgesetzt, so erfolgt plötzlich die Zersetzung desselben. Es entwickelt sich Stickgas; es bildet sich Wasser, und das Gold wird in den metallischen Zustand zurückgeführt. Diese Zersetzung ist mit einer heftigen Detonation vergesellschaftet. Die Bildung des Wassers, die Entwicklung von Stickgas und die Wiederherstellung des Goldes machen es wahrscheinlich, daß sich aller Wasserstoff des Ammoniums mit allem Sauerstoffe des Goldoxyds verbindet. Die Detonation scheint dadurch bewirkt zu werden, daß das Wasser und der Stickstoff schnell in gasförmigen Zustand versetzt werden, dadurch einen weit größeren Raum einnehmen, folglich die Theilchen der Luft erschüttern, und sie in Schwingung versetzen. Es bieten sich jedoch bei dieser Erklärungsart dieselben Bedenken dar, die bei dem Knallsilber stattfinden.

Will man die Detonation des Knallgoldes bewirken, ohne die dabei sich bildenden Produkte zu sammeln, so kann man einige Gran davon auf eine Messer Klinge oder in einen silbernen Löffel legen, und in einer Lichtflamme erhitzen. Nach Verlauf von einer bis zwei Minuten erfolgt die Detonation, und ist fast so heftig, wie ein Pistolenschuß. Auch vermittelt der durch ein kleines Brennglas verdichteten Lichtstrahlen kann man die Detonation des Knallgoldes veranlassen. Endlich bringt ein schnelles, lebhaftes Reiben dieselbe Wirkung hervor; man muß daher nicht das Knallgold in Gläsern, die mit eingeschliffenen Stöpfeln versehen sind, sondern vielmehr in Gläsern, die mit Papier oder Leinwand zugebunden werden, aufbewahren. Es könnte sich nämlich ereignen, daß einige Theilchen dieses Präparates sich

in dem Halse festsetzen, und durch die bei dem Einbringen des Stößels unvermeidliche Reibung entzündeten, und die Zersetzung der ganzen Masse veranlassen. Wollte man die Produkte sammeln, welche bei der Detonation entstehen, so muß man, wie Berthollet zuerst gethan hat, die Detonation desselben in einer metallenen Röhre vornehmen.

Dadurch daß man das Knallgold behutsam in Schwefel trägt, kann man ihm seine Eigenschaft zu detoniren entziehen. Wird es feucht mit etwas Boraxglas zusammengerieben, getrocknet und auf einer porzellanenen Tasse schwach erhitzt, so nimmt es eine Purpurfarbe an; und wird die Masse in Wasser aufgelöst, so senkt sich daraus nach und nach ein purpurfarbener Niederschlag zu Boden.

Die Bereitung des Knallgoldes beschreibt Basilus Valentinus. Dasselbe beschäftigte die Aufmerksamkeit der Chemisten ungemein; es wollte ihnen jedoch nicht gelingen, auf eine befriedigende Art die detonirenden Eigenschaften desselben zu erklären. Erst durch Bergmann (Opusc. II. 153.), Scheele (phys. chem. Abhandlungen B. I. S. 190.) und Berthollet (Mem. de l'acad. des sciences pour 1785, desgleichen Crell's Annalen. 1788 B. I. S. 390; 1790 B. II. S. 360 ff.) wurde dieser Gegenstand aufgeklärt.

11. Den Glasflüssen ertheilt das Goldoxyd eine rubinrothe Farbe.

12. Mit den meisten Metallen stößt das Gold Metallgemische dar. Diesen Gegenstand hat Herr Hatchett mit besonderer Sorgfalt verfolgt, um die vorzüglichsten Thatsachen bei der Anwendung des Goldes zu Münzen auszumitteln.

a) Herr Davy fand, daß man das Kalium und



Natrum unter Mitwirkung der Wärme leicht mit dem Golde verbinden könne. Die dadurch erhaltene Zusammensetzung wird an der Luft, oder wenn man sie mit Wasser in Berührung bringt, zerseht.

b) Molybdän schmilzt nur unvollkommen mit Golde zusammen, und stellt damit eine schwärzliche, spröde Masse dar, aus welcher, wenn sie einer starken Hitze ausgesetzt wird, ein bedeutender Theil des Goldes ausfließt. Die Salpetersäure wirkt auf dieses Metallgemisch. Das Gold senkt sich im Zustande eines feinen Pulvers in der Säure zu Boden, und das Molybdän lagert sich als weißes Dryd über demselben.

Die Verhältnisse, in denen beide Metalle bis jetzt vereinigt wurden, sind folgende:

Gold 6, 4, 2

Molybdän 2, 2, 2.

Keines dieser Metallgemische ließ sich, selbst dann nicht, wenn Borax angewandt wurde, in vollkommenen Fluß bringen.

c) Die Herren d'Elhuyart, welche 100 Gran Gold mit 50 Gran gelbem Scheeloxyd und Kohlenpulver in einem Schmelztiegel einem heftigen Feuer aussetzten, erhielten ein Metallkorn das 139 Gran wog, und nicht vollkommen geflossen war. Durch Kupellation mit Blei wurde das Gold in seiner ursprünglichen Reinheit dargestellt.

d) Herr Hatchett versuchte das Gold mit dem Mangan zu verbinden. Zu dem Ende feuchtete er wiederholt schwarzes Manganoxyd mit Baumöl an, und bräunte dieses ab. Hierauf wurde ein Stück Gold in einem mit Kohlenpulver ausgefütterten Schmelztiegel mit diesem Dryd umgeben, und dieser wohl verklebt drei Stunden lang einer heftigen

tigen Hitze ausgefetzt. Ein Theil des Mangans wurde reducirt, und verband sich mit dem Golde.

Dieses Metallgemisch hatte äußerlich eine blaßgelbliche, graue Farbe, und beträchtlichen, dem polirten Stahl fast gleichen Glanz. Es war sehr hart, und besaß einige Verschmeidigkeit. Der Bruch war grob, sehr schwammig und von röthlich grauer Farbe. An der Luft veränderte es sich nicht. Herr Wingley fand bei der chemischen Analyse, daß das Verhältniß des Mangans in diesem Metallgemisch verschieden war, und von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  vom Gewichte des Ganzen partirte. Es ist strengflüssiger als Gold. Wird es unter dem Zutritt der Luft in Fluß erhalten, so wird alles Mangan oxydirt, und schwimmt auf der Oberfläche. Das Mangan kann durch Kupellation mit Blei abgetrieben werden.

e) Zwischen Gold und Arsenik scheint eine beträchtliche chemische Anziehung stattzufinden; es ist jedoch schwierig, wegen Flüchtigkeit des letzteren dieser Metalle, sie durch Schmelzen zu vereinigen. Bergmann vereinigte durch Schmelzen  $\frac{1}{5}$  Arsenik (dem Gewichte nach) mit dem Golde. Hatchett setzte 453 Gran Arsenik zu 5307 Gran geschmolzenem Golde, rührte das Ganze mit einem eisernen Stabe schnell durch einander, und goß die Mischung in eine eiserne Form aus. Es waren nur sechs Gran von dem Arsenik zurückbehalten worden, so daß das Ganze nur  $\frac{1}{12}$  Arsenik enthielt.

Das Metallgemisch hatte die Farbe des feinen Goldes, und obgleich es spröde war, so bog es sich doch einigermassen, ehe es brach. Ist das Arsenik einmal mit dem Golde vereinigt, so läßt es sich schwer von demselben durch Einwirkung der Hitze austreiben. Herr Hatchett machte die

Bemerkung, daß Gold, welches bis zum Rothglühen erhitzt worden, mit Leichtigkeit das Arsenik einsaugt, und sich mit demselben verbindet. Er klebte auf einen Schmelztiegel umgekehrt einen zweiten, dem der Boden fehlte, schüttete in den unteren etwas Arsenik, und hing an der oberen Wölbung eine rothglühende Goldplatte so auf, daß sie der Dämpfen des Arseniks ausgefetzt war. Diese Vorrichtung wurde einem gewöhnlichen Feuer 15 Minuten lang ausgesetzt. Das Arsenik wirkte auf das Gold, und verband sich mit der Oberfläche desselben. Das Metallgemisch, welches sehr leichtflüchtig war, tropfte herab, so wie es sich bildete, und das zurückbleibende Gold war dünner, allein völlig glatt. Das Metallgemisch aus Gold und Arsenik bildete in dem unteren Tiegel ein Metallkorn. Dasselbe hatte eine graue Farbe, und war ausnehmend spröde.

1) Antimonium und Gold lassen sich durch Schmelzen mit einander vereinigen. Die Geschmeidigkeit des Goldes wird durch einen Zusatz von Antimonium ungemein vermindert, selbst wenn die Menge desselben nicht  $\frac{1}{1000}$  des Ganzen übersteigt. Sogar die Dämpfe des Antimoniums, wenn sie in der Nähe schmelzendes Gold treffen, reichen hin, die Geschmeidigkeit desselben zu vermindern. Die größte Menge Antimonium, welche sich mit dem Golde verbinden kann, ist ungefähr 1 Theil Antimonium gegen 15 Theile Gold. Dieses Metallgemisch hat nach Hatchett eine grauweiße, dem Tutanago nicht unähnliche Farbe. Es ist ungemein spröde, auf dem Bruche aschgrau, von einem feinen, dichten, dem des Porzellans ähnlichen Korne. Sein spezifisches Gewicht war 16,929. Das Volumen beider Metalle betrug vor dem Schmelzen 1000, nach dem Schmelzen war es 987. Beide Metalle ziehen sich demnach beträchtlich zusammen.

Die Alchemisten schenken dem Metallgemische aus Antimonium und Golde besondere Aufmerksamkeit, weil sie in dem Wahne standen, daß die Menge des Goldes vermehrt werde, wenn man es mit Antimonium zusammenschmilzt und nachmals reinigt.

Silberhaltiges Gold, welches etwa den vierten Theil Silber enthält, scheidet man am besten durch das Zusammenschmelzen mit zweimal so viel Schwefel: Antimonium. Beide Körper werden in einem sehr geräumigen Schmelztiegel zusammenschmolzen. Enthält das silberhaltige Gold weniger als drei Theile Gold gegen einen Theil Silber, so wird in dem Verhältnisse, in welchem die Menge des Goldes geringer ist, ein Antheil Schwefel (für jedes Karat unter 18 in der Mark des legirten Goldes ein halbes Loth Schwefel) zugehan. Der in einem Siebkübel ausgegossene oder im Tiegel oxydirte spieglanzhaltige Goldkönig wird, nachdem er von dem Schwefelsilber durch einen Hammerschlag getrennt worden, in einem Tiegel geschmolzen, und durch den Wind aus einem krumm gebogenen Blasebalg das Antimonium verflüchtigt (verblasen). Das rückständige Gold wird mit  $\frac{1}{2}$  Borax und eben so viel Salpeter zum Korne geschmolzen.

g) Herr Hatchett vereinigte durch Schmelzen 11 Theile Gold und 1 Theil Kobalt. Das Metallgemisch hatte eine schmutzig gelbe Farbe, war sehr spröde, und der Bruch zeigte ein erdiges Korn. Sein spezifisches Gewicht war 17,112. Das Volumen der Metalle war vor dem Schmelzen 1000, nach demselben 1001. Die Sprödigkeit des mit dem Kobalt verfesten Goldes dauert fort, wenn das Kobalt nicht  $\frac{1}{5}$  des Ganzen übersteigt; wird es aber unter dieses Verhältniß herabgebracht, so wird das Gold etwas geschmeidig.

h) Zink läßt sich in jedem Verhältnisse mit dem Golde zusammenschmelzen. Die Farbe des Metallgemisches ist um so weißer, dasselbe ist um so spröder, je größer die Menge des Zinkes ist. Ein Metallgemisch aus gleichen Theilen Zink und Gold ist sehr hart und weiß, nimmt eine schöne Politur an, und läuft nicht leicht an. Herr Hellot hat es daher als sehr brauchbar für die Spiegel der Spiegel-Teleskope empfohlen. Herr Hatchett vereinigte 11 Theile Gold mit 1 Theile Zink. Das Metallgemisch hatte eine blaß grünlich gelbe Farbe wie Messing, und war sehr spröde. Sein specifisches Gewicht betrug 16,937. Das Volumen der Metalle vor dem Zusammenschmelzen war 1000; nach demselben nahe 997. Die Vereinigung ist demnach mit einem geringen Grade von Zusammenziehung vergesellschaftet. Die Sprödigkeit des Metallgemisches erhielt sich, nachdem die Menge des Zinkes bis auf  $\frac{1}{5}$  des Ganzen zurückgebracht worden war, und  $\frac{1}{11}$  Kupfer zugesetzt wurde, um den Gehalt des Goldes auf den des ausgemünzten Goldes zurückzuführen. Selbst die Dämpfe des Zinkes in der Nähe von schmelzendem Gold sind hinreichend, letzteres spröde zu machen. Nach Hellot wird, wenn 1 Theil Gold mit 7 Theilen Zink verbunden, und letzteres durch Einwirkung der Hitze als Zinkblumen verflüchtigt wird, alles Gold zugleich mit sublimirt.

i) Das Eisen läßt sich in seinen verschiedenen Zuständen als Gußeisen, Schmiedeeisen und Stahl durch Schmelzen mit dem Golde vereinigen. Das Metallgemisch aus Gold und Eisen wurde von Herrn Hatchett untersucht, der es auffallend geschmeidig fand, wenn es aus 11 Theilen Gold und 1 Theile Eisen bestand. Es ließ sich leicht zu Platten strecken, in dicke, kurze Stücke schneiden,

zu Münzen ausprägen, ohne daß es nöthig war, es anzulassen. Die Farbe desselben war blaß gelblichgrau, sich dem schmutzigweißen nähernd. Das specifische Gewicht betrug 16,885. Das Volumen der Metalle war vor dem Zusammenschmelzen 2799, nach dem Zusammenschmelzen war es 2843. Diese Metalle dehnen sich demnach bei ihrer Vereinigung aus, wie bereits früher von Gellert bemerkt wurde. Setzt man das Volumen beider Metalle vor der Vereinigung gleich 1000, so wird es nach derselben gleich 1015,7 seyn.

Dieses Metallgemisch ist härter als Gold. Herr Lewis führt sogar an, daß es sich zur Verrfertigung von schneidenden Werkzeugen eigne; wahrscheinlich war aber dann die Menge des Eisens größer, als die hier angegebene. Es trägt das Quantum des Eisens bis viermal so viel als das des Goldes, so hat das Metallgemisch nach Dr. Lewis die Farbe des Silbers; nach Wallerius besitzt es noch magnetische Eigenschaften. Gold eignet sich sehr gut als Loth für Eisen und Stahl.

k) Herr Hatchett schmolz 11 Theile Gold und 1 Theil Nickel zusammen. Das Metallgemisch, welches erhalten wurde, hatte die Farbe von schönem Messing. Es war spröde, und brach mit grobkörnigem, erdigen Brüche. Das specifische Gewicht des Goldes war 19,172; das des Nickels 7,8; das des Metallgemisches 17,068. Das Volumen der Metalle vor dem Schmelzen war 2792, nach dem Schmelzen 2812. Es hatte demnach eine Ausdehnung stattgefunden. Setzt man das Volumen vor dem Schmelzen gleich 1000, so wird es nach dem Schmelzen gleich 1007 seyn. Vermindert man die Menge des Nickels, und setzt an die Stelle desselben Kupfer, so nimmt die Sprödigkeit des Metallgemisches

tallgemisches nach und nach ab, und seine Farbe nähert sich der des Goldes. Die Ausdehnung nimmt, wie sich erwarten ließ, mit der Menge des zugesetzten Kupfers zu.

1) Das Zinn läßt sich leicht durch Schmelzen mit dem Golde vereinigen. Es war eine von den älteren Chemisten allgemein angenommene Meinung, daß das Zinn, wie gering auch immer die Menge ist, in welcher es dem Golde zugesetzt wird, dasselbe spröde mache. Neuere Versuche, die mit größerer Genauigkeit angestellt wurden, haben jedoch das Irrige dieser Meinung dargehan. Herr Alchorne machte zuerst in den philosophischen Transaktionen von Jahre 1784 eine Reihe von Versuchen bekannt, welche jene frühere Annahme widerlegten; diese Ergebnisse wurden durch die späteren Versuche von Herrn Hatchett vollkommen bestätigt.

Ein Metallgemisch aus 11 Theilen Gold und 1 Theile Zinn hat eine sehr blaßgelbe, in's Weiße fallende Farbe. Es ist spröde, wenn es in dicken Stücken ist, wird es aber in dünne Tafeln ausgegossen, so läßt es sich leicht biegen, bricht aber, wenn man es durch die Strecke gehen läßt. Der Bruch ist feinkörnig, und hat ein erdiges Ansehn. Das specifische Gewicht dieses Metallgemisches war 17,307. Wurde das Volumen beider Metalle vor dem Zusammenschmelzen gleich 1000 gesetzt, so betrug es nach dem Zusammenschmelzen nur 981; so daß demnach die Metalle, wenn sie sich vereinigen, sich bedeutend zusammenziehen. Wurde dem Golde  $\frac{1}{4}$  Zinn und  $\frac{1}{4}$  Kupfer zugesetzt, so hatte das Metallgemisch eine blaßgelbe Farbe, und war spröde; betrug hingegen die Menge des Zinnes nur  $\frac{1}{8}$  von der des Ganzen, so war das Metallgemisch vollkommen geschmeidig. Aus den Versuchen von Herrn Alchorne geht hervor, daß wenn Gold mit nicht

mehr als  $\frac{1}{4}$  Zinn verſetzt wurde, es hinreichend geſchmeidig iſt, um damit man es ſtrecken und auf die gewöhnliche Art ausprägen könne. Herr Lillet zeigte hingegen, daß wenn es bis zum Glühen erhitzt wurde, es in Stücken fiel, welches von dem Schmelzen des Zinnes herrührte. Dieſe beide Thatſachen ſind durch die neueren Verſuche des Herrn Wingeley beſtätigt worden. Er fand, daß ein Metallgemisch aus Gold mit  $\frac{2}{3}$  Zinn, wenn es in einer Rothglühhiße, die eben bei Tage ſichtbar war, und welche 5° Wedgwood entspricht, angelassen wurde, völlig geſchmeidig war, und ſich verarbeiten ließ; wurde es jedoch bis zum kirſchrothen Glühen erhitzt, oder bis zu 10° Wedgwood, ſo zeigten ſich Blaſen auf der Metallſtange, die Kanten derſelben krümmten ſich aufwärts, zulezt verlor es ſeinen Zusammenhalt, und zerfiel zu einer dunkelgefärbten Maſſe von unbedeutendem metalliſchen Glanze.

Eine Verbindung des Goldes mit Zinnoxyd ſtellt Caſſius Goldpurpur dar, welcher wegen der ſchönen Farbe, die er dem Glaſe und Porcellan ertheilt, beſonders geſchätzt wird. Man kann ſich zur Darſtellung dieſes Präparates verſchiedener Verfahrungsarten bedienen. Wenn man eine Zinnplatte in eine verdünnte Auflöſung des Goldes in Salpeterſäure ſtellt, ſo wird dieſer purpurfarbene Niederſchlag gefällt. Das gewöhnliche Verfahren, welches man bei ſeiner Bereitung befolgt, iſt folgendes. Man löſt reines Gold in ſalpetriſcher Salzſäure auf, und bereitet ſich eine Zinnauflöſung ſo, daß man Zinn in kleinen Antheilen, ohne Einwirkung der Wärme, in einer Säure auflöſt, die aus zwei Theilen Salpeterſäure und einem Theile Salzſäure, die beide vor der Vermischung mit gleichen Theilen Waſſer verdünnt wurden, zuſammengeſetzt wurde. Nachdem die



Zinnauflösung gesättigt ist, wird sie mit einer reichlichen Menge Wasser verdünnt, und ihr die Goldauflösung so zugesetzt, daß ein Theil von dieser auf zwei Theile von jener kommt. Die Flüssigkeit nimmt eine purpurrothe Farbe an, und es fällt ein Niederschlag, welcher ausgewaschen und getrocknet wird.

Enthält die Flüssigkeit, aus welcher der purpurrothe Niederschlag gefällt wurde, einen Ueberschuß von Säure, so bildet sich der Niederschlag ungemein langsam. Er wird durch einen Zusatz von Kali sehr befördert; allein man muß ja darauf achten, daß nicht ein Uebermaaß von Kali zugesetzt werde, weil sonst der Niederschlag einen Antheil Zinnoryd im nicht verbundenen Zustande enthält. Salpêtreichere Salzsäure, die mit dem Goldpurpur digerirt wird, löst das Gold auf, und der größte Theil des Zinnoryds bleibt zurück. Salzsäure löst den größten Theil des Zinnoryds auf, und läßt das Goldoryd zurück. Salpetersäure nimmt den größten Theil des Zinnoryds in sich, und erhöht die Farbe des Purpurs. Tropfbarflüssiges Ammonium löst es gänzlich auf.

Pelletier suchte zu zeigen, daß dieser Niederschlag eine Zusammensetzung aus den Dryden des Goldes und Zinnes sey, und daß seine Bildung von der starken Anziehung des Zinnes zum Sauerstoffe, so wie von der großen Menge, die es sich davon aneignen kann, herrühre. Werden beide Auflösungen gemischt, so zieht das Zinnoryd, das sich beinahe auf der niedrigsten Stufe der Drydation befindet, einen Theil des Sauerstoffes vom Goldoryd an. Dadurch werden die Drydationszustände beider Metalle verändert, wahrscheinlich äußern sie nunmehr auch eine wechselseitige chemische Anziehung auf einander, und da sie nun nicht lä-

ger auflöslich sind, so werden sie in Verbindung niedergeschlagen.

Dieses zeigt zugleich die Umstände an, welche berücksichtigt werden müssen, wenn man diese Vereitung von gleichförmiger Beschaffenheit erhalten will. Es kommt nemlich alles darauf an, daß die Zinnauflösung sich auf der niedrigsten Stufe der Oxydation befinde, oder ihr doch so nahe als möglich sey. Daher muß diese Auflösung so langsam, als es sich irgend thun läßt, und ohne Anwendung von Wärme bereitet werden, auch muß man sich der frisch bereiteten Zinnauflösung bedienen, weil sonst das Zinn sich mit einer zu großen Menge Sauerstoff verbindet.

Proust und Richter sind der Meinung, daß das Gold sich nicht im oxydirten, sondern im metallischen Zustande in dieser Zusammensetzung befinde. Diese Meinung hat Folgendes für sich. Schwache Salzsäure löst das Zinnoryd des Goldpurpurs auf, und läßt das Gold metallisch zurück; werden concentrirte Gold- und Zinnaufösungen mit einander vermischt, so wird das Gold metallisch ausgeschieden; tiefe und hohe Töne des Goldpurpurs auf Porzellan getragen, bringen durch schwache Erhitzung alle Farbenabstufungen von Rosenroth, Purpurroth bis zur changirenden und reinen Goldfarbe hervor. Endlich bemerkt Richter, daß der aus dem Knallgolde durch Erhitzen mit Borax erhaltene Purpurstaub sich ohne Gewichtsverlust zum Goldkorne schmelzen lasse.

Nach Oberkampff ist das Gold im Goldpurpur sehr schwach oxydirt. Auch er macht die Bemerkung, daß wenn die Aufösungen sehr concentrirt sind, stets metallisches Gold niedergeschlagen werde. Früher wurde bereits angeführt, daß Berzelius das Gold im Goldpurpur als auf et

ner eigenthümlichen Stufe der Oxydation befindlich betrachtet.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Präparate muß nach Verschiedenheit der Konzentration der Auflösungen verschieden seyn.

Die Bestandtheile desselben sind nach

	Proust	Richter	Berzelius	Oberkampf		John
				violetter	rother	
Gold	24	25	28,2	39,82	79,42	30
Zinnoryd	76	70	64,0	60,18	20,58	65
Wasser	0	5	7,8	0	0	5
	100	100	100,0	100,00	100,00	100

Man sehe: Proust, Journ. de Physique T. LXII. desgleichen Gehlen's Journal B. I. S. 478. Richter, über die neueren Gegenstände der Chemie St. XI. S. 78; S. 182. Oberkampf, Annales de Chimie. T. LXXX. p. 40. Berzelius a. a. O. T. LXXXVII. Neues Journal für Chemie und Physik B. VII. S. 49.

m) Mit dem Quecksilber amalgamirt das Gold sich ungemein leicht, da unter beiden Metallen eine starke chemische Anziehung stattfindet. Wird ein Stückchen Gold in Quecksilber getaucht, so wird seine Oberfläche, indem es sich mit dem Quecksilber verbindet, silberweiß. Die leichteste Art, sich dieses Amalgam zu verschaffen ist die, daß man kleine Stücke rothglühendes Gold in Quecksilber wirft, das so stark erhitzt wurde, daß es anfängt zu dampfen. Das Verhältniß der Bestandtheile ist nicht bestimmbar, da beide Metalle sich in jedem Verhältnisse vereinigen. Die Farbe dieses Amalgams ist silberweiß. Preßt man dasselbe durch Leder, so wird das Uebermaaß von Quecksilber abgeschieden, und man erhält ein Amalgam, das ungefähr aus 1 Theile

Quecksilber und 2 Theilen Gold bestehet. Es schmilzt in einer mäßigen Hitze, und vor dem Rothglühen verdunstet das Quecksilber, während das Gold rein zurückbleibt.

Dieses Amalgams bedient man sich zur Vergoldung des Messings, Kupfers, Silbers.

Das zu vergoldende Messing wird zuerst bis zum Rothglühen erhitzt, um die Fettigkeit zu zerstören, die es etwa verunreiniget. Da es sich aber, während die Fettigkeit verbrennt, zugleich oxydirt, so muß man seine Oberfläche sorgfältig reinigen. Zu dem Ende taucht man das Metall in verdünnte Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure; wäscht es nachmals ab, und trocknet es, indem man es mit Kleie oder Sägespänen abreibt.

Hierauf benezt man es mit einer Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure, welche eine Lage von Quecksilber zurückläßt, und trägt mit einer Kratzbürste das Amalgam auf. Einige Vergolder wenden nicht die Quecksilberauflösung an, sondern bedienen sich gleich des Amalgams, dem sie etwas Salpetersäure zusehen. Sowohl in dem einen als anderen Falle wird das zu vergoldende Gerath nach und nach erhitzt, um das Amalgam gleichförmiger verbreiten zu können, und das Quecksilber zu verflüchtigen.

So wie es aus dem Feuer kommt, kochen es einige in Wasser, andere in einer Abkochung von Süßholz, noch andere mit Mehl von der Nockkastanie, alle aber reiben es, um es zu reinigen.

Das Gerath hat stets eine schmutziggelbe Farbe. Die Goldfarbe erhält es dadurch, daß man es mit einer Zusammensetzung von breiartiger Consistenz aus Kochsalz, Salpeter, Alaun und Wasser bestreicht, dem Feuer aussetzt, hier

auf mit heißem Wasser behandelt und abtrocknet. Will man es poliren, so geht man mit dem Glätzahn dars über hin.

Das Vergolden auf die angegebene Art ist nicht ohne Gefahr für die Arbeiter, indem nur zu leicht ein Theil der Quecksilberdämpfe von ihnen eingeschluckt, und dadurch sehr nachtheilige Wirkungen auf ihre Gesundheit hervorgebracht werden. Zu dem Ende setzte Herr Kuvrio, ein berühmter Bronceur, einen Preis auf die zweckmäßigste Vorrichtung, diese Gefahren zu vermeiden. Der Preis ist Herrn Darcet zuerkannt worden, der folgende Vorrichtung angegeben hat.

Man errichtet am Arbeitsorte einen Hülfsföfen, und leitet aus diesem eine Röhre in den Rauchfang des Vergolders. Dadurch wird ein so heftiger aufsteigender Luftstrom hervorgebracht, daß alles Quecksilber dadurch in die Höhe gerissen wird. In dem Rauchfange ist eine zweite Röhre angebracht, die in ein Gefäß mit Wasser geleitet wird. In diesem verdichtet sich der größte Theil des verflüchtigten Quecksilbers, und wird für künftige Anwendungen gewonnen.

n) Die Verbindung des Goldes mit dem Kupfer läßt sich durch Zusammenschmelzen beider Metalle leicht bewerkstelligen. Man bedient sich des Kupfers häufig als Zusatz zu dem Golde, da es die Härte des letzteren vermehrt, ohne seiner Farbe Eintrag zu thun. Ja ein kleiner Zusatz von Kupfer erhöht die Farbe des Goldes, ohne seine Geschmeidigkeit zu vermindern. Das Metallgemisch aus Gold und Kupfer ist leichtflüssiger als reines Gold, daher bedient man sich desselben zum Löthen goldener Gefäße. Die Härte dieses Metallgemisches scheint, den Versuchen von Muschen

bed  $\alpha$  zufolge, ein Maximum zu seyn, wenn es aus 7 Theilen Gold gegen einen Theil Kupfer gebildet wurde. Gold, welchem  $\frac{1}{2}$  reines Kupfer zugesetzt wurde, ist nach Herrn Hatchett vollkommen geschmeidig, und von schön gelber, etwas in's Rothe sich neigender Farbe. Sein specifisches Gewicht ist 17,157. Dieses ist geringer als das arithmetische Mittel; die Metalle haben sich demnach ausgedehnt. Ihr Volumen war vor der Vereinigung 2732, nach derselben 2798; so daß demnach 916  $\frac{2}{3}$  Theile Gold und 183  $\frac{1}{3}$  Kupfer, wenn sie vereinigt werden, statt einen Raum gleich 1000 einzunehmen, einen Raum gleich 1024 erfüllen.

Da das reine Gold zu weich ist, und sich zu leicht abnutzt, so setzt man ihm bei dem Ausmünzen, so wie überhaupt bei dem Verarbeiten einen Theil Kupfer oder Silber zu. So wie bei dem Silber, so bestimmen auch bei dem Golde die Gesetze des Landes, von welchem Korn das auszumünzende Gold seyn müsse, auch der Goldgehalt der zu verarbeitenden goldenen Geräthe ist durch gesetzliche Bestimmungen festgesetzt. Herr Hatchett, der seine Versuche über die Verbindung des Goldes mit anderen Metallen vorzüglich in der Absicht anstellte, um ein Metallgemisch zu finden, welches durch Reiben am wenigsten abgenutzt würde, folglich zur Verfertigung von Münzen vorzüglich geeignet wäre, fand, daß ein Zusatz von 1 Theile Kupfer zu 11 Theilen Gold, welches der Gehalt des ausgemünzten Goldes in England ist, das zweckmäßigste Verhältniß sey. Noch mehr für den bemerkten Zweck würde sich ein Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Theile Silber und  $\frac{1}{2}$  Kupfer zu 11 Theilen reinem Golde empfehlen, indem die Farbe dieses Metallgemisches sich der reinen Goldfarbe am meisten nähert, dieselbe ferner gleichförmiger bleibt, während, wenn Kupfer allein zugesetzt wird, sie durch

den Gebrauch ungleich wird. Auch scheint dieses Metallgesmisch weniger durch Reibung abgenutzt zu werden. Dieser Vorzüge ungeachtet findet Herr Hatchett den besondern Zusatz von Silber unnöthig, um so mehr, da das im Handel vorkommende Gold fast immer einen Hinterhalt von Silber hat.

Den Zusatz von Kupfer oder Silber, welcher für die angegebenen Zwecke dem Golde gegeben wird, nennt man die Legirung auch Karatirung des Goldes. Besteht der Zusatz aus Kupfer, so nennt man es die rothe Karatirung; wird dem Golde Silber beigemischt, so giebt dieß die weiße Karatirung; erhält das Gold einen gemischten Zusatz von Kupfer und Silber, so nennt man es die gemischte Karatirung. Die Mark wird bei dem Golde in 24 Theile, welche man Karate nennt, und jeder Karat in 12 Grän eingetheilt. Der Ausdruck, das Gold hat 18 Karat 6 Grän, will demnach so viel sagen, in der Mark sind 18 Karat 6 Grän fein Gold, hingegen 5 Karat 6 Grän Zusatz enthalten.

o) Werden Gold und Silber bis zum Schmelzen erhitzt, so vereinigen sie sich mit einander, und bilden ein Metallgemisch, das nach Homberg aus 1 Theile Silber und 5 Theilen Gold besteht. Er erhielt gleiche Theile Gold und Silber eine Viertelstunde lang in gelindem Fluß, und fand nach dem Zerbrechen des Schmelztiegels zwei Massen, von denen die oberste reines Silber, die unterste alles Gold mit dem sechsten Theile Silber verbunden war. Das Silber läßt sich jedoch fast in jedem Verhältnisse mit dem Golde zusammenschmelzen, und wenn die nöthige Vorsicht angewandt wird, bleiben beide Metalle mit einander vereinigt. Beträgt die Menge des Silbers ein Fünftheil, so

nähert sich die Farbe der grünen, und stellt das sogenannte grüne Gold der Goldarbeiter dar.

Das Metallgemisch aus Gold und Silber ist härter und klingender als reines Gold. Die Härte desselben ist am größten, wenn das Metallgemisch aus 2 Theilen Gold und 1 Theile Silber besteht. Die Dichte dieser Metalle wird etwas vermindert, und die Farbe des Goldes bedeutend verändert, selbst wenn das Verhältniß des Silbers nur gering ist. Ein Theil Silber ertheilt 20 Theilen Gold eine merklich blässere Farbe. Außer der Blässe der Farbe bemerkt man noch deutlich einen Stich in's Grüne. Da dieses Metallgemisch weit schmelzbarer als Gold ist, so bedient man sich desselben, um Stücke Gold zusammenzulöthen.

Die gewöhnlichste Art, das Gold vom Silber zu scheiden, ist die Seite 606 beschriebene. Sie wird wegen dem Verhältnisse des Silbers zum Golde (drei Theile Silber gegen einen Theil Gold) die Quartation oder Scheidung durch die Quart genannt.

p) Werden 11 Theile Gold mit einem Theile Blei zusammengeschmolzen, so erhält man ein Metallgemisch, welches äußerlich die Farbe des Goldes hat, nur etwas weniger blässer ist. Es ist ungemein spröde, bricht wie Glas, und hat einen feinkörnigen Bruch von bläbbrauner Farbe, ohne metallischen Glanz, der dem Porzellan ähnelt. Die Sprödigkeit des Metallgemisches findet noch dann statt, wenn das Verhältniß des Bleies so weit vermindert wurde, daß es nur  $\frac{1}{1120}$  des Ganzen beträgt. Selbst die Dämpfe des Bleies sind hinreichend, die Geschmeidigkeit des Goldes zu zerstören. Das specifische Gewicht eines Metallgemisches aus 11 Theilen Gold und 1 Theile Blei ist 18,080. Dieses ist etwas geringer, als das arithmetische Mittel; so daß



demnach die Metalle etwas ausgedehnt werden. Diese Ausdehnung nimmt zu, so wie die Menge des Bleies vermindert wird (indem die Menge des Goldes dieselbe bleibt, und das Fehlende durch Kupfer ersetzt wird), und ist ein Größtes, wenn das Blei nur  $\frac{1}{20}$  des Metallgemisches beträgt. In diesem Falle ist das Volumen der Mischung gleich 1057, wenn das der Metalle vor der Vermischung 1000 war.

Man bedient sich des Bleies eben so wie bei dem Silber (man sehe Seite 593), um durch Abtreiben das Kupfer zu oxydiren, und so das Gold davon zu trennen. Nur wird durch dieses Verfahren, wenn auch Silber in der Mischung vorhanden war, dieses mit dem Golde vereinigt bleiben.

q) Mit dem Bismuth läßt sich das Gold durch Schmelzen leicht vereinigen. Ein Metallgemisch, das aus 11 Theilen Gold und 1 Theile Bismuth besteht, hat, den Erfahrungen von Hatchett zufolge, eine grünlich gelbe Farbe, wie schlechtes Messing. Es ist sehr spröde, und hat einen feinkörnigen, erdigen Bruch. Sein specifisches Gewicht war 18,038. Das Volumen der Metalle war vor dem Schmelzen 1000, nach dem Schmelzen nur 988; es hatte demnach ein bedeutendes Zusammenziehen stattgefunden. Die Eigenschaften des Metallgemisches blieben fast dieselben, wenn das Bismuth  $\frac{1}{5}$  der Zusammensetzung betrug, und man das, was von der Menge des Bismuthes abgenommen wurde, durch Kupfer ersetzte. Wurde die Menge des Bismuthes noch mehr vermindert, so hatte die Farbe des Metallgemisches beinahe die des Goldes; allein das Metallgemisch blieb spröde, selbst wenn die Menge des Bismuthes nicht  $\frac{1}{20}$  der Masse überstieg. So wie das Vers

Hältniß des Bismuthes abnahm, und das des Kupfers zunahm, so hörte das Metallgemisch auf, sich zusammenzuziehen, und es fand eine Ausdehnung statt, welche bald weit größer wurde, als wenn Kupfer allein dem Golde zugesetzt wurde.

Der Einfluß des Bismuthes auf die Geschmeidigkeit des Goldes ist so bedeutend, daß letzteres spröde wird, wenn es in der Nähe von schmelzendem Bismuth in Fluß gebracht wird.

r) Dr. Lewis fand, daß das Gold sich mit dem Platin vereinigen lasse, wenn beide Metalle bei einem sehr hohen Feuersgrade mit einander geschmolzen wurden. Er bediente sich jedoch bei seinen Versuchen des rohen Platins. Wauquelin, Hatchett und Klaproth haben in der Folge die Eigenschaften des Metallgemisches aus reinem Platin und Gold genauer untersucht.

Um eine innige Verbindung des Platins mit dem Golde zu bewirken, muß die Hitze einer Schmiedeeffe angewandt werden; widrigenfalls ist das Platin nur durch die Masse des Goldes verstreuet. Dieses Metallgemisch ist merkwürdig durch den Umstand, daß eine geringe Menge Platin die Farbe des Goldes zu zerstören vermagend ist. Ein Metallgemisch aus vier Theilen Gold und einem Theile Platin hat fast die Farbe des reinen Platins. Die Farbe des Metallgemisches ist selbst dann noch weiß, wenn 11 Theile Gold gegen 1 Theil Platin genommen wurden. Es ähnelt angelauften Silber, ist sehr geschmeidig und sehr elastisch. In allen Verhältnissen ist dieses Metallgemisch leichtflüssiger als das Platin, und in einem um so höheren Grade, je mehr Gold es enthält. Weder in der Kälte noch Wärme haben das Sauerstoffgas und die atmosphärische Luft eine Wirkung auf dasselbe.

Einige Zeit lang besorgte man, daß man mit dem Platin das Geld verfälschen mögte, allein *Bauquelin* hat gezeigt (*Handbuch der Probirkunst*. Aus dem Franz. von *F. Wolff*. Seite 54 ff.), daß diese Besorgnisse ungegründet sind. Selbst wenn die Menge des Platins nur  $\frac{1}{10}$  von dem Gewichte des Ganzen beträgt, giebt die Farbe des Metallgemisches die Anwesenheit des Platins zu erkennen. Die *Kupellation* läßt sogar aus dem Ansehn, welches das Metallkorn darbietet, die Gegenwart des Platins wahrnehmen, wenn dieses auch nur einige Tausendtheile beträgt. Ist die Menge des Platins nicht größer als  $\frac{1}{10}$ , so läßt es sich vollständig dadurch vom Golde trennen, daß man das Metallgemisch zu dünnen Platten streckt, und diese mit *Salpetersäure* digerirt. Das Platin wird von der Säure aufgelöst, und das Gold bleibt zurück. Ist die Menge des Platins jedoch größer als  $\frac{1}{10}$ , so ist dieses Verfahren nicht hinreichend, um die vollständige Abscheidung zu bewirken.

s) Herr *Chenevix* schmolz in einem Schmelztiigel gleiche Theile Gold und *Palladium* zusammen. Das dadurch gebildete Metallgemisch hatte eine graue Farbe. Seine Härte war nahe der des *Schmiedeeisens* gleich. Es gab dem Hammer nach; war aber weniger geschmeidig als jedes der Metalle einzeln genommen, und brach bei wiederholten Schlägen. Sein Bruch war grobkörnig und zeigte Spuren von *Krystallisation*. Sein specifisches Gewicht war gleich 11,079.

t) Das *Rhodium* gab den Versuchen von *Wollaston* zufolge mit dem Golde ein sehr geschmeidiges Metallgemisch, das bei einem hohen Grade von Hitze nicht oxydirt wurde, sondern beim langsamen Erkalten sich mit einem schwarzen *Dryd* belegte.

Wurden vier Theile Gold mit einem Theile Rhodium verbunden, so nahm das Metall vor dem Löthrohre eine rundliche Gestalt an, es schien sich aber mehr im Zustande eines Amalgams, als dem der wirklichen Schmelzung zu befinden.

Sechs Theile Gold und ein Theil Rhodium ließen sich vollkommen schmelzen, erforderten aber einen höheren Grad von Hitze als reines Gold. Durch die Farbe dieses Metallgemisches unterscheidet sich das Rhodium vorzüglich vom Platin; indem jemand, der nicht gelbt ist, die verschiedenen Eigenschaften des Goldes zu würdigen, es leicht für feines Gold halten könnte; während ein Metallgemisch, in welchem das selbe Verhältniß Platin enthalten ist, sich in seiner Farbe wenig von der des Platins unterscheidet.

Wurde das Metallgemisch aus Gold und Rhodium entweder mit Salpetersäure oder salpêtrichter Salzsäure behandelt, so wurde das Rhodium nicht angegriffen.

u) Den Erfahrungen von Tennant zufolge schmolz Osmium, das mit Golde im Kohlentiegel erhitzt wurde, mit diesem zusammen, und gab ein ganz geschmeidiges Metallgemisch. Salpêtrichte Salzsäure löste diese Verbindung auf, und durch Destillation wurde das Osmiumoxyd mit den gewöhnlichen Eigenschaften abgeschieden.

v) Das Gold ließ sich nach Tennant mit dem Iridium vereinigen. Weder durch Kupellation, noch wenn es mit Silber versetzt und die Scheidung durch die Quart vorgenommen wurde, ließ sich das Iridium vom Golde trennen. Das Metallgemisch war geschmeidig, und unterschied sich in der Farbe wenig vom reinen Golde, ungeachtet die Menge des zugesetzten Iridium sehr bedeutend war. Wurde

das Gold aufgelöst, so blieb das Iridium als ein schwarzes Pulver zurück.

13. Das Gewicht eines Massentheilschen Goldes ist nach Berzelius gleich 2436,00.

Man bedient sich des Goldes so wie des Silbers zur Verfertigung von Geräthen, von Zierrathen, Münzen u. s. w. Der Goldpurpur des Cassius ist ein wichtiges Pigment für die Porzellanmalerei, überhaupt für Schmelzfarben. Des Knallgoldes bedient man sich ebenfalls in den Porzellanfabriken, um der Waare einen der Bronze ähnlichen Ueberzug zu ertheilen. Eine Hauptanwendung, die man vom Golde macht, ist die, daß man andere Metalle, so wie Holz, Glas, Porzellan u. s. w. vergoldet.

Die dauerhafteste Metallvergoldung erhält man vermittelst des Goldamalgams, deren bereits Seite 630 Erwähnung geschah. Eine weniger dauerhafte Vergoldung wird bewirkt, wenn man das Metall in eine gemischte Auflösung aus salzsaurem Golde und ägendem Quecksilbersublimat taucht, und nach dem Trocknen einer Rothglühhitze aussetzt. Ein anderes Verfahren ist nachstehendes. Es werden kleine Lappen in eine Auflösung von salzsaurem Golde eingetaucht, nach dem Trocknen zu Zunder gebrannt, und mit diesem vermittelst eines Stückes Kork stark die Oberfläche des polirten Metalles gerieben, und nachmals mit dem Polirstahl polirt.

Eisen oder Stahl vergoldet man so, daß man auf die wohl gereinigte und erwärmte Oberfläche des Metalles Goldblättchen aufträgt, und hierauf die Oberfläche polirt. Dieses wiederholt man mehr oder weniger oft, je nachdem man eine mehr oder weniger dauerhafte Vergoldung erhalten will. Man verdünnt auch wohl die mit sal-

petrichter Salzsäure gemachte Auflösung des Goldes mit Alkohol, und bestreicht damit die gereinigte Oberfläche des Metalles. Dieses letzte Verfahren ist von Herrn Stoddart verbessert worden. Er mischt eine gesättigte Auflösung des Goldes in salpetrichter Salzsäure mit drei Theilen (dem Gewichte nach) Schwefeläther; dieser löst das salzsaure Gold auf, und die Auflösung wird von der unterhalb sich befindenden Säure geschieden. Will man Stahl vorgolden, so taucht man ihn einen Augenblick, nachdem er vorher wohl gereinigt und polirt worden, in die Auflösung des Goldes in Schwefeläther, und so wie er herausgezogen wird, wäscht man ihn sogleich in Wasser dadurch ab, daß man ihn in demselben hin und her bewegt. (Nicholson's Journ. Vol. XI. p. 215.) Alkohol entspricht dieser Absicht eben so gut als Aether und ist ökonomischer. Porzellan wird vergoldet, indem man das Pulver, das bei dem Verdunsten des salzsauren Goldes zur Trockene zurückbleibt, mit Borax und einer Gummi Auflösung anreibt, mit einem Pinsel auf die zu vergoldende Stelle aufträgt, und bei einem erforderlichen Feuersgrade einbrennt.

Eine andere Art der Vergoldung ist die vermittelst Goldblättchen. Es ist eine ziemlich allgemein angenommene Meinung, daß zur Verfertigung des Blattgoldes nur ganz reines Gold genommen werde. Dieses würde jedoch zu weich seyn, um es gleichförmig ausdehnen zu können. Man ertheilt ihm demnach dadurch eine größere Härte, daß man ihm 3 bis 12 Gran Zusatz, Kupfer oder Silber, oder beide zugleich nach der Farbennüance, die es haben soll, auf die Unze giebt. Die Ausdehnung zu so feinen Blättchen bewirkt man dadurch, daß, nachdem es bis auf einen gewissen Grad der Düntheit gebracht worden, es zwischen Stück

thierischer

thierischer Häute auf einem polirten Ambos mit einem polirten Hammer noch mehr ausgedehnt wird. Die Dicke eines Blättchens beträgt ungefähr  $\frac{1}{2000}$  Zoll.

Will man Eisen oder Stahl mit Blattgold vergolden, so trägt man auf die sorgfältig gereinigte und erwärmte Oberfläche des Metalles das Goldblättchen, auf und polirt es nachmals. Dieses wiederholt man mehr oder weniger oft, je nachdem man eine mehr oder weniger dauerhafte Vergoldung erhalten will. Bei der Vergoldung auf Holz wird die Oberfläche desselben mit einem Firniß bestrichen, und vermittelst desselben die Goldblättchen befestigt. Bei Papier ist das Bindemittel eine Zusammensetzung aus Eiweiß, Zuckerandis und etwas Bol. Glas wird vergoldet, indem man die zu vergoldende Stelle mit einer Auflösung von Borax beneßt, sie mit Goldblättchen belegt, und durch Einbrennen befestigt.

Herr Chrestien, Arzt zu Montpeller hat das Goldoxyd so wie die salzsaure Verbindung desselben in Gaben von  $\frac{1}{2}$  Gran mit Erfolg in hartnäckigen syphilitischen Beschwerden angewandt. Fernere Erfahrungen, die mit diesem Heilmittel in Paris gemacht wurden, führten zu dem Resultate, daß es ein sehr wirksames Mittel sey, allein mit großer Vorsicht angewendet werden müsse.

Man sehe bei diesem Abschnitte: Lewis, Philosophical commerce of the arts Vol. I. W. Lewis, Historie des Goldes in dessen Zusammenhange der Künste; aus dem Englischen überf. v. J. H. Ziegler Zürich 1764. B. I. S. 61. Proust, Journal de Physique T. LXII; ferner in Gehlen's Journ. für Chemie u. Physik B. I. S. 477. Oberkampf, Ann. de Chimie, Vol. LXXX. p. 140. Vauquelin a. a. D. Vol. LXXVII. p. 3at u. Schweigi

gers Journ. B. III. S. 323. Berzelius, Annales de  
Chimie Vol. LXXXIII. p. 166 u. Schweigger's Journ.  
B. VII. S. 43.

I.  
Zusatz zu Seite 174.

Die Herren Dübois und Silveira geben folgende  
Vorschrift, um die Zirkonerde rein darzustellen.

Die in ein feines Pulver verwandelten Zirkone werden  
ungefähr eine Stunde lang mit zwei Theilen Kali, das mit  
Alkohol bereitet worden, geglähet. Diese Masse wird nach-  
mals mit destillirtem Wasser verdünnt, auf das Filtrum ge-  
bracht und sorgfältig ausgewaschen. Der Rückstand auf  
dem Filtrum ist eine Zusammensetzung aus Zirkonerde, Kies-  
elerde, Kali und Eisenoxyd. Man löst ihn in Salzsäure  
auf und verdunstet ihn zur Trockene, um die Kieselerde abzu-  
scheiden. Die Verbindung der Zirkonerde und des Eisens-  
oxyds mit Salzsäure wird in Wasser aufgelöst, um die letz-  
ten Antheile Zirkonerde, welche die Kieselerde mit sich ge-  
nommen hat, abzuscheiden. Man behandelt diese mit schwach-  
er Salzsäure, und fügt die Flüssigkeit zu der ersten Auflö-  
sung hinzu.

Nach dem Filtriren fällt man die Zirkonerde und das  
Eisen durch reines Ammonium. Diese Niederschläge, welche  
Hydrate sind, werden wohl ausgewaschen, und mit Klee-  
säure behandelt, indem man die Flüssigkeit kochen läßt, das  
mit die Säure das Eisen vollkommen angreife, welches auf-  
gelöst bleibt; während die Zirkonerde mit Klee säure verbun-



den als völlig unauf löslich zu Boden fällt. Man filtrirt und wäscht diese Auflösung so lange, bis das Wasser, dessen man sich zum Auswaschen bedient hat, mit Reagenzien keine Anzeigen mehr von Eisen giebt. Das klee saure Salz hat, wenn es trocken ist, eine Opalfarbe; nachdem es wohl getrocknet worden, wird es durch Glühen in einem Platintiegel zersezt.

Die durch das angegebene Verfahren erhaltene Zirkonerde ist vollkommen rein, wird aber von Säuren fast gar nicht angegriffen. Man behandelt sie auf's neue mit Kali, und nachdem sie die Einwirkung des Kali erfahren, und ausgewaschen worden, bis alle Spuren von Alkaleität verschwunden sind, so löst man sie in Salzsäure auf; aus dieser Auflösung kann sie leicht durch Ammonium gefällt werden. Das durch das beschriebene Verfahren erhaltene und wohl ausgewaschene Hydrat ist in Säuren sehr auflöslich. (Man sehe: Annales de Chimie et de Physique T. XIV. p. 110.)

2.

## Zusatz zu Seite 132.

Die Herren Pelletier und Caventou haben sich ebenfalls mit Untersuchung der in dem Sabadillsaamen enthaltenen alkalischen Substanz beschäftigt. Außer in dem Sabadillsaamen fanden sie dieselbe in mehreren anderen Pflanzenkörpern, als in der Wurzel der weißen Nießwurz (Veratrum album), so wie in der der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) — Pflanzen, die sämtlich

Es 2

zu einer Familie gehören. Aus diesem Grunde wählen sie zur Bezeichnung dieses Stoffes den Namen *Veratrin*.

Zur Abscheidung desselben bedienten sie sich eines Verfahrens, das wenig abweichend von dem ist, welches Seite 121 ff. beschrieben wurde.

Die Eigenschaften, welche sie an dem *Veratrin* oder *Sabadillin* bemerkten, sind folgende.

Diese Substanz ist weiß und pulverigt. Sie hat keinen Geruch; wird sie aber in Substanz mit den Nasenhäuten in Berührung gebracht, so erregt sie heftiges Niesen, das sogar gefährlich werden kann. Eine äußerst geringe, durch das Gewicht nicht bestimmbare Menge derselben bringt diese Wirkung hervor.

Sie hat einen außerordentlich scharfen Geschmack, jedoch ohne Vermischung von Bitterkeit. In sehr kleinen Gaben erregt sie, die Schleimhäute reizend, heftiges Erbrechen. Dieser Reiz pflanzt sich, wenn die Gabe etwas stark war, bis zu den Eingeweiden fort, und den Erfahrungen zufolge, welche an Thieren gemacht wurden, können wenige Gran den Tod bewirken.

In kaltem Wasser ist sie sehr wenig auflöslich, und in dieser Hinsicht läßt sie sich mit dem *Morphin* und *Strychnin* vergleichen. Kochendes Wasser löst  $\frac{1}{1000}$  seines Gewichtes davon auf, und erhält eine merkliche Schärfe.

In Alkohol ist sie ungemein auflöslich; auch der Aether löst sie mit Leichtigkeit auf, nur in geringerer Menge.

In der Wärme schmilzt sie leicht. Eine Temperatur von  $122^{\circ}$  Fahr. reicht hin, sie flüssig zu machen. In diesem Zustande hat sie das Ansehn des Waxes. Bei dem Erfalten erstarrt sie zu einer bernsteingelben, durchscheinenden Masse. Im freien Feuer destillirt, bläht sie sich auf,

zersezt sich, und es wird Wasser, viel Del u. s. w. erhalten. Es bleibt eine voluminöse Kohle zurück, die bei'm Eindampfen einen kaum merklichen Rückstand gab. In Feuer mit dem zweiten Kupferoryd behandelt, zeigten sich keine Spuren von Stickstoff; sie bestehet demnach aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, wie das Strychnin u. s. w.

Das Veratrin stellt die blaue Farbe des durch eine Säure gerötheten Lackmuspapieres wieder her, und sättigt die Säuren selbst, indem sie sich mit ihnen zu nicht krystallisirbaren Salzen verbindet. Bei'm Verdunsten nahmen diese Salze das Ansehn von Gummi oder von saurem äpfelsaurem Kalk an. Die schwefelsaure Verbindung allein, wenn sie einen Ueberschuß von Säure hat, zeigt Spuren von Krystallisation.

Die Jodine und Chlorine wirken auf das Veratrin auf ähnliche Art, wie auf die anderen bereits bekannten aus den Pflanzen geschiedenen alkalischen Stoffe. Es entstehen wasserstoffjodinsäure und jodinsäure, chlorinsäure und salzsaure Verbindungen, welche sämmtlich unkrystallisirbar sind.

Die Salpetersäure verbindet sich mit dem Veratrin; man muß jedoch die Säure mit Vorsicht anwenden. Ein Ueberschuß, vorzüglich der concentrirten Säure, bewirkt schnell eine Veränderung in den Elementen der vegetabilischen Substanz. Man bemerkt hier keine rothe Farbe, wie bei der Einwirkung dieser Säure auf das Morphin, Brucin, Strychnin. Das Veratrin scheint nicht so wie diese einer Ueberoxydation fähig zu seyn; es wird aber in seinen Elementen verändert, und liefert eine gelbe, detonirende Substanz, die dem Welt herschen Bitter ähnlich ist.

In den Alkalien ist das Veratrin unauflöslich; alle Pflanzensäuren lösen es hingegen auf.

Vergleicht man diese Substanz mit den übrigen bis jetzt bekannten alkalischen Pflanzenstoffen, so findet man, daß sie sich von dem Morphin, Strychnin und Brucin dadurch unterscheidet, daß sie keine krystallisirbaren Salze liefert, neutrale Salze hingegen nur dann, wenn ein sehr großes Uebermaaß von Grundlage zugesetzt wird. Durch diese letzte Eigenschaft scheint sie sich dem Picrotoxin zu nähern, das wie das Veratrin durch Salpetersäure nicht geröthet wird, und dessen Salze stets sauer sind.

Man sehe: Annales de Chimie et de Physique T. XIV. p. 69.

## 3.

## Zusatz zu Seite 184.

Herr Professor Derstedt hat in dem Pfeffer eine neue alkalische Substanz gefunden, der er den Namen Piperin gegeben hat.

Man erhält diesen Stoff, wenn man mittelst Alkohols das Harzige und Oehlige des Pfeffers auszieht. In dieser so gebildeten Auflösung ist auch das Piperin enthalten. Bei der Zusetzung von Salzsäure verbindet sich das Piperin mit dieser Säure. Diese Verbindung ist in Wasser auflöslich. Das Harz wird nun durch Wasser gefällt; der Weingeist von der wässerigen Auflösung abdestillirt, und endlich das Piperin durch Kali geschieden. Man kann auch

Talkerde hiezu benutzen, doch wie es scheint mit geringerem Vortheil.

In Wasser ist das Piperin beinahe unauflöslich. Kalter Alkohol löst es auf, heißer in noch reichlicherer Menge. Die Auflösung schmeckt ausnehmend scharf, bräunt das Kurkumepapier, stellt die Farbe des Lackmus wieder her, bildet mit Säuren Salze, und besitzt also im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, die an den andern neu entdeckten Pflanzenalkalien bemerkt wurden.

Die gesättigte Auflösung des Piperins in Weingeist ist schwach grün, erhält aber durch Zusatz von Salpetersäure eine deutlichere grüne Farbe. Das trockene Piperin wird durch die Salpetersäure eben so verändert. Ist aber die Wirkung der Säure stark, oder wird sie lange fortgesetzt, so geht die Farbe des Piperins in's Gelbe und endlich in's Röthliche über. (Man sehe: Neues Journ. für Chemie u. Physik. B. XXIX. S. 30 ff.)

## 4.

## Zusatz zu Seite 201.

Bei der Untersuchung eines neuen aus Grönland durch Herrn Giesecke mitgebrachten granatartigen Fossils, das von Herrn Professor Stromeyer Eudyalith genannt worden ist, fand Herr Professor Pfaff einen eigenthümlichen Stoff, der auf der einen Seite sich in seinen Eigenschaften dem Santaloyd nähert, auf der anderen das von entfernt.

Die ausgezeichnetste Eigenschaft derselben ist ihre leichte Auflöslichkeit in kohlensaurem Natrum, besonders durch Hülfe der Wärme und die ganz merkwürdige Eigenthümlichkeit derselben, bei'm Erkalten damit eine Gallerte zu geben, sehr ähnlich der Gallerte, welche gewöhnliche Hausenblasenauflösung bei'm Erkalten giebt.

Eine Auflösung des kohlensäuerlichen Kali ist weniger wirksam, jenen Stoff aufzulösen, auch ließ sich jene Gallerte, wenigstens in einem damit angestellten Versuche, nicht darstellen.

Alkali löst die neue Substanz unter Mitwirkung der Wärme bei gehöriger Concentration eben so leicht wie die Kieselerde auf, und die Auflösung bleibt bei gehöriger Verdünnung mit Wasser vollkommen klar. Eine Gallerte ließ sich damit nicht darstellen.

Ammonium scheint keine merkliche Wirkung darauf zu haben.

Säuren lösen so wenig das Hydrat als die getrocknete Substanz auf, auch wenn sie stark damit gekocht wurden. Dieses gilt sowohl von den drei bekannten Mineralsäuren, als auch von der Klee-Weinstein- und Zitronensäure, von denen Wollaston ausdrücklich bemerkt, daß sie das Hydrat des Tantaloxids auflösen.

Wurde die neue Substanz mit fein gepulvertem Flußspath gemengt, und in einem silbernen Gefäße mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so setzte sich, als ein schwarzer angefeuchteter Filz über das Gefäß gehalten wurde, ein weißer Anflug an, der aber wieder verschwand. Wurde Kieselerde statt der neuen Substanz unter übrigen gleich

chen Umständen angewendet, so bildete sich eine deutliche weiße Kruste von basischer kohlensaurer Kieselerde.

Eine Auflösung des neuen Stoffes in kohlensaurem Natrum wurde durch Salzsäure neutralisirt. Wurde der Auflösung Galläpfeltinktur zugesetzt, so erfolgte in geringer Menge ein lockerer Niederschlag von in's Graue fallender Farbe; reichlicher fleckig und grau-grünlich bewirkte ihn Schwefelwasserstoff Ammonium; mit blausaurem Eisenkali veränderte sich die Farbe der Auflösung in Gelblichgrün, doch ohne Niederschlag.

Ein Theil der neuen Substanz wurde in kohlensaurem Natrum aufgelöst, durch Salzsäure niedergeschlagen, auf's Filtrum gebracht, und so lange ausgelaugt, bis das Durchfließende das Lackmuspapier nicht im mindesten afficirte. Das vom Filtrum genommene, wie aufgeweichtes Tragantgummi erscheinende Dryd schlen nur noch das Lackmuspapier etwas zu röthen. Ein Reduktionsversuch im Kohlentiegel wurde ohne allen Erfolg angestellt. Mit Borax schmilzt die neue Substanz zur weißen, klaren Glasperle.

Herr Pfaff schlägt vor, dieser Substanz, welche ihren Eigenschaften nach in der Mitte zwischen der Kieselerde und dem Tantaloryd steht, den Namen Tantaline zu geben. (Man sehe: Journal für Chemie und Physik B. XXVIII. S. 79 ff. B. XXIX. S. 1 ff.)

## 5.

## Zusatz zu Seite 245.

Herr Passaigne bewirkte durch nachstehendes Verfahren eine Verbindung des Chroms mit Schwefel.

Er kochte Chromsäure mit einem Uebermaass von Salzsäure, und verdunstete die Mischung in einer porzellanenen Schale bis zur Trockene. Dieser Rückstand hatte eine röthliche Farbe, wie die Hortensien, und erschien als eine aufgeblähte, sehr leichte Masse. Er wurde gepulvert, mit seinem fünffachen Gewichte Schwefel vermischt, in eine gekrümmte gläserne Röhre geschüttet, und bis zum Weißglühen erhitzt.

Im Anfange dieser Operation entweicht etwas Schwefelwasserstoffgas, hierauf salzsaures Gas; nachmals sublimirte sich der Ueberschuß von Schwefel mit einer kleinen Menge rosafarbenem Chlorinechrom; endlich stiegen weiße, sehr dicke Dämpfe von stechendem, unangenehmen Geruche auf, die Herr Lassaigne als Chlorineschwefel erkannte. Diese zeigten sich während des ganzen Restes der Kalkination.

Im unteren Theile der Röhre befand sich eine schwärzlich graue, sehr leichte Substanz, die bei dem leichtesten Stoß zu Pulver zerfiel, und als wahres Schwefelchrom sich manifestirte.

Dasselbe hat eine schwärzlich graue Farbe, fählt sich fettig an, und läßt auf den Körpern, auf die es gerieben wird, schwarze Spuren, die wie die des Graphits glänzen, zurück.

Erhitzt man es in einem kleinen Matintiegel bis zum Rothglühen, so brennt es wie Phosphor, verbreitet einen starken Geruch nach schweflichter Säure, und veranlaßt die Bildung eines Chromoxyds von dunkelgrüner Farbe.

Die Salpetersäure auferte, selbst durch Wärme unterstüßt, keine sehr merklliche Wirkung auf diese Schwefelver-



bindung; die salpetrichte Salzsäure hingegen verwandelte sie in Schwefelsäure und in grünes Chlorinechrom.

Um das Verhältniß der Bestandtheile dieser Schwefelverbindung zu finden, wurden dieselben durch Salpeter in Schwefelsäure und Salzsäure verwandelt, und die Menge des Schwefels aus der des schwefelsauren Baryts berechnet, das aus der Auflösung des Rückstandes dieser Calcination durch saures salpetersaures Baryt gefällt wurde.

Es ergab sich folgendes Verhältniß der Bestandtheile:

Chrom	90,465	100,00
Schwefel	9,535	10,54
	100,00	

In Folge dieser Versuche fand Herr Lassaigne auch ein Verfahren, schneller und ökonomischer als bisher das Chromoryd von schön grüner Farbe zu bereiten. Man calcinirt in einem irdenen verschlossenen Ziegel ein Gemenge aus gleichen Theilen chromsauren Kali und Schwefel bis zum Rothglühen, und laugt die grünliche Masse, welche dadurch erhalten wird, aus, um das schwefelsaure und schwefelhaltige Kali aufzulösen; so schlägt sich das Chromoryd nieder, und man erhält es nach wiederholtem Auswaschen rein.

Es ist nicht nöthig, krystallisirtes chromsaures Kali zu diesem Versuche anzuwenden. Er gelingt ebenfalls, wenn man die Auflösung des chromsauren Eisens, die vorher mit schwacher Schwefelsäure behandelt wurde, um die Alaunerde und Kieselerde abzuscheiden, die öfters Begleiterinnen dieses Erzes sind, bis zur Trockene verdunstet, mit Salpeter behandelt, und das erhaltene Produkt mit Schwefel glühet. (Man sehe: Annales de Chimie et de Physique T. XIV. p. 299 etc.)

6.

## Zusatz zu Seite 492.

Herr Donovan hat sich sowohl mit Darstellung der Quecksilberoxyde als mit Bestimmung des Verhältnisses ihrer Bestandtheile beschäftigt.

Er fand, daß nach Boerhave's Verfahren durch anhaltendes Schütteln bereitetes Quecksilberoxyd stets einen bedeutenden Antheil fein zertheiltes Quecksilber im metallischen Zustande enthält; auch bewirkt, wenn das Quecksilber rein ist, das Schütteln nur die Oxydation einer sehr geringen Menge Metall. Eben so wenig dient das Reiben des Quecksilbers mit Syrup zur Vereitung des schwarzen Quecksilberoxyds.

Zur Darstellung desselben bediente sich Herr Donovan folgendes Verfahrens. Er zerrieb etwa sechs Gran Calomel mit etwas Wasser, und schüttete während des Reibens eine beträchtliche Menge einer Kalkauflösung auf einmal zu. Dieß wurde mit neuen Mengen Calomel so oft wiederholt, bis eine hinreichende Menge Oxyd erhalten worden.

Dieses Pulver zeigte keine Spur von rothem Oxyd, aber etwas metallisches Quecksilber. Letzteres wurde, nachdem das Pulver im Schatten gut getrocknet worden, durch Reiben ausgedrückt.

Um das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Oxyd zu finden, wurden fünfzig Gran in einer 10 Zoll langen und  $\frac{1}{4}$  Zoll weiten Glasröhre bis zum Rothglühen der Röhre erhitzt. Ein Theil Quecksilber wurde sublimirt, und der Sauerstoff desselben verband sich mit dem anderen Theile und verwandelte diesen in rothes Oxyd. Der Antheil des Quecksilbers, welcher sich sublimirt hatte, wurde mit einem

Eisendraht auf den Boden der Röhre zurückgeschoben, und vermittelt einer sehr engen Glasröhre Wasserstoffgas auf das Dryd geleitet, das von neuem erhitzt wurde. Es wurde mehrere Male wiederholt, bis alles Dryd reducirt worden.

Aus diesem Versuche ergab sich folgendes Verhältniß der Bestandtheile:

Quecksilber	96,04	100,00
Sauerstoff	3,96	4,12
	<hr/>	
	100,00	

Um das Verhältniß der Bestandtheile in dem rothen Dryd zu finden, wurde das durch bloßes Erhitzen des Quecksilbers dargestellte Dryd in einer Röhre bis zur völligen Zerfetzung geglühert. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

Quecksilber	92,75	100,00
Sauerstoff	7,25	7,82
	<hr/>	
	100,00	

Einige andere Bemerkungen des Herrn Donovan über das Quecksilber sind folgende:

a) Wird schwarzes Quecksilberoxyd der Hitze ausgesetzt, so wird es bekanntlich gelb. Dieses rührt jedoch keinesweges von Absorption des Sauerstoffes aus der Atmosphäre, sondern davon her, daß ein Theil des Oxyds reducirt, und das metallische Quecksilber verflüchtigt wird, oder auch zurückbleibt, wenn die Hitze gering ist, während der Sauerstoff desselben sich mit dem übrigen Oxyd verbindet, und dessen Oxydation erhöht. Die Analyse gab in diesem Oxyd dasselbe Verhältniß der Bestandtheile wie in dem rothen; die Verschiedenheit der Farbe scheint demnach durch einen verschiedenen Aggregatzustand hervorgebracht zu werden.

b) Beträgt die Hitze gegen 212° Fahr., so tritt die

erwähnte Farbenveränderung langsamer ein. Wird aber das schwarze Dryd mit siedendem Wasser behandelt, so verändert sich die Farbe schneller. Die schwarze Farbe geht in Olivengrün über, und man erhält ein Gemisch von schwarzem und rothem Dryd mit metallischem Quecksilber.

c) Wird rothes Dryd nahe bis zum Rothglühen erhitzt, so nimmt es eine schwarze Farbe an, doch wird sein Drydationszustand, den Erfahrungen von Donovan zufolge, nicht verändert.

d) Setzt man rothes Dryd unter Wasser dem Lichte aus, so erscheinen Bläschen von Sauerstoffgas, und in dem zurückbleibenden Pulver findet sich schwarzes Dryd. Wird das rothe Dryd getrocknet und lävigirt an's Licht gestellt, so überzieht es sich in kurzer Zeit mit schwarzem Dryd.

e) Von anderen Metallen zeichnet sich das Quecksilber auch dadurch aus, daß sein höherer Drydationsgrad beständiger ist als der niedere. Denn das durch Glühen schwarz gewordene rothe Dryd wird in Wasser oder Quecksilber getaucht (um den Sauerstoff der Luft abzuhalten) bei neuer Erwärmung lebhafter roth als vorher. Das rothe Dryd erfordert zur Zersetzung eine stärkere Hitze, als das schwarze. Wird das schwarze Dryd mäßig erhitzt, so reducirt sich ein Theil desselben, und ein anderer Theil verwandelt sich in rothes Dryd, das in stärkerer Hitze unverändert bleibt.

Bei Untersuchung der Quecksilberfalbe ergab sich, daß sich der größte Theil des Quecksilbers im metallischen Zustande in derselben befand. Dieses gab ein Mittel an die Hand, dieses Präparat dadurch zum Gebrauch bequemer und von gleicher Wirksamkeit darzustellen, daß jede Unze von allem Salz freies Schmalz, mit 21 Gran schwarzem Quecksilberoxyd verbunden wurde. Das Queck-

Silberoxyd wird zuerst in der Kälte mit etwas Fett zusammen gerieben, dann wenigstens eine Stunde lang mit der erforderlichen Menge Fett einer Temperatur zwischen  $300^{\circ}$  und  $320^{\circ}$  Fahr. unter beständigem Umrühren ausgekocht, und hierauf die Salbe bis zur Erkaltung umgerührt.

Man sehe: Thomson's Annals of Philosophy Vol. XIV. übersetzt im Neuen Journ. für Chemie und Physik B. XXVIII S. 259.

Ende des zweiten Bandes.