

## Verbindungen der Metalle mit andern Elementen.

---

Da wir die Metalle, wegen des viel geringeren Interesses, das sie in Vergleichung mit den nicht-metallischen Elementen darbieten, nicht im Einzelnen betrachten, so wird es um so nothwendiger seyn, das Allgemeinere, was sich von denselben sagen lässt, ausführlicher anzugeben. — Um eine zusammenhängende Uebersicht über die chemischen Verhältnisse der Metalle geben zu können, muss Manches wiederholt oder wenigstens noch einmal kurz angedeutet werden, was bereits vorgekommen ist; dadurch wird ein gar zu häufiges, den Leser unangenehm störendes Verweisen auf das früher Gesagte vermieden.

So scharf auf den ersten Blick die metallischen Elemente durch ihre Undurchsichtigkeit, ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität, durch die vorzugsweise basische Natur ihrer Verbindungen mit Sauerstoff, von den nicht-metallischen Elementen geschieden zu seyn scheinen, so finden doch bei näherer Betrachtung in den meisten dieser Beziehungen, Annäherungen zwischen diesen beiden Gruppen von Körpern an einander statt, die oft so bedeutend sind, dass man sich veranlasst finden kann, einzelne Körper aus der einen Gruppe in die andere zu versetzen, je nachdem man auf diesen oder jenen Charakter ein grösseres Gewicht legt.

1) Die *Undurchsichtigkeit* und der davon abhängende eigenthümliche *Glanz*, den man den *metallischen* nennt, ist ein die Metalle besonders charakterisirendes Merkmal, und doch kommt auch dieses den Metallen nicht ohne alle Einschränkung zu. — So ist das auf eine gewisse Weise dargestellte Uranmetall an den Kanten seiner Krystalle ein wenig durchscheinend; ein höchst feines Goldblättchen erscheint beim  
Durch-

Durchsehen ganz grün, wenn es gegen das Licht gehalten wird, lässt also die grünen Lichtstrahlen durch.

2) Die Eigenschaft, den *Wärmestoff* und die *Elektricität* besser, als alle andere Körper, zu leiten, ist für die Metalle das am meisten bezeichnende physische Merkmal. Unter den nicht-metallischen Körpern leitet z. B. die gemeine Kohle (nicht der Diamant) die Elektricität, sie ist dagegen ein sehr schlechter Wärmeleiter, und auch dem Durchgang der Elektricität leistet sie einen mehrere tausendmale grösseren Widerstand, als die schlechtesten Elektricitäts-Leiter unter den Metallen, wie Eisen, Platin. — Die Leitungsfähigkeit für Wärme sowohl als für Elektricität ist bei verschiedenen Metallen eine verschieden grosse.

Ausser diesen, die Metalle am meisten charakterisirenden physischen Eigenschaften, nemlich der Undurchsichtigkeit und Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität, durch welche Eigenschaften die Scheidung der Metalle als einer besonderen, von den nicht-metallischen Elementen verschiedenen Abtheilung vorzugsweise begründet wird, haben wir noch andere physische Verhältnisse der Metalle zu betrachten, welche, theils weil sie auch bei einigen nicht-metallischen Körpern sich finden, theils weil sie bei den Metallen nicht allgemein angetroffen werden, als minder wesentliche zu betrachten sind. Sie sind folgende:

a) *Farbe*. Die meisten Metalle sind mehr oder weniger weiss oder grau; wenige zeigen eine andere Farbe, so das Gold eine gelbe, das Kupfer und Titan eine rothe. Aber auch die weissen und grauen lassen sich, durch die besondere Nuance von Farbe, grösstentheils von einander unterscheiden.

b) *Schmelzbarkeit*. Alle Metalle können geschmolzen werden, und behalten ihre Undurchsichtigkeit in dem geschmolzenen Zustand bei, aber die Temperatur, bei welcher sie schmelzen, ist bei ihnen oft ausserordentlich verschieden.

So schmilzt Quecksilber schon bei  $-39^{\circ}$ , während z. B. Platin, Rhodium zum Schmelzen die stärkste Hitze erfordern, welche man durch Brennspiegel oder durch die mit Sauerstoffgas angeblasene Weingeist- oder Wasserstoffgas-Flamme, oder durch das Knallgasgebläse hervorbringt. — Beim Erkalten nehmen die geschmolzenen Metalle eine regelmässige Krystallform an, und man erhält sie in diesem Zustand, wenn man die erkaltete Rinde durchstösst, und das noch flüssige Innere auslaufen lässt. Diese krystallinische Textur kommt auch zum Vorschein, wenn man die zuerst erstarrte Oberfläche eines nach dem Schmelzen fest gewordenen, aber nicht gehämmerten Metalls, mittelst einer schwachen Säure auflöst, welche die nicht krystallinische Masse vorzugsweise vor der krystallisirten angreift; auf diese Weise wird das *moiré metallique* auf verzinnem Eisenblech hervorgebracht. Diese regelmässige Form zeigt sich auch sehr deutlich, wenn man verdünnte Metallaufösungen durch eine schwache voltasche Säule zersetzt, wobei sich das Metall an dem negativen Leiter in glänzenden Krystallen absetzt. Die Krystallformen der Metalle gehören in der Regel dem regulären (tessularischen) System an, es sind Würfel, reguläre Oktaëder u. s. f.; einige machen jedoch hievon eine Ausnahme, wie z. B. Antimon, Arsenik, also gerade solche, die in hohem Grade elektronegatif sind. Bei einer höheren Temperatur, als die ist, welche zum Schmelzen erfordert wird, verflüchtigen sich einige Metalle, andere verflüchtigen sich entweder nicht, oder nur bei einer ausserordentlich hohen Temperatur. — So verflüchtigen sich z. B. Kalium, Arsenik, Cadmium, Zink, Quecksilber, bei einer nicht sehr hohen Temperatur, während Silber erst bei einer durch Brennspiegel oder Sauerstoffgas hervorgebrachten Hitze kocht und in weissen Dämpfen sich erhebt, und Gold selbst bei dieser Hitze kaum ein wenig flüchtig ist.

c) *Schwere*. Man sah ehemals die Schwere als ein sehr charakteristisches Merkmal der Metalle an, und glaubte, dass sich dieselben durch ein beträchtlich grösseres specif.

Gewicht vor allen nicht-metallischen Elementen und deren Verbindungen auszeichnen; durch die Entdeckung des Kaliums und Natriums, welche beide Metalle leichter als Wasser sind, wurde man aber genöthigt, diese Meinung aufzugeben. Hinsichtlich der specif. Schwere finden bei den Metallen sehr grosse Verschiedenheiten statt; Kalium ist leichter als Wasser: Platin, der schwerste Körper, den man kennt, über 21 mal schwerer als Wasser. Uebrigens sind bei weitem die meisten Metalle schwerer, als die nicht-metallischen Elemente. (Vergl. S. 35.)

d) *Dehnbarkeit* und *Hämmerbarkeit*. Diese beiden Worte werden häufig in gleicher Bedeutung gebraucht. Mit den Worten *Dehnbarkeit*, *Streckbarkeit* bezeichnet man jedoch häufiger die Eigenschaft gewisser Metalle, sich zu Draht ziehen zu lassen; mit den Worten: *Hämmerbarkeit*, *Geschmeidigkeit*, die Eigenschaft derselben, durch den Schlag des Hammers oder den Druck des Walzwerks sich in dünne Blätter schlagen zu lassen. Obgleich Dehnbarkeit immer mit Hämmerbarkeit verbunden ist, so sollten doch beide unterschieden werden; denn die Metalle, welche am besten zu Draht sich ziehen lassen, sind nicht immer auch diejenigen, welche sich am besten auswalzen lassen; so lässt sich das Eisen zu sehr feinem Draht ausziehen, aber nicht in sehr dünne Blätter schlagen. Wird ein geschmeidiges Metall längere Zeit fortgehämmert, so bekommt es Risse und würde zuletzt ganz zerreißen; man muss es, um dieses zu vermeiden, zwischen hinein glühen und langsam erkalten lassen. Dieselbe Vorsicht muss bei einem Metall gebraucht werden, welches zu Draht gezogen wird. Während des Hämmerns entwickelt sich Wärme und das specif. Gewicht des Metalls wird vermehrt. Mehrere Metalle zerspringen unter dem Hammer und lassen sich pulvern; das Zink zerspringt bei heftigen Hammerschlägen, lässt sich aber durch behutsamen Druck, wobei es sein krystallinisches Gefüge verliert,

völlig ductil machen; die grösste Geschmeidigkeit zeigt es bei 100 bis 150°, ist dagegen bei 205° so spröde, dass man es zu Pulver stossen kann. — Man hat früher unpassenderweise die geschmeidigen Metalle *ganze*, die spröden, unter dem Hammer zerspringenden, *halbe* Metalle genannt.

e) *Zähigkeit*. Mit diesem Wort bezeichnet man die Eigenschaft, welche den strekbaren Metallen zukommt, im Zustand von Draht ein gewisses Gewicht zu tragen, ohne zu reissen. Die Möglichkeit, ein Metall zu hämmern oder zu Draht ziehen zu können, beruht zwar auf dieser Zähigkeit, aber die strekbarsten und hämmerbarsten Metalle sind desswegen nicht auch die zähesten; so ist z. B. Gold strekbarer als Eisen, aber weit weniger zähe. In Absicht auf Zähigkeit ergibt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platin, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei.

f) *Härte*. In dieser Beziehung finden sehr grosse Verschiedenheiten bei den Metallen, ja selbst bei einem und demselben Metall oder Metalllegirung unter verschiedenen Umständen statt. Die meisten Metalle sind bis auf einen gewissen Grad weich, und diese Eigenschaft macht es in Verbindung mit ihrer Zähigkeit möglich, sie zu Draht ziehen zu können. Alle bedeutend harte Metalle springen unter dem Hammer. — Wird Stahl (eine Verbindung von Eisen mit sehr wenig Kohle) glühend gemacht und dann *langsam* abgekühlt, so ist er weich und wenig härter als reines Eisen; wird er aber *rasch*, z. B. durch Eintauchen in Wasser, abgekühlt, so wird er bei weitem härter, elastischer und spröder als Eisen. Das umgekehrte Verhalten findet bei einer Legirung von Kupfer und Zinn statt; diese wird weich, wenn sie in glühendem Zustande durch Wasser abgekühlt wird, dagegen sehr hart, wenn sie nach dem Glühen langsam abgekühlt wird. — Blei ist so weich, dass es mit dem Nagel abgekratzt werden kann; Kalium ist bei 0° hart und brüchig, bei +19° weich, wie Wachs.

g) *Elasticität* und *Klang*. Diese Eigenschaften hängen von der Härte ab, denn nur harte Metalle sind in bedeutendem Grade elastisch und klingend. — Der Stahl wird erst elastisch

und klingend, wenn er glühend gemacht und *rasch* abgekühlt wird; das Glockenmetall, (Verbindung von Kupfer und Zinn) wenn es nach dem Glühen langsam abgekühlt wird. — Uebrigens besitzen doch die meisten Metalle diese beiden Eigenschaften in einem höheren Grade als andere feste Körper.

Die bisher betrachteten Eigenschaften der Metalle bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen der *physischen*, insofern sie sich auf keine Verbindungen der Metalle, wenigstens auf keine Verbindungen mit ponderabelen Körpern, beziehen.

Was nun die allgemeinen *chemischen* Eigenschaften der Metalle betrifft, so haben wir zu betrachten 1) das Verhalten der Metalle zu den bisher betrachteten nicht-metallischen Elementen, 2) das Verhalten derselben zu einander selbst.

#### A) *Verhalten der Metalle zu den nicht-metallischen Elementen.*

##### 1) *Metalle und Sauerstoff.*

Ich habe schon oben (S. 34. 35.) angeführt, dass die Metalle in Beziehung auf ihr Verhalten zum Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft in drei Abtheilungen gebracht werden können, und die Metalle namentlich bezeichnet, welche in einer jeden dieser Abtheilungen stehen. Die *erste Abtheilung* begreift diejenigen Metalle, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur verbinden, und deren Oxyde durch blosse Einwirkung der Wärme nicht in Metall und Sauerstoffgas sich zersetzen. Die *zweite Abtheilung* begreift die Metalle, welche bei einer gewissen, bestimmten Temperatur sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, deren Oxyde aber durch Einwirkung einer höheren Temperatur in Metall und Sauerstoffgas zersetzt werden. Die *dritte Abtheilung* umfasst diejenigen Metalle, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei keiner Temperatur verbinden.

Ueber die erste Abtheilung ist noch folgendes zu bemerken. Einige Metalle dieser Abtheilung verbinden sich mit dem Sauerstoff des *trockenen* Sauerstoffgases bei der gewöhnlichen Temperatur, wie namentlich das Kalium und vielleicht auch das Mangan. Bei den meisten aber wird hierzu, wenigstens unter den gewöhnlichen Umständen, eine höhere Temperatur erfordert. Nur unter ganz besonderen Umständen verbrennen einige Metalle bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft und verbinden sich mit dem Sauerstoff, die sonst keine Veränderung erleiden. — Wenn namentlich die Oxyde des Eisens, Kobalts, Nickels, durch Wasserstoffgas bei einer Temperatur reducirt werden, welche noch nicht bis zum Glühen reicht, so wird das reducirte Metall pyrophorisch und entzündet sich an der Luft von selbst; wird aber bei der Reduction die Temperatur bis zum Glühen erhöht, so geht diese leichte Entzündlichkeit verloren. Bei einer, durch wenig erhöhte Temperatur bewirkten, Reduction werden die Theilchen des Metalls in eine so grosse Entfernung von einander gebracht, dass das so gebildete Metallskelet, nach Art der porösen Körper, eine bedeutende Menge von Luft verschluckt und verdichtet, wobei so viel Wärme frei wird, dass das Metall, welches sich in einem Zustand höchster mechanischer Vertheilung befindet, sich entzündet. Zwar könnte das während des Abkühlens in den Poren des Metallskelets verdichtete Wasserstoffgas einen Antheil an dieser Erscheinung haben: dass jedoch dieses nicht die einzige Ursache seyn könne, ergibt sich daraus, dass das reducirte Metall, wenn es in Wasser geworfen, dann herausgenommen und getrocknet wird, sich entzündet, so wie das Wasser hinreichend verdampft ist.

Einige Metalle, welche durch den Sauerstoff der Luft entweder gar nicht, oder nur bis auf einen gewissen Grad oxydirt werden, verbinden sich mit demselben, oder werden auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht, wenn sie an der Luft in Berührung mit solchen Körpern geglüht werden, zu welchen ihre Oxyde Verwandtschaft haben. — So oxydirt sich das Iridium, an der Luft geglüht, nicht; wird es aber in Berüh-

zung mit Kali beim Zutritt der Luft geglüht, so bildet sich Iridiumoxydkali; so bildet sich beim Glühen von Chromoxyd mit Kali beim Zutritt der Luft, chromsaurer Kali; beim Glühen von Manganoxyd mit Kali, unter gleichen Umständen, mangansaurer Kali.

Mit Rücksicht auf die besondern Eigenschaften der salzfähigen Basen, welche die Metalle der ersten Abtheilung durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff bilden, kann man dieselben, wie oben ausführlich angegeben wurde, in drei Unterabtheilungen zerfallen. a) Metalle, die mit Sauerstoff Alkalien, b) Metalle, die mit Sauerstoff Erden bilden: *leichte Metalle*. c) Metalle, die mit Sauerstoff eigentliche Metalloxyde bilden: *schwere Metalle*.

Die Metalle lassen sich jedoch nicht bloß auf die Weise oxydiren, dass man sie veranlasst, sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft zu verbinden; sie entziehen den Sauerstoff auch mehreren Sauerstoffverbindungen, und werden auf diese Weise oxydirt; die Metalle der dritten Abtheilung können sogar nur durch den Sauerstoff solcher Sauerstoffverbindungen oxydirt werden. — Wir wollen die wichtigsten derselben näher betrachten.

a) *Das Wasser*. Nur solche Metalle, welche durch den Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft oxydirt werden können, können auch durch das Wasser oxydirt werden; aber bei weitem nicht alle. Sämmtliche Metalle der zweiten und dritten Abtheilung lassen sich durch den Sauerstoff des Wassers nicht oxydiren; unter den Metallen der ersten Abtheilung werden diejenigen, welche mit Sauerstoff verbunden die Alkalien bilden, (1ste Unterabtheilung) durch das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt; die Metalle, welche mit dem Sauerstoff die Erden bilden, (2te Unterabtheilung) werden durch das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur nicht oxydirt, wahrscheinlich aber bei hö-



herer Temperatur. Die übrigen Metalle der ersten Abtheilung, die schweren Metalle dieser Abtheilung, (dritte Unterabtheilung) werden durch das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur nicht oxydirt, und nur einige zersetzen dasselbe in der Rothglühhitze, wenn man Wasserdämpfe durch das glühende Metall leitet; diese sind: Mangan, Zink, Eisen, Zinn, Antimon, und vielleicht Cadmium. Mit Beihülfe einer Säure zersetzen jedoch diese Metalle das Wasser schon bei der gewöhnlichen, oder bei wenig erhöhter Temperatur. — So wird z. B. Eisen von verdünnter Schwefelsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst und schwefelsaures Eisenoxydul gebildet; die Säure selbst erleidet dabei keine Zersetzung. — Die Verwandtschaft der Säure zu dem Metalloxyd scheint in diesen Fällen die Zersetzung des Wassers zu begünstigen. Durch die vereinte Wirkung der Luft und des Wassers, oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch feuchte Luft oder feuchtes Sauerstoffgas, werden nicht nur mehrere der so oben angeführten Metalle, namentlich das Eisen, Mangan, Zink, sondern selbst solche Metalle bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt, welche, wie das Blei, Kupfer, bei einer höhern das Wasser nicht zu zersetzen vermögen. — Die Neigung mancher Metalloxyde, sich mit Wasser zu Hydraten zu verbinden, so wie die Verdichtung, welche das Sauerstoffgas bei seiner Absorption durch Wasser erleidet, in welchem Zustand dasselbe geneigter seyn dürfte, sich mit dem Metall zu verbinden, möchte die Oxydation der Metalle in diesem Fall begünstigen.

b) *Die Säuren.* Wir hätten zunächst blos die Sauerstoffsäuren zu betrachten, insofern nur diese Sauerstoff an die Metalle abgeben können; mittelbar können jedoch auch die Wasserstoffsäuren zur Oxydation der Metalle beitragen, und in dieser Beziehung kommen auch die Wasserstoffsäuren in Betracht.

## α) Sauerstoffsäuren.

Die Sauerstoffsäuren oxydiren die Metalle um so leichter, je geringer die Verwandtschaft des Radicals der Säure zu dem Sauerstoff, oder zu einem Theil des Sauerstoffs ist. Diejenigen Säuren, welche bei erhöhter Temperatur die ganze Menge oder einen Theil ihres Sauerstoffs fahren lassen, wie die Salpetersäure, die Schwefelsäure, werden daher zur Oxydation der Metalle vorzugsweise geeignet seyn; die theilweise desoxydirte Säure entweicht gasförmig, während das gebildete Metalloxyd mit einem Theil nicht zersetzter Säure zu einem Metallsalz sich verbindet. Diejenigen Säuren dagegen, welche durch höhere Temperatur nicht zersetzt werden, wie Borsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, und welche schon durch diesen Umstand zu erkennen geben, dass die Verwandtschaft ihres Radicals zu der ganzen Menge des Sauerstoffs, welche sie enthalten, eine sehr grosse ist, sind nur im Stande, die sehr leicht oxydirbaren Metalle, namentlich das Kalium und Natrium zu oxydiren, wobei ein Theil des Radicals entweder in Freiheit gesetzt wird, oder mit dem überschüssigen Metall sich verbindet, und das gebildete Metalloxyd mit einem Theil unzersetzter Säure in Verbindung tritt. — So bildet sich bei der Einwirkung des Kaliums auf Borsäure: Bor und borsaures Kali; auf Phosphorsäure: Phosphorkalium und phosphorsaures Kali; auf Kohlensäure: Kohle und Kali, oder, bei überschüssiger Kohlensäure, Kohle und kohlensaures Kali. — Die zusammengesetzten, organischen Säuren bewirken im Allgemeinen die Oxydation der Metalle nie durch ihren eigenen Sauerstoff, sondern blos, insofern sie die Zersetzung des Wassers veranlassen.

Unter den Sauerstoffsäuren werden die Salpetersäure und Schwefelsäure beinahe ausschliessend zur Oxydation der Metalle angewendet. Die *Salpetersäure* oxydirt und löst bei weitem die meisten Metalle auf; nur das Chrom, Wolfram, Tantal, Titan, Cerium, Rhodium, Iridium, Gold, Platin werden von dieser

Säure entweder gar nicht, oder nur äusserst wenig angegriffen; alle übrige Metalle werden durch dieselbe oxydirt, es bildet sich in der Regel ein salpetersaures Metallsalz, oder das Metall wird in seltenen Fällen (Zinn und Antimon) in ein in der Säure unlösliches Oxyd verwandelt, wenn die Salpetersäure in concentrirtem Zustand, oder bei Anwendung einer höheren Temperatur, einwirkte. Durch die Zersetzung der Salpetersäure bildet sich entweder Stickgas oder Stickoxydul- oder Stickoxyd-Gas, und sehr häufig auch, vermöge einer gleichzeitig erfolgenden Zersetzung des Wassers, salpetersaures Ammoniak.

Alle Metalle, welche durch die Salpetersäure nicht oxydirt werden, werden auch von der *Schwefelsäure* nicht angegriffen, und ausser diesen wird noch das Palladium und Uran, welche Metalle durch Salpetersäure oxydirbar sind, von der Schwefelsäure nicht oxydirt; alle übrige Metalle lassen sich durch die Schwefelsäure oxydiren. Die sehr leicht oxydirbaren Metalle, Kalium und Natrium, werden durch das in der concentrirten Schwefelsäure enthaltene Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur augenblicklich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von schwefelsaurem Metalloxyd oxydirt; auf andere Metalle, die weniger leicht als diese, aber doch auch leicht oxydirbar sind, wie Zink, Eisen u. s. f., wirkt die *concentrirte* Schwefelsäure (verdünnte löst sie bekanntlich unter Wasserstoffgas-Entwicklung sehr leicht auf) bei der gewöhnlichen Temperatur sehr langsam ein, indem auch hier das Metall nicht durch den Sauerstoff der Säure, sondern durch den Sauerstoff des in der Säure enthaltenen Wassers oxydirt, mithin Wasserstoffgas entwickelt wird; bei höherer Temperatur erst, z. B. bei  $+200^{\circ}$ , wird die Säure selbst zersetzt, es entwickelt sich schwefligsaures Gas und ein schwefelsaures Metallsalz wird gebildet; dann scheint fast gar kein Wasser mehr zersetzt zu werden, denn nur im Anfang entwickelt sich Was-

serstoffgas, später bloß schwefligsaures Gas. Alle Metalle, welche das Wasser nicht zersetzen, wie z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber, werden durch die Schwefelsäure bloß bei erhöhter Temperatur, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, oxydirt.

*β) Wasserstoffsäuren.*

Die Wasserstoffsäuren, welche, insofern sie keinen Sauerstoff enthalten, die Metalle nicht oxydiren können, scheinen im Allgemeinen die Oxydation einiger derselben dadurch zu befördern, dass sie die Zersetzung des Wassers begünstigen. Die Salzsäure namentlich löst nur diejenigen Metalle, unter Wasserstoffgasentwicklung, auf, welche das Wasser zersetzen; die Annahme scheint daher mehr für sich zu haben, dass in diesen Fällen das Wasser, und nicht die Säure zersetzt werde, d. h. dass das entwickelte Wasserstoffgas von dem Wasser, und nicht von der Salzsäure herstamme, und dass ein salzsaures Metalloxyd, nicht ein Chlormetall entstehe: denn im andern Fall sollte man erwarten dürfen, dass auch solche Metalle, welche, wie das Kupfer, Wismuth u. s. f. das Wasser nicht zersetzen, von der Salzsäure aufgelöst werden, was nicht der Fall ist. — Die Flusssäure dagegen löst auch solche Metalle, die das Wasser nicht zersetzen, wie Tantal, unter Wasserstoffgasentwicklung auf, und auch das Silicium, welches durch Wasser nicht oxydirt werden kann, löst sich in der Flusssäure unter Wasserstoffgasentwicklung auf; die Auflöslichkeit dieser Körper in Flusssäure scheint daher von ihrer Neigung, sich mit dem Radical dieser Säure zu verbinden, abzuhängen; und wenn gleich auf diese Weise eine Oxydation der Metalle nicht unmittelbar bewirkt wird, so wird sie doch mittelbar möglich gemacht, insofern ein solches Fluormetall entweder durch Zersetzung des Wassers in ein fluorwasserstoffsaures Metalloxyd verwandelt wird, oder doch das in demselben enthaltene Me-

tall durch Zusatz eines andern oxydirten Körpers, dessen Radical sich mit dem Fluor verbindet, oxydirt werden kann. Ausserdem löst die Fluorwasserstoffsäure, wenn sie mit Salpetersäure gemischt wird, unter Entwicklung von Salpetergas, Körper auf, die weder die Salpetersäure noch die Flusssäure für sich auflösen, wie namentlich geglühtes Silicium, metallisches Titan. Es scheint, dass hiebei der Wasserstoff der Flusssäure mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser, und das Fluor mit dem Metall zu Fluormetall sich verbindet.

c) *Metalloxyde.* Die Metalle lassen sich auch durch die Oxyde anderer Metalle oxydiren, theils indem sie mit denselben erhitzt werden, theils indem sie in eine Flüssigkeit gebracht werden, welche dieses Metalloxyd aufgelöst enthält; in dem ersten Fall hängt der Erfolg bisweilen von der Temperatur ab. — So wird Kalium fast durch alle Metalloxyde, mit welchen es erhitzt wird, oxydirt und in Kali verwandelt; aber das Eisenoxydul verwandelt zwar das Kalium bei wenig erhöhter Temperatur in Kali, während umgekehrt das Eisen bei der Schmelzhitze des Gusseisens durch das Kali in Eisenoxydul verwandelt wird, wobei die Verflüchtbarkeit des Kaliums die Zersetzung des Kalis mit zu bedingen scheint. — Wenn man in die Auflösung eines Metalloxydes in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit ein anderes Metall legt, welches zu dem Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat, als das aufgelöste, und dessen Oxyd zugleich auflöslich ist in der Säure oder dem Alkali, welche das erstere aufgelöst halten, so verbindet sich das hineingelegte Metall mit dem Sauerstoff des aufgelösten, welches nun metallisch ausgeschieden wird. — So bildet sich, wenn man in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd metallisches Eisen oder Zink bringt, schwefelsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd, und das Kupfer wird metallisch ausgeschieden; so wird ferner Zink durch den Sauerstoff des in Kali aufgelösten Bleioxyds oxydirt, und das Blei metallisch ausgeschieden, während das gebildete Zink-

oxyd in der Kalilauge sich auflöst; Eisen dagegen lässt sich, seiner grösseren Verwandtschaft zum Sauerstoff ungeachtet, durch den Sauerstoff des Bleioxyds auf diese Weise nicht oxydiren, weil das Eisenoxydul in Kalilauge nicht auflöslich ist.

d) *Salze*. Nur solche Salze, welche Sauerstoffsäuren enthalten, in denen der Sauerstoff lose gebunden ist, und welche die Säure in höherer Temperatur nicht unzersetzt zurückzuhalten vermögen, wie namentlich die salpetersauren und chlor-sauren Salze, oxydiren die Metalle, mit welchen sie erhitzt werden; bei den salpetersauren Salzen wird diese Oxydation noch überdiess durch die Verwandtschaft der Basis zu dem gebildeten Metalloxyd häufig begünstigt. — Rhodium und Iridium, welche sich auf nassem Wege nicht oxydiren lassen, werden durch Erhitzen mit salpetersaurem Kali oxydirt, dergleichen Chrom, Tantal, Titan, welche durch Kochen mit Salpetersäure nicht oxydirt werden. Arsenik, Antimon u. s. f. verpuffen, mit chloresaurem Kali gemengt, sowohl durch Erhitzung, als oft auch durch den Stoss. — Durch schwefelsaure Salze können die Metalle nur dann in höherer Temperatur oxydirt werden, wenn das Salz, für sich erhitzt, die Säure fahren lässt. — So wirken die neutralen schwefelsauren Alkalien, die in höherer Temperatur die Säure nicht fahren lassen, in der Glühhitze nicht oxydierend auf Metalle ein, wohl aber die schwefelsauren Erden und die meisten schwefelsauren schweren Metalloxyde, weil sie durch höhere Temperatur in Säure und Metalloxyd zer- setzt werden.

e) Mittelbar endlich lassen sich bei weitem die meisten Metalle auf die Weise oxydiren, dass man sie mit *Chlor* (oder auch mit Brom oder Jod verbindet; es entstehen Chlormetalle, die in der Regel im Wasser auflöslich sind. Nimmt man an, dass diese Chlormetalle als *salzsaure Metalloxyde* im Wasser sich auflösen, so würden in diesem Falle die Metalle durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt; nimmt man dagegen an, dass die Chlormetalle *als solche* im Wasser sich lösen, so würde die Oxydation der Metalle erst durch

Zusatz einer andern Salzbasis, z. B. des Kalis, hervorgebracht, indem der Sauerstoff des Kalis mit dem Metall zu Metalloxyd, und das Kalium mit dem Chlor zu Chlorkalium sich verbände. — Auf diese Weise lässt sich z. B. das Gold und Platin, auf welche kochende Salpetersäure und Schwefelsäure keine Einwirkung zeigt, oxydiren, indem man das erstere dieser Metalle mit Chlor erhitzt, oder indem man beide mit wässrigem Chlor oder einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser) erwärmt.

In dem bisher Angeführten wurden die allgemeinen Methoden angegeben, durch welche die Metalle oxydirt werden können, wobei das Metalloxyd entweder sogleich isolirt erhalten wird, wie bei der Oxydation durch Sauerstoffgas oder durch Wasser ohne Zusatz einer Säure, oder das gebildete Metalloxyd in Verbindung mit einer Säure (was der gewöhnlichere Fall ist) oder mit einer Basis, tritt. In den ersten der beiden letzteren Fälle lässt sich das Metalloxyd theils dadurch isolirt darstellen, dass man eine stärkere Basis zusetzt, welche sich mit der Säure verbindet und das Metalloxyd niederschlägt, theils dadurch, dass man die mit dem Metalloxyd verbundene Säure durch eine höhere Temperatur verjagt. — So werden namentlich durch kaustisches Kali die Metalloxyde aus ihren Auflösungen in Säuren, gewöhnlich in Verbindung mit Wasser, als *Hydrate* niedergeschlagen, aus welchen das Wasser durch Erhitzen verjagt werden kann; auch kohleensaures Kali kann in der Regel angewendet werden: das Metalloxyd fällt dann in Verbindung mit Kohlensäure nieder, welche durch Glühen ausgetrieben werden kann. Eine der am häufigsten angewendeten Methoden, die Metalloxyde isolirt darzustellen, ist aber die, dass man das Metall in Salpetersäure auflöst, die Auflösung abdampft, und das trockene salpetersaure Salz glüht. Alle Metalle, welche sich in Salpetersäure auflösen, und deren Oxyde durch eine höhere Temperatur nicht zersetzt werden, lassen sich auf diese Weise in Oxyd verwandeln. Zugleich gibt diese Methode ein sehr einfaches Mittel an die Hand, die Zusammensetzung der Metalloxyde zu bestimmen, indem

die Gewichtszunahme, welche eine gegebene Menge von Metall bei dieser Operation erleidet, dem zu dem Metall hinzugekommenen Sauerstoff entspricht. — Auch die meisten schwefelsauren Metallsalze werden durch Glühen in entweichende Schwefelsäure oder schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas, und zurückbleibendes Metalloxyd zersetzt; aber theils wird zur Verjagung der Schwefelsäure eine weit höhere Temperatur erfordert, als zur Verjagung der Salpetersäure, theils bleibt oft ein kleiner Theil Schwefelsäure mit dem Metalloxyd verbunden zurück, welcher durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann; überdiess lassen sich die schwefelsauren Alkalien nicht, wie es bei den salpetersauren der Fall ist, durch Hitze zersetzen. — Es versteht sich von selbst, dass die Metalloxyde aus ihren Verbindungen mit feuerfesten Säuren, wie Borsäure, Phosphorsäure, durch Hitze nicht ausgeschieden werden können.

Die Veränderungen, welche die Metalle bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff im Allgemeinen erleiden, sind folgende: Ihr Glanz, ihr Zusammenhang, ihre Hämmerbarkeit, ihre Zähigkeit, kurz alle die physischen Eigenschaften, welche sie als metallische Elemente charakterisiren, sind verloren gegangen: man findet sie in einen erdartigen, weissen oder gefärbten Körper verwandelt. Ihr absolutes Gewicht zeigt sich vergrößert, dagegen ist das specifische Gewicht bei weitem der meisten Metalloxyde (mit Ausnahme der Oxyde des Kaliums und Natriums) geringer als das der Metalle, aus welchen sie entstanden sind.

Bisher war nur von den Methoden die Rede, durch welche die Metalle überhaupt oxydirt werden können. Es findet nun aber der wichtige Umstand statt, von dem ebenfalls schon mehrmals die Rede gewesen ist, dass die meisten Metalle mit dem Sauerstoff in mehr als einem Verhältniss sich verbinden und verschiedene Oxyde bilden können. Es ist bereits bemerkt worden, dass die Metalle nicht immer durch eine jede der angegebenen Methoden oxydirt werden können, dass z. B. die edlen Metalle nicht durch das Sauerstoffgas, Gold und Platin nicht durch Salpetersäure,



Rhodium und Iridium, Chrom, Tantal, Titan, Zirconium nicht durch Königswasser oxydirt werden können; es muss nun noch zugesetzt werden, dass die verschiedenen Oxyde eines Metalls, theils durch verschiedene Methoden der Oxydation, theils durch eine und dieselbe Methode, aber unter verschiedenen Umständen, dargestellt werden können. — So kennt man bei dem Blei mit Bestimmtheit 3 Oxydationsstufen, ein gelbes, rothes und braunes Oxyd, von denen das gelbe die geringste, das braune die grösste Menge von Sauerstoff enthält; die beiden ersteren werden durch Erhitzen des Bleis an der Luft erhalten, das gelbe bildet sich immer bei sehr hoher Temperatur, indem das rothe bei dieser Temperatur in gelbes und in Sauerstoffgas sich zersetzt; das rothe bildet sich, wenn man das gelbe längere Zeit an der Luft bis zum *Dunkelrothglühen* erhitzt; das braune bildet sich auf diese Weise gar nicht, sondern wird hauptsächlich erhalten bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das rothe, wobei gelbes sich bildet, das sich mit der Salpetersäure verbindet. — Das Quecksilber bildet mit Sauerstoff ein schwarzes, mit mehr Sauerstoff ein rothes Oxyd; nur das rothe bildet sich beim Erhitzen des Quecksilbers an der Luft; beide bilden sich bei der Einwirkung der Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Quecksilber: das schwarze bei überschüssigem Quecksilber, das rothe bei überschüssiger Säure, die in höherer Temperatur auf das Metall einwirkt. — Einige Metalle scheinen sich mit dem Sauerstoff nur in einem einzigen Verhältniss verbinden zu können, wenigstens kennt man bis jetzt bei den Metallen der Erden nur eine einzige Oxydationsstufe.

Was die Natur der verschiedenen Oxyde betrifft, so sind, wie oben (S. 56. ff.) ausführlich erörtert wurde die meisten derselben *Salzbasen*, d. h. sie können sich mit Säuren zu Salzen verbinden; andere sind selbst Säuren, und noch andere sind weder Salzbasen noch Säuren, sondern Suboxyde oder Superoxyde.

Die Metalle halten in ihren verschiedenen Oxydationsstufen die verschiedenen Portionen von Sauerstoff mit verschiedener Kraft gebunden, und man kann nicht sagen, dass die

die höchste oder die niedrigste Oxydationsstufe immer auch diejenige sey, in welcher die stärkste chemische Verwandtschaft zwischen dem Metall und dem Sauerstoff statt findet. So verlieren die Superoxyde sehr leicht, durch Einwirkung von Säuren oder einer höheren Temperatur, diejenige Portion Sauerstoff, welche das Oxyd zu einem Superoxyd macht, und verwandeln sich dabei in Oxyde. Auch die metallischen Säuren erhalten nur durch ihre Verbindung mit Salzbasen einen grösseren Bestand, isolirt verlieren sie mehr oder weniger leicht diejenige Portion Sauerstoff, welche ihre saure Natur bedingt: die Chromsäure z. B. wird durch höhere Temperatur in Chromoxydul und Sauerstoffgas zersetzt, eben so die Arseniksäure; die Mangansäure zersetzt sich noch viel leichter. Die Suboxyde verwandeln sich bei Einwirkung von Säuren in Metall und Oxyd. Wenn ein Metall 2 Oxyde bildet, welche beide Salzbasen sind, so ist es bald die niederere, bald die höhere Oxydationsstufe, in welcher die Verbindung desselben mit dem Sauerstoff die kräftigste ist; so ist es bei dem Quecksilber, dem Kupfer, die höhere; bei dem Eisen dagegen scheint es die niederere zu seyn.

Die Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoff sind von mehr oder weniger lebhaften *Verbrennungs-Erscheinungen* begleitet. Wenn die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff eine sehr grosse ist, so erfolgt die Verbindung unter lebhafter Licht- und Wärme-Entwicklung, auch wenn das Metall nicht unmittelbar durch Sauerstoffgas, sondern durch den in einem andern Oxyd enthaltenen Sauerstoff oxydirt wird. — So oxydirt sich Kalium auf Kosten der meisten oxydirten Körper unter Wärmeentwicklung, die sich bisweilen zu der lebhaftesten Verbrennungserscheinung steigert. Eisenoxydul und Manganoxydul verwandeln das Kalium ohne, Eisenoxyd und Manganoxyd dagegen mit Feuererscheinung in Kali, weil der Sauerstoff, wenn er sich weniger innig mit Körpern verbindet, von der in ihm enthaltenen Wärmemenge nicht so viel abgibt, als wenn er eine innigere Verbindung eingeht, die Portion Sauerstoff aber, welche das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, weniger innig mit dem Eisen verbunden ist, als diejenige, welche das Eisen in Eisenoxydul verwandelt. — Dass diejenigen

Metalle, welche flüchtig sind, wie Zink, Arsenik, an der Luft und im Sauerstoffgas mit *Flamme* brennen, wurde oben schon angeführt.

Den Process, durch welchen einem mit Sauerstoff verbundenen Metall der Sauerstoff wieder entzogen, und das Metall in den metallischen Zustand zurückgeführt wird, nennt man, wie ebenfalls schon bemerkt wurde, *Reduction*. Vieles von dem, was über die verschiedenen Methoden, die Metalle zu oxydiren, angeführt worden ist, weist zugleich auf die Mittel hin, den Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen. So lässt sich im Voraus erwarten, dass diejenigen Metalloxyde, deren Metalle durch Erhitzen an der Luft nicht oxydirt werden können, (edle Metalle) durch eine bloss höhere Temperatur reducirt werden; es ergibt sich ferner, dass diejenigen Metalloxyde, deren Metalle den edlen sich anschliessen, wie Quecksilber, Palladium u. s. f., gleichfalls durch eine Temperatur zersetzt werden, welche diejenige übersteigt, bei welcher sie sich gebildet hatten; dass aus Metallauflösungen die Metalle metallisch niedergeschlagen werden durch andere Metalle, welche eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, wie Goldoxyd aus seinen Auflösungen durch Silber metallisch niedergeschlagen wird, Silberoxyd durch Quecksilber, Quecksilberoxyd durch Wismuth, Wismuthoxyd durch Kupfer, Kupferoxyd durch Zinn, Zinnoxid durch Zink u. s. f. Bei dieser letzten Art von Reduction wirkt noch ein anderer Umstand, als die grössere Verwandtschaft des in die Auflösung tretenden Metalls zum Sauerstoff, mit; das reducirende Metall bedeckt sich nemlich mit einer dünnen Haut des reducirten, und durch die Berührung dieser beiden heterogenen Metalle tritt ein elektrischer Process ein, wobei das reducirende Metall positiv, das reducirte negativ elektrisch ist. Dieser elektrische Process bewirkt nun eine Zersetzung des aufgelösten Metallsalzes, unabhängig von der verschiedenen Affinität des reducirenden

und des reducirten Metalls zum Sauerstoff, wobei das Metall des Metallsalzes an dem negativen Pol sich ansammelt, die Säure und der Sauerstoff aber mit dem reducirenden Metall sich verbindet, ganz auf dieselbe Weise, wie aus einer verdünnten Auflösung von Kupfer, die auf ein polirtes Platinblech ausgegossen ist, sogleich metallisches Kupfer auf das Platin an den Stellen niedergeschlagen wird, wo dasselbe mit einem Zinkstab berührt wird. — Auf ähnliche Weise werden aus ihren Auflösungen in Kalilauge: Bleioxyd, Zinnoxyd durch Zink, Telluroxyd durch Zinn; Kupferoxyd aus seiner Auflösung in Ammoniak durch Zink, metallisch niedergeschlagen, weil Zinnoxyd und Zinkoxyd in Alkalien auflöslich sind.

Die allgemeinste Methode, den Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen, ist aber die, dass man andere Körper, welche eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, als das Metall, bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur auf die Metalloxyde einwirken lässt. Diese Körper werden hierzu um so tauglicher seyn, je weniger sie selbst geneigt sind, mit dem Metall sich zu verbinden. Der *Wasserstoff*, der nur mit sehr wenigen Metallen, und zwar nur unter besondern Umständen, Verbindungen eingeht, ist eines der vorzüglichsten Mittel, die Metalle aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff rein darzustellen. Das Metalloxyd wird zu diesem Ende in einer gläsernen, oder, wenn eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, in einer porzellanenen Röhre erhitzt, durch welche Wasserstoffgas durchgeleitet wird, das zuvor durch eine mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre hindurchgeht, um getrocknet zu werden; das andere Ende der Glas- oder Porzellan-Röhre wird mit einem Kork verschlossen, in welchen eine sehr enge, an beiden Enden offene, gläserne Röhre eingepasst ist. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, welches theils in dem überschüssigen Wasserstoffgas verdampft und fortgeführt wird, theils in der engen Röhre sich verdichtet. Sobald diese in-

20..

wendig trocken wird, entfernt man das Feuer und lässt die Röhre, in welcher die Reduction vorgenommen wird, erkalten, indess beständig trockenes Wasserstoffgas durchstreicht, bis der Apparat ganz kalt ist. Das Metall ist nun reducirt, aber selten war die Hitze so stark, dass es geschmolzen ist. Alle Metalle, welche zu dem Sauerstoff eine geringere Verwandtschaft haben, als das Eisen, werden auf diese Weise durch den Wasserstoff reducirt; die Alkalien und Erden aber, so wie die Zink-, Cerium-, Titan-, Mangan-, Tantal-, Chrom-, Vanadin-Oxyde werden nicht durch Wasserstoff zu Metall reducirt.

Der Körper, dessen man sich zur Reduction der Metalloxyde am gewöhnlichsten, und im Grossen immer bedient, ist die *Kohle*. Durch die Kohle lassen sich nicht nur alle diejenige Metalloxyde reduciren, welche durch den Wasserstoff reducirt werden, sondern ausserdem noch mehrere andere, welche durch den Wasserstoff nicht reducirt werden, wie alle so eben angeführte Metalloxyde und sogar einige Alkalien. Ja selbst die Erden werden durch die Kohle reducirt, wenn man sie in Berührung mit einem andern Metall oder leichter reducirbaren Metalloxyd erhitzt, wobei dieses durch seine Neigung, sich mit dem Radical der Erde zu verbinden, zur Reduction der Erde mitwirkt. So erhält man durch Weissglühen eines Gemenges von Beryllerde, Eisen oder Eisenoxyd, und Kohle, kohlenstoffhaltiges Beryllium-Eisen. Bei dieser Reduction durch Kohle verbindet sich der Sauerstoff des Metalloxyds mit der Kohle in der Regel zu Kohlenoxydgas, wenn die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff nicht zu gering ist, in welchem Fall viel kohlen-saures Gas sich bildet; und auch bei grösserer Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff bildet sich, besonders anfangs, etwas kohlen-saures Gas.

Im Grossen werden alle Reductionen der Metalloxyde mittelst Kohle bewerkstelligt; so werden das Eisen, das Zink, das Zinn aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff durch Glühen mit Kohle

dargestellt. Bei Versuchen im Kleinen verrichtet man diese Operation in feuerfesten Thontiegeln, namentlich in hessischen Tiegeln, welche bei einer sehr grossen Unschmelzbarkeit den Vortheil gewähren, dass sie die grössten Wechsel der Temperatur ertragen, ohne zu springen. Entweder wird das Metalloxyd mit Kohle gemengt in den Tiegel gebracht, und dieser mit einem Deckel von derselben Masse, oder mit einem umgekehrten ähnlichen Tiegel zugedeckt und die Zwischenräume mit feuerfestem Thon verklebt; oder man füllt den Tiegel mit einem passenden Stück Kohle aus, bohrt in diese ein Loch, welches hinreichend gross ist, um das, nicht mit Kohle gemengte, Metalloxyd aufzunehmen, verschliesst das Loch mit einem Propf aus Kohle und den Tiegel selbst mit einem Deckel oder andern Tiegel, wie zuvor. Das Metalloxyd wird hier reducirt, ohne dass es mit der Kohle gemengt zu werden nöthig hätte. Häufig füttert man den Tiegel inwendig mit Kohlenpulver aus, indem man dieses mit ganz wenig Leinsaamenmehl oder mit etwas angerührtem Thon mengt, und mit Wasser zu einem steifen Teig anmacht. Der Deckel des Tiegels hat gewöhnlich in seiner Mitte einen kleinen viereckigen Ansatz, durch welchen eine feine Oeffnung schief hindurchgeführt ist, damit die sich entwickelnden Gasarten einen Ausweg finden. Gewöhnlich wird dann noch ein Flussmittel zugesetzt, welches einen zweifachen Nutzen hat: 1) die Einwirkung der Luft auf das geschmolzene Metall, wodurch dasselbe an seiner Oberfläche sich wieder oxydiren würde, zu verhindern; 2) zu bewirken, dass die reducirten Metalltheile sich zu einem Klumpen sammeln; durch die Bewegung nemlich, welche die sich entwickelnden Gase in dem geschmolzenen Flussmittel hervorbringen, bekommen die zerstreuten metallischen Theile Gelegenheit, sich mit einander zu vereinigen. Als Flussmittel gebraucht man gewöhnlich ein metallfreies Glas, bisweilen mit Flussspath; seltener wird der kostspieligere Borax angewendet. Man befestigt den Tiegel auf einer kleinen irdenen cylindrischen Unterlage mittelst feuerfesten Thons und erhitzt denselben in einer Esse, die durch einen Blasebalg angefacht wird, entweder mit Holzkohlen, oder mit Steinkohlen, welche eine grössere, oder mit abgeschwefelten Steinkohlen (Coaks), welche die stärkste Hitze geben. —

Ein grosser Uebelstand bei diesen Reductionen mittelst Kohle ist aber der, dass man die Metalle in den meisten Fällen mit Kohlenstoff verunreinigt erhält, wodurch ihre Eigenschaften bisweilen sehr modificirt werden, wie dieses bei dem Eisen auf die ausgezeichnetste Weise der Fall ist. Auch der angewandte Fluss gibt Veranlassung zu Verunreinigung; durch einen Fluss von reinem Glas kann das Metall durch Silicium, durch einen Fluss von grünem Glas, durch Silicium, Eisen und Aluminium, durch einen Fluss, der Borax enthält, durch Bor verunreinigt werden. Diese Verunreinigungen kann man, wenigstens dem grössten Theil nach, dadurch vermeiden, dass man dem Metalloxyd nicht mehr Kohle beimengt, als zu seiner Reduction erfordert wird; aus dem bekannten Sauerstoffgehalt des Metalloxyds berechnet man nemlich die Menge der Kohle, welche mit dem Sauerstoff Kohlenoxydgas bilden würde. Da jedoch leicht auch etwas kohlensaures Gas sich bildet, in welchem Fall eine geringere Menge von Kohle bei der Reduction verbraucht wird, so nimmt man lieber, um jeden Ueberschuss von Kohle zu vermeiden, etwas weniger Kohle, als zur Bildung von Kohlenoxydgas erfordert würde. Auf diese Weise wird dann nicht nur eine Verunreinigung des Metalls mit Kohle, sondern auch mit Silicium, Aluminium, Bor u. s. f. verhütet, weil das leichter reducirbare Metalloxyd alle Kohle verzehrt, bevor diese auf solche schwer reducirbare Körper, wie Kieselerde, Alaunerde, reducirend einwirken konnte.

Ausser dem Wasserstoff und der Kohle ist es vorzüglich das leicht oxydirbare *Kalium*, dessen man sich zur Reduction der Metalloxyde auf trockenem Wege, jedoch nur in seltenen Fällen, bedient. Den Ueberschuss des Kaliums entfernt man dann durch Wasser, welches, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, dasselbe in Kali verwandelt. — Häufig bedient man sich übrigens zur Reduction des sogenannten schwarzen Flusses, d. h. eines Gemenges von Kohle und

kohlensaurem Kali. Dieser wirkt nicht bloß durch seinen Gehalt an Kohle reducirend, sondern auch durch die Kaliumdämpfe, welche sich aus demselben in hoher Temperatur entwickeln, und dadurch, dass sie die ganze Masse durchdringen, die Reduction durch Kohle sehr kräftig unterstützen. — Dass übrigens, je nach Verschiedenheit der Temperatur, ein Metall bald reducirend, bald oxydirend auf ein anderes einwirken kann, dass namentlich das Eisenoxyd von Kalium bei wenig erhöhter Temperatur, Kali dagegen von Eisen in der Weissglühhitze reducirt wird, wurde schon angeführt.

Noch gibt es einige besondere Arten von Reduction der Metalloxyde, die nur auf wenige Fälle sich beziehen. So werden einige von den edlen Metallen durch das bloße Sonnenlicht reducirt, — namentlich scheidet sich aus einer neutralen Goldauflösung auf der Oberfläche und an der der Sonne zugekehrten Seite metallisches Gold aus, was jedoch aus einer Trennung des Goldes vom Chlor erklärt werden müsste, insofern angenommen würde, dass das Chlorgold als solches sich im Wasser löse; — so werden mehrere edle Metalle aus ihren Auflösungen in Säuren durch die Oxydulsalze des Eisens und Zinns dadurch reducirt, dass sich das Oxydul durch den Sauerstoff des edlen Metalls in Oxyd verwandelt, welches dann zu der Säure, mit welcher es verbunden war, noch diejenige aufnimmt, welche dem Oxyd des edlen Metalls angehörte. — Das Gold z. B. wird aus seinen Auflösungen durch schwefelsaures Eisenoxydul metallisch niedergeschlagen und rein erhalten; die Zinnoxidauflösungen lassen sich hierzu nicht so gut anwenden, weil das gebildete Zinnoxid in Säuren wenig auflöslich ist und zugleich mit dem Metall niederfällt; — so werden mehrere leicht reducirbare Metalle, wie Silber, Gold, Quecksilber, Kupfer aus ihren Auflösungen in Säuren durch Phosphor sowohl als durch phosphorige Säure, Bleioxyd aus seiner Auflösung in Kalilauge durch Phosphor metallisch niedergeschlagen.

Endlich bietet noch die voltasche Säule durch die näch-



tige Kraft, mit welcher sie Verbindungen trennt, ein Mittel zur Reduction der Metalloxyde dar. Hiebei kommt in Betracht, dass 1) die Oxyde in vollkommen trockenem Zustand das elektrische Fluidum zu wenig leiten, und aus diesem Grunde nicht zersetzt werden, und dass, 2) wenn solche Oxyde in einer Auflösung sich befinden, auch in dem Falle keine Zersetzung eintritt, wenn die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff sehr gross ist, weil dann die ganze Kraft der Säule in der Zersetzung des Wassers sich erschöpft. Daher kommt es, dass vollkommen trockenes Kali nicht reducirt wird, sondern blos, wenn es leicht befeuchtet ist, dass es dagegen gleichfalls nicht reducirt wird, wenn es sich in verdünnter wässriger Lösung befindet; daher kommt es, dass Alaunerde, Beryllerde, Yttererde, Kieselerde u. s. f. unter keinerlei Umständen zersetzt werden, weil sie im Wasser völlig unauflöslich sind, und wenn sie durch Säuren oder Alkalien auflöslich gemacht werden, die Wirkung der Säule auf Zersetzung des Wassers und des gebildeten Salzes sich beschränkt, wobei die Säure am positiven, die unzersetzte Basis aber am negativen Pol sich ansammelt. Sehr viele Metalloxyde übrigens, und sogar mehrere solche, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine grosse Verwandtschaft haben, werden durch die Einwirkung der Voltaschen Säule aus ihren Auflösungen reducirt.

Die Reduction der Metalloxyde durch die Voltasche Säule ist auch in historischer Hinsicht sehr merkwürdig, weil man auf diese Weise zuerst die Metalle der Alkalien kennen lernte, eine Entdeckung, welche in der Geschichte der Chemie an sich und ihrer bedeutenden Folgen wegen eine grosse Epoche macht. — Der Begriff von *Reduction* wird gewöhnlich auf Metalloxyde beschränkt, welche durch Entziehung ihres Sauerstoffgehalts zu Metallen reducirt werden. In dieser Beschränkung ist das Wort *Reduction* auch hier genommen worden. Würde man aber diesen Begriff auf jeden Process, durch

welchen ein Metall *aus irgend einer seiner Verbindungen* isolirt dargestellt wird, ausdehnen, so würden noch andere Methoden der Reduction, als die bisher angeführten, in Betracht kommen, insofern die Verbindung eines Metalls mit Sauerstoff zunächst in eine Verbindung des Metalls mit einem andern Element, und aus dieser letzteren erst das Metall isolirt dargestellt würde. Dieses ist namentlich bei den Erden der Fall, welche zunächst in Chlormetalle verwandelt werden, aus welchen dann erst das Erdmetall mittelst Kalium isolirt erhalten wird (vergl. S. 109.); dieses ist ferner bei dem Uranoxyd der Fall, welches durch Salzsäure zuerst in Chloruran verwandelt wird, das man hierauf (vergl. S. 87.) durch Wasserstoffgas zersetzt u. s. f.

## 2) *Metalle und Chlor.*

Die Metalle verbinden sich mit dem Chlor selbst noch begieriger als mit dem Sauerstoff, und das Chlor zersetzt einige Metalloxyde, wie Silberoxyd, schon bei der gewöhnlichen, andere, wie Kali, bei höherer Temperatur, unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Bildung von Chlormetall. Mehrere Metalle, besonders wenn sie pulverisirt oder in dünnen Blättchen in Chlorgas gebracht werden, verbinden sich bei der gewöhnlichen Temperatur mit demselben unter Feuerentwicklung: so das Kalium, Arsenik, Antimon, Wismuth, Zinn, Kupfer; bei andern, wie Natrium, Zink, Tellur, Eisen, Mangan, wird eine Temperaturerhöhung erfordert, wenn eine Feuerentwicklung statt finden soll; bei noch andern, wie Kobalt, Nickel, Blei, Silber und Gold geht die Verbindung bei keiner Temperatur unter Feuerentwicklung vor sich. Man erhält 1) sämtliche Chlormetalle durch Behandlung des Metalls mit trockenem Chlorgas, wobei in den meisten Fällen die Verbindung schon bei der gewöhnlichen Temperatur erfolgt, und nur sehr selten Beihülfe von Wärme erfordert wird; 2) erhält man mehrere Chlormetalle durch Behandlung von Chlor mit solchen Metalloxyden, deren Metall zu dem Chlor eine grössere Verwandtschaft hat, als zu dem Sauerstoff; in diesem

Fall wird ein halb so grosses Maass Sauerstoffgas entwickelt, als sich Chlorgas mit dem Metall verbindet. — Die Chlormetalle verwandeln sich nemlich durch Zersetzung des Wassers in salzsaure Metalloxyde; das Volumen des Wasserstoffs der Salzsäure, welches dem des Chlors in dieser Säure gleich ist, ist mithin, da das Wasser aus 2 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Sauerstoffgas besteht, das doppelte von dem des Sauerstoffs in dem Metalloxyd; — 3) erhält man einige Chlormetalle, wenn man die Metalle mit salzsaurem Gas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zusammenbringt, wobei Wasserstoffgas sich entwickelt. — Nur wenige Metalle sind jedoch im Stande, dem salzsauren Gas das Chlor zu entziehen, es sind namentlich folgende: Kalium, Natrium, Eisen, Mangan, Zink, Zinn, also die Metalle, welche auch das Wasser zersetzen. — Die gebräuchlichste Methode, die Chlormetalle darzustellen, ist jedoch 4) die, dass man das Metalloxyd mit salzsaurem Gas oder wässriger Salzsäure behandelt, wobei nach der einen Ansicht, in allen Fällen sogleich ein Chlormetall neben Wasser, nach der andern Ansicht aber, in den meisten Fällen wenigstens, zunächst ein chlorwasserstoffsäures Salz gebildet wird. Entschiedene Thatsache ist es aber, dass in einigen Fällen sogleich, — wie namentlich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Silberoxyd, Quecksilberoxydul, — in andern jedenfalls beim Krystallisiren, — wie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Natron, Kali, — in noch andern jedenfalls beim Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes, — wie bei Kalk, Baryt, Strontian u. s. f. — ein Chlormetall gebildet wird. Diejenigen Chlormetalle, welche in Berührung mit Wasser durch höhere Temperatur in entweichendes salzsaures Gas und zurückbleibendes Metalloxyd zersetzt werden, wie die Verbindungen des Chlors mit den Metallen der Erden, können aber auf diese Weise nicht dargestellt werden, auch treibt Chlorgas, welches man durch die glühenden Erden leitet, den Sauerstoff aus denselben nicht aus; man erhält jedoch diese Chlormetalle nach der oben (S. 109.) angegebenen Methode.

Diese Methode ist um so bedeutungsvoller, als man durch sie nicht blos diese Chlormetalle erhält, sondern die früher ganz unbekanntem metallischen Radicale dieser Oxyde selbst mittelst derselben auf eine leichte Weise sich verschaffen kann.

Alle Chlormetalle (mit Ausnahme des Chlorsilbers, so wie des Chlorkupfers, Chlorquecksilbers, und Chlorplatins im Minimum des Chlors, welche im Wasser unauflöslich sind) lösen sich im Wasser als salzsaure Metalloxyde oder als Chlormetalle auf; das Chlorkupfer und Chlorplatin im Minimum lösen sich in wässriger Salzsäure als saure salzsaure Metalloxyde auf. Das Chlorquecksilber im Minimum (Quecksilberchlorür) wird durch kochende Salzsäure in saures salzsaures Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber (oder in eine Verbindung von Salzsäure mit Quecksilberchlorid und in metallisches Quecksilber) zersetzt; das Chlorgold im Minimum zerfällt in Berührung mit Wasser in salzsaures Goldoxyd und metallisches Gold. Bei weitem die meisten Chlormetalle werden durch höhere Temperatur nicht zersetzt, nicht einmal das Chlorsilber; nur einige wenige, wie Chlor-Gold-, Platin-, Palladium zersetzen sich in Chlorgas und zurückbleibendes Metall; einige andere, wie das Chlormangan, werden durch höhere Temperatur nur beim Zutritt der Luft zersetzt, insofern der Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft zu dem Metall hat, als das Chlor.

Alle Chlormetalle, welche durch blosse Hitze nicht zersetzt werden, werden auch nicht zersetzt durch Weissglühen mit Kohle, weil diese unter diesen Umständen keine Verbindung mit dem Chlor eingeht; nur wird, sofern die Kohle etwas Wasserstoff enthält, bei der Einwirkung derselben auf solche Chlormetalle, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine geringe Affinität haben, (Chlorsilber) anfangs etwas salzsaures Gas und Metall gebildet. Leitet man aber durch ein glühendes Gemenge solcher Chlormetalle (Chlorsilber, Chlorquecksilber) mit Kohle, Wasserdampf, dessen Wasserstoff

zum Chlor, und dessen Sauerstoff zu der Kohle eine grosse Affinität hat, so erfolgt eine Zersetzung des Chlormetalls, indem Kohlenoxydgas, kohlen-saures Gas, salzsaures Gas und Metall gebildet wird. Andere Chlormetalle aber, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine grosse Affinität haben, wie z. B. die Verbindungen des Chlors mit den Alkalimetallen, werden auf die angeführte Weise nicht zersetzt. — Ebenso werden die Chlormetalle nicht zersetzt durch Glühen mit Körpern, welche Verwandtschaft zu den Metalloxyden haben, wie verglaste Borsäure, verglaste kalkhaltige Phosphorsäure, Kieselerde, Alaunerde u. s. f., *wenn solche Körper vollkommen wasserfrei sind, und wenn sie ihren ganzen Sauerstoffgehalt mit grosser Kraft zurückhalten.* So wie man aber durch ein solches glühendes Gemeng von Chlormetall und Kohle oder verglaster Borsäure, Kieselerde u. s. f. Wasserdämpfe leitet, so tritt eine Zersetzung ein, indem der Sauerstoff des Wassers das Metall des Chlormetalls oxydirt, und das gebildete Metalloxyd mit der wasserfreien Sauerstoffsäure (Borsäure, Kieselsäure u. s. f.) sich verbindet, während der Wasserstoff des Wassers mit dem Chlor des Chlormetalls entweichendes chlorwasserstoffsäures (salzsaures) Gas bildet. — Ein glühendes Gemenge von Chlornatrium und Kieselsäure (Kieselerde) z. B. wird durch Wasserdämpfe in kieselsaures Natron und entweichendes salzsaures Gas zersetzt. — Lässt dagegen der Körper, welcher zu dem Metalloxyd Affinität hat, einen Theil seines Sauerstoffs gerne fahren, so kann eine Zersetzung des Chlormetalls erfolgen, auch bei völliger Abwesenheit des Wassers. — So wird (vergl. S. 106.) erhitztes Chlornatrium (Kochsalz) zersetzt, wenn man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über dasselbe leitet; es bildet sich schwefelsaures Natron, schwefligsaures Gas und Chlorgas. — Die Chlormetalle können sich auch mit sauerstoffsäuren Salzen in der Glühhitze auf die Weise zersetzen, dass die Bestandtheile beider Verbindungen sich austauschen. — So zersetzt sich ein Gemeng von Chlorcalcium und schwefelsaurem Baryt in

der Glühhitze in Chlorbaryum und schwefelsauren Kalk; kiesel-saures Kali (Kaliglas) mit Chlornatrium zusammengeschmolzen ver-wandelt sich wenigstens theilweise in kieselsaures Natron (Natron-glas) und Chlorkalium. — Aus den Chlorverbindungen der leichten Metalle scheiden wässrige Schwefelsäure und Salpeter-säure, Salzsäure aus, und auch die Chlorverbindungen der schweren Metalle werden durch Vitriolöl in der Kälte oder in der Wärme in Salzsäure und schwefelsaures Metalloxyd zer-setzt; bei Gegenwart eines Superoxyds wird hiebei die Salz-säure in Chlor und Wasser zersetzt.

Die Chlormetalle sind theils bei der gewöhnlichen Tempe-ratur flüssig, (Chlorzinn, Chlorarsenik, und andere) und heißen *Metallöle*; theils sind sie bei der gewöhnlichen Tempe-raur fest, aber doch leicht schmelzbar und grösstentheils in der Glühhitze flüchtig; die weicheren von diesen führen den Namen *Metallbuttern* (Chlorantimon, Chlorwismuth, Chlorzink), die festeren heißen *Hornmetalle* (Chlorsil-ber, Chlorblei). Ueberhaupt aber sind die Chlormetalle, wenn sie sich in der Hitze nicht zersetzen, in der Regel viel flüchtiger, als die in ihnen enthaltenen Metalle, (Chlorka-lium, z. B. ist jedoch weniger flüchtig als Kalium) und das Mangan bildet sogar eine unter den gewöhnlichen Umstän-den gasförmige Verbindung mit Chlor.

Die Methoden der *Reduction* der Metalle aus den *Chlor-metallen* ergeben sich grösstentheils aus dem bisher Ange-führten.

1) Wenige Chlormetalle werden schon durch blosse Temperaturerhöhung in entweichendes Chlor und zurückblei-bendes Metall zersetzt (Gold, Platin, Palladium).

2) Alle Chlormetalle, deren Metalle mit Sauerstoff im Wasser unauf lösliche Oxyde bilden, mithin die Verbin-dungen des Chlors mit den Erdmetallen und den schweren Metallen, lassen sich leicht in Metalloxyde verwandeln, in-dem man sie z. B. mit einem im Wasser gelösten Alkali

(Kali) zusammenbringt, welches seine Bestandtheile gegen die des Chlormetalls austauscht, wobei Chlorkalium und Metalloxyd gebildet wird. Selbst das im Wasser unauflösliche Quecksilberchlorür wird in Chlorkalium und Quecksilberoxydul zersetzt. — Dass übrigens die Chlorverbindungen der Erdmetalle in der Absicht, das Metall isolirt zu erhalten, nicht in Erden verwandelt werden, dass vielmehr umgekehrt die Erden zu diesem Zweck zuvor in Chlormetalle verwandelt werden müssen, ist oben (S. 313.) angeführt worden. — Die Verbindungen des Chlors mit den Metallen der alkalischen Erden (Baryum, Strontium, Calcium) lassen sich aus ihrer wässrigen Lösung durch kohlen-saures Kali als im Wasser unauflösliche kohlen-saure Metalloxyde niederschlagen, aus welchen, wie wir später sehen werden, leicht das reine Oxyd (alkalische Erde) erhalten werden kann. —

Umständlicher ist die Darstellung des Oxyds aus der Verbindung des Chlors mit dem Metall eines eigentlichen Alkalis (Kalium, Natrium). — Man könnte aus der Auflösung eines solchen Chlormetalls (Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium) in Wasser das Chlor durch essig-saures Silberoxyd als Chlorsilber niederschlagen, den Ueberschuss des Silberoxyds durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber ausfällen, das gebildete essig-saure Alkali abdampfen und den Rückstand glühen, wodurch die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Essig-säure zersetzt und kohlen-saures Alkali gebildet würde, aus welchem dann ebenfalls, wie wir später sehen werden, das reine Alkali, wenn dieses verlangt werden sollte, leicht erhalten werden könnte. — Man könnte auch das Chlormetall durch Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandeln, die wässrige Lösung dieses letzteren durch essig-sauren Baryt oder essig-saures Bleioxyd in essig-saures Kali verwandeln, den Ueberschuss des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas ausfällen, abdampfen und den Rückstand glühen. Man würde dann, im Fall essig-saures Bleioxyd angewandt wurde, reines, im Fall aber essig-saurer Baryt gebraucht wurde, mit kohlen-saurem Baryt gemengtes kohlen-saures Alkali erhalten, von welchem es

sich durch Wasser, in welchem der kohlensaure Baryt unauflöslich ist, trennen liesse. — Die Isolirung der Metalle aus ihren Chlorverbindungen lassen sich mithin auf die Isolirung derselben aus ihren Sauerstoffverbindungen zurückführen.

3) Aus den meisten Chlormetallen lässt sich auch durch andere Metalle, welche zu dem Chlor eine grössere Affinität haben, das Metall isolirt erhalten. Ich habe schon angeführt, dass die Erdmetalle nur allein auf diese Weise erhalten werden können. Selbst bei Gegenwart von Wasser lassen sich mehrere schwere Metalle, die zu dem Sauerstoff keine sehr grosse Affinität haben, mittelst anderer Metalle aus ihren Chlorverbindungen isolirt erhalten. Ein solches im Wasser gelöstes Chlormetall verhält sich in dieser Beziehung ganz, wie die Auflösung einer Verbindung desselben Metalloxyds mit einer Sauerstoffsäure in Wasser, und es gilt darüber das, was S. 306. über die Reduction von im Wasser gelösten Metallsalzen durch andere Metalle gesagt worden ist. — Auch aus im Wasser unauflöslichen Chlormetallen lässt sich das Metall isoliren, wenn man sie mit einem andern Metall, das zum Chlor eine grössere Affinität hat, und mit Wasser bewegt. — So lässt sich namentlich aus Chlorsilber durch Bewegen mit Eisen, Zink, Blei, Zinn, Antimon, Arsenik, Kupfer, Quecksilber u. s. f. und mit Wasser, welche Metalle mit dem Chlor sich verbinden, das Silber isoliren. — Ja selbst durch Metalloxyde oder kohlensaure Metalloxyde, deren Metalle zum Chlor eine grössere Affinität haben, als zum Sauerstoff, lässt sich in höherer Temperatur aus solchen Chlormetallen, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine geringe Affinität haben, das Metall isolirt erhalten. — So wird namentlich Chlorsilber durch reines oder kohlensaures Kali in der Glühhitze zersetzt, das Chlor des Chlorsilbers wirkt dabei gerade wie freies Chlor, auf das Alkali ein: es entwickelt sich Sauerstoffgas (und kohlensaures Gas), und es bleibt metallisches Silber und Chlorkalium zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieser Methode zur Darstellung des reinen Silbers, indem man



dieses Metall aus seinen Auflösungen in Säuren durch Kochsalzlösung als Chlorsilber niederschlägt, und auf diese Weise von andern Metallen, die mit Chlor im Wasser auflösliche Verbindungen bilden, trennt, hierauf dieses Chlorsilber durch Glühen mit kohlensaurem Kali zersetzt.

4) Aus mehreren Chlormetallen, wie aus Chlorsilber, Chlorquecksilber, Chlorkupfer, Chloruran u. s. f. lässt sich das Metall durch Wasserstoffgas isoliren, welches man durch das erhitzte Chlormetall leitet. Es bildet sich salzsaures Gas und Metall. Chlormetalle, deren Metalle zu dem Sauerstoff und dem Chlor eine sehr grosse Verwandtschaft haben, wie die Alkalimetalle, lassen sich aber auf diese Weise nicht zersetzen.

### 3) *Metalle und Brom.*

Das Brom zeigt in seinem Verhalten zu den Metallen die grösste Analogie mit dem Chlor, so dass fast Alles, was von diesem letzteren angeführt wurde, auch für das Brom gilt. Mehrere Metalle, wie Kalium, Antimon, Zinn, brennen im Bromdampf. Man erhält die Brommetalle im Allgemeinen durch dieselben Methoden, durch welche die Chlormetalle erhalten werden. Auch das Brom treibt, wie das Chlor, den Sauerstoff aus mehreren Metalloxyden bei höherer Temperatur aus, so aus den Oxyden des Kaliums, Natriums, Baryums, Calciums unter lebhafter Feuerentwicklung; dagegen lassen sich die Verbindungen des Broms mit den Metallen der Erden nicht auf diese Weise darstellen. Ob dieses mit Beihülfe von Kohle (vergl. S. 109.) möglich sey, ist nicht untersucht; auf jeden Fall lassen sich diese Brommetalle durch Erhitzen des Metalls in Bromdampf darstellen. — Das Bromsilber und das Quecksilberbromür sind unauflöslich im Wasser. Die meisten Brommetalle werden durch Hitze nicht zersetzt; das Bromgold und Bromplatin aber zersetzen sich in Brom und zurückbleibendes Metall.

Fast

Fast jedes Brommetall hat eine so grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Chlormetall, dass man beide den meisten ihrer Eigenschaften nach nicht von einander unterscheiden könnte. Man erkennt jedoch die Brommetalle oder bromwasserstoffsauren Salze sogleich an der gelben Farbe und den gelbrothen Dämpfen, welche entstehen, wenn man sie mit Chlor oder überhaupt mit Körpern in Berührung bringt, die, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, geneigt sind, anderen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen. Das Chlor treibt nemlich das schwächere Brom aus seinen Verbindungen aus; die Schwefelsäure und Salpetersäure treten an den Wasserstoff der bromwasserstoffsauren Salze Sauerstoff ab, es bildet sich Wasser, schweflige Säure oder Salpetergas, und Brom wird in Freiheit gesetzt, während das Metalloxyd mit unzersetzt gebliebener Schwefelsäure oder Salpetersäure sich verbindet. Das Verhalten der Brommetalle zu der Schwefelsäure ist daher von dem der Chlormetalle darin verschieden, dass erstere durch *wasserhaltige* Schwefelsäure in Brom, Wasser, schweflige Säure und schwefelsaures Salz zersetzt werden, während die Chlormetalle durch *wasserhaltige* Schwefelsäure in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Salz, durch *wasserfreie* Schwefelsäure dagegen zum Theil in Chlor, schweflige Säure und schwefelsaures Metalloxyd sich zersetzen. Die Jodmetalle verhalten sich in dieser Beziehung wie die Brommetalle.

#### 4) *Metalle und Jod.*

Auch das Jod ist in seinem Verhalten zu den Metallen im Allgemeinen dem Chlor und Brom ganz analog, doch sind im Einzelnen die Verschiedenheiten zwischen Jodmetallen einerseits, und Chlor- oder Brom-Metallen andererseits, viel grösser, als die zwischen Chlor- und Brom-Metallen. Die Jodmetalle bilden sich auf dieselben Weisen, wie die Chlormetalle; das Jod verbindet sich aber mit den Metallen

mit geringerer Lebhaftigkeit als das Chlor, höchst selten ist die Verbindung von einer Lichtentwicklung begleitet, und meistens tritt sie erst bei erhöhter Temperatur ein. Viele Jodmetalle werden durch den Sauerstoff in der Glühhitze in Oxyd und sich ausscheidendes Jod zersetzt; die Verbindungen des Jods mit Kalium, Natrium, Wismuth, Blei werden jedoch auf diese Weise nicht zersetzt, vielmehr scheidet das Jod aus Kali, Natron, Blei- und Wismuth-Oxyd den Sauerstoff aus, und verbindet sich mit diesen Metallen. Die meisten Jodmetalle lösen sich im Wasser — als iodwasserstoffsäure Metalloxyde oder als Jodmetalle (?) — auf; Jodsilber, Quecksilber-Jodür und Jodid, Jodblei, Jodkupfer und Jodwismuth sind aber im Wasser unauflöslich. — Sehr viele Jodmetalle sind durch schöne Farben ausgezeichnet; so ist das Jodblei pomeranzengelb, das Quecksilberiodür schön scharlachroth u. s. f. Die Jodmetalle werden durch Chlor sowohl als durch Brom in der Glühhitze zersetzt: es bildet sich Chlor- oder Brom-Metall und Jod, oder Chlor- oder Brom-Jod. Auch durch salzsaures Gas und ohne Zweifel durch bromwasserstoffsäures Gas werden sie in der Glühhitze unter Bildung von iodwasserstoffsäurem Gas in Chlor- oder Brom-Metall zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen alle Jodmetalle in Jod und in schwefelsäures oder salpetersäures Metalloxyd.

##### 5) *Metalle und Fluor.*

Die Fluormetalle sind den Chlormetallen u. s. f. ihren chemischen Beziehungen nach ganz analog. Sie bilden sich theils beim Zusammenbringen von einigen Metallen mit Flusssäure, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird, theils, allgemeiner, beim Zusammenbringen von Flusssäure mit Metalloxyd, wobei Wasser sich bildet. Die meisten Fluormetalle lösen sich im Wasser (als Fluormetalle oder als fluorwasserstoffsäure Metalloxyde) auf. Sie werden weder durch Glühen für sich,

noch mit Kohle gemengt, zersetzt, mehrere verwandeln sich aber, wenn sie an der Luft in einer wasserstoffhaltigen Flamme geglüht werden, in Metalloxyd, indem der Wasserstoff mit dem Fluor zu entweichender Flusssäure sich verbindet, und Sauerstoff vom Metall aufgenommen wird. Wasserfreie Säuren zersetzen sie in der Glühhitze nicht; nur bei Gegenwart von Kieselerde erfolgt eine Zersetzung, indem dann das Metall durch den Sauerstoff der Kieselerde oxydirt wird und als Oxyd mit der wasserfreien Säure in Verbindung tritt, während das Silicium, mit dem Fluor sich verbindend, als Fluorsiliciumgas entweicht. Davy scheint das Fluor isolirt dargestellt zu haben. Er fand nemlich, dass mehrere Fluormetalle, nementlich Fluornatrium, Fluorkalium, Fluorsilber, und Fluorquecksilber durch Chlor in der Glühhitze zersetzt werden. Wurde diese Zersetzung in einem mit geschmolzenem Chlorkalium überzogenem Platingefäss vorgenommen, so entwickelte sich ein Gas von einem besonderen Geruch, der von dem des Chlors verschieden und unangenehmer als dieser war. Der grösste Theil dieses Gases bestand ohne Zweifel in Chlor selbst; es erzeugte jedoch an der Luft dicke Dämpfe und bildete in Berührung mit Glas Fluorsiliciumgas. Wenn gleich wegen der Schwierigkeit, ein zur Aufnahme des Fluors taugliches Gefäss zu erhalten, die Verhältnisse dieses Körpers nicht genauer untersucht werden konnten, so ist doch die Existenz desselben durch die Versuche von Davy ausser Zweifel gesetzt.

---

Die Methoden der Reduction der Metalle aus den Brom- und Jod-Metallen sind im Allgemeinen dieselben, wie die, durch welche die Metalle aus den Chlormetallen reducirt, d. h. isolirt werden. Ueberdiess werden sowohl Brom als Jod aus ihren Verbindungen mit Metallen durch das stärkere Chlor ausgetrieben, und es lässt sich daher die Re-

duction der Brom- und Jod-Metalle auf die der Chlormetalle zurückführen.

Die Fluormetalle werden durch wasserhaltige Säuren, namentlich durch Schwefelsäure sehr leicht zersetzt und in Metalloxyde verwandelt; noch leichter erfolgt diese Zersetzung bei Gegenwart von Kieselsäure, indem Fluorsiliciumgas gebildet wird. Ueberdiess werden wenigstens die meisten Fluormetalle durch Chlor in Chlormetalle verwandelt, und die Reduction der Metalle aus den Fluormetallen lässt sich daher auf die Reduction der Metalle aus den Metalloxyden und den Chlormetallen zurückführen.

Das Verhalten des Chlors, Broms, Jods zu den Metallen ist insofern dem des Sauerstoffs analog, als fürs erste alle Metalle sich mit Chlor u. s. f. verbinden, so wie sich alle Metalle mit dem Sauerstoff verbinden, und als zweitens diese Verbindungen sehr häufig unter beträchtlicher Feuerentwicklung vor sich gehen, gerade wie dieses bei den Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metallen der Fall ist. Eine wichtigere Analogie wird aber dadurch begründet, dass den verschiedenen basischen und sauren Sauerstoffverbindungen eines Metalls bei weitem in den meisten Fällen proportionale Chlor-Brom-Jod-Verbindungen entsprechen. Wenn nemlich ein Metall mit Sauerstoff in einem einzigen Verhältniss sich verbindet und eine Basis bildet, so verbindet es sich auch mit Chlor u. s. f. nur in *einem* Verhältniss; bildet aber ein Metall mit Sauerstoff zwei basische oder eine basische und eine saure Verbindung, so bildet es auch mit Chlor u. s. f. zwei Verbindungen, die den beiden basischen oder der basischen und der sauren Verbindung proportional d. h. so zusammengesetzt sind, dass durch Wasserzersetzung eine Wasserstoffsäure und jene zwei basischen, oder jene basische und saure Verbindung entstehen. — So gibt es nur *eine* Verbindung des Bleis, Wismuths, Zinks, Sil-

bers, u. s. f. mit dem Sauerstoff, welche Salzbasis ist, und alle diese Metalle bilden mit Chlor auch nur *eine*, ihrer Salzbasis entsprechende, Verbindung. Das Mangan bildet mit Sauerstoff nur *eine* Verbindung, welche eine kräftige Salzbasis ist, nemlich das Oxydul, und diesem entspricht auch eine Chlorverbindung; mit einer viel grösseren Sauerstoffmenge verbunden bildet das Mangan zwei Säuren, Mangansäure und Uebermangansäure, und der letzteren dieser Säuren entspricht eine Chlorverbindung, welche durch Zersetzung des Wassers in Salzsäure und Uebermangansäure zerfällt; dem Manganoxyd aber, welches mit Säuren nur äusserst lose sich verbindet, so wie dem Mangansuperoxyd gibt es keine entsprechende Chlorverbindungen. Ob es ein der Mangansäure proportionales Chlormangan gebe, ist nicht untersucht, aber nicht sehr wahrscheinlich, weil die Mangansäure für sich nicht scheint bestehen zu können, sondern in Manganoxyd und Uebermangansäure sich zersetzt, sobald man sie aus ihren Verbindungen zu isoliren sucht. — Ein der Mangansäure proportionales Chlormangan würde daher durch Wasser in Salzsäure, Manganoxyd und Uebermangansäure zersetzt werden. Das Antimon bildet mit Sauerstoff eine Salzbasis und zwei Säuren, und man kennt auch eine der Salzbasis und eine der einen Säure, (Antimonsäure) entsprechende Chlorverbindung; ebenso gibt es ein dem Chromoxydul, und ein anderes der Chromsäure entsprechendes Chlorchrom; den beiden Salzbasen, welche das Quecksilber und Eisen mit Sauerstoff bilden, gibt es entsprechende Chlorverbindungen; ebenso gibt es eine dem Kobaltoxyd, dem Nickeloxyd, aber keine dem Kobalt- und Nickel-Superoxyd entsprechende Chlorverbindung.

Bei den dem Chlor analogen Körpern, Brom, Jod, Fluor findet ein ähnliches Verhalten statt, so weit dieses überhaupt bis jetzt untersucht worden ist; — so gibt es z. B. dem Chrom- und Mangan-Oxydul, so wie der Chrom- und der Uebermangan-Säure entsprechende Fluorverbindungen.

Der wesentliche Unterschied in dem Verhalten des Sauerstoffs einerseits, und des Chlors, Broms, u. s. f. andererseits zu den Metallen ist nun aber der, dass der Sauerstoff unmittelbar nur Salzbasen oder Säuren, aber keine Salze bil-

det, während das Chlor u. s. f. unmittelbar (nach der Ansicht von Berzelius) Salze bildet, oder doch wenigstens solche Verbindungen, die durch Zersetzung des Wassers Salze werden. Dieses gilt jedoch nur für diejenigen Chlormetalle u. s. f., welche den Salzbasen entsprechen; denn die den Säuren entsprechenden Chlormetalle zerfallen durch Wasser in Salzsäure und Metallsäure, und man wird diese Chlorverbindungen ebenso wenig Salze nennen können, als man die Verbindungen des Chlors u. s. f. mit den nicht-metallischen, mit Sauerstoff nur Säuren bildenden Elementen, wie Schwefel, Selen, Phosphor, Salze nennt,

Da die nicht-metallischen Elemente mit Sauerstoff nur Säuren und keine Salzbasen, die metallischen aber vorzugsweise Salzbasen bilden, so kann man sagen, der Sauerstoff bedürft, um Salze zu bilden, beider Klassen von Körpern, der nicht-metallischen und der metallischen, während das Chlor u. s. f. nur die metallischen in Anspruch nimmt, und mit diesen allein Verbindungen bildet, die man entweder selbst schon als Salze betrachten kann, oder die doch durch Wasserzersetzung eine salzartige Zusammensetzung erhalten. — Ich werde bei den Salzen hierauf noch einmal zurückkommen.

#### 6) *Metalle und Schwefel.*

Der Schwefel zeigt sich in seinem Verhalten zu den Metallen dem Sauerstoff, Chlor u. s. f. in mancher Hinsicht sehr analog. Er verbindet sich mit den Metallen unter Wärmeentwicklung; mit mehreren, wie der Sauerstoff, das Chlor u. s. f. unter wirklicher Verbrennungerscheinung. Wenn man Schwefel in einem Glaskolben erhitzt, bis dieser mit Schwefeldampf erfüllt ist, so entzünden sich darin sehr dünne Blättchen von Kupfer oder Silber mit Lebhaftigkeit; oder wenn man in einer gläsernen Röhre 1 Th. Schwefel mit 3 Theilen Kupfer gemengt mässig erhitzt, so kommt auf einmal die

Masse ins Glühen und ist dann in Schwefelkupfer verwandelt.

Was zuerst die Darstellung der Schwefelmetalle betrifft, so können grösstentheils dieselben Methoden angewendet werden, durch welche man die Chlormetalle u. s. f. erhält. Man erhält die Schwefelmetalle;

1) *Durch unmittelbares Erhitzen des Metalls mit Schwefel.* Bei der gewöhnlichen Temperatur geht die Verbindung der Metalle mit dem Schwefel nicht vor sich, vielmehr tritt sie bei den meisten Metallen erst über dem Siedpunkt des Schwefels ein. Ist daher das Metall leicht schmelzbar, so mengt man dasselbe mit dem Schwefel und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Tiegel; ist aber das Metall schwer schmelzbar, so würde die grösste Menge des Schwefels sich verflüchtigen, bevor die Verbindung erfolgen könnte; man bringt daher in diesem Fall entweder den Tiegel zuerst ins Rothglühen, trägt das Gemenge nach und nach ein, erhitzt stärker, und wirft noch Schwefel nach, wenn man vermuthet, dass das Metall noch nicht die gehörige Menge von Schwefel aufgenommen habe, oder man bringt den Schwefel in den untern Theil des Tiegels, die Metallfeile darüber, umgibt den bedeckten Tiegel in einem Windofen mit toden Kohlen und legt glühende darüber, so dass durch die von oben nach unten sich verbreitende Hitze zuerst die Metallfeile erhitzt wird, und der sich bildende Schwefeldampf mit dem schon heissen Metall in Berührung kommt; oder man erhitzt das Metall in einer Röhre, und treibt den Schwefel in Dämpfen durch. — Wenn das Metall zu dem Sauerstoff eine sehr grosse Verwandtschaft hat, wie die Metalle der Alkalien, so kann diese Operation nicht in einem Tiegel bewerkstelligt werden, weil das Metall verbrennen würde; man verrichtet sie dann in einer nach oben gekrümmten, mit Stickgas oder Wasserstoffgas gefüllten Röhre über Queck-



silber; auf diese Art stellt man Schwefelkalium, Schwefelnatrium dar.

Durch diese Methode lassen sich bei weitem die meisten Metalle, namentlich auch die Metalle der Erden, mit Schwefel verbinden; nur bei sehr wenigen Metallen, wie namentlich dem Gold, findet sie keine Anwendung.

2) *Durch Erhitzen des Schwefels mit einem Metalloxyd.* Diese Methode findet gleichfalls eine sehr häufige, wenn gleich nicht ganz so allgemeine Anwendung, wie die erste; ein Theil Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu schwefliger Säure, (oder auch zu unterschwefliger Säure oder zu Schwefelsäure) während ein anderer Theil mit dem Metall Schwefelmetall bildet. Die Erden werden jedoch auf diese Weise durch Schwefel nicht zersetzt, und auch das Gold des Goldoxyds lässt sich so mit Schwefel nicht verbinden. Die Metalle der Alkalien lassen sich durch diese Methode zwar mit Schwefel verbinden, aber die erhaltenen Schwefelmetalle sind nicht rein, sondern entweder mit schwefelsaurem oder mit unterschwefligsaurem Alkali gemengt (vergl. S. 150. 151.). Anders verhalten sich die sogenannten *eigentlichen* (schweren) Metalloxyde zu dem Schwefel. Wenn hier überhaupt eine Zersetzung eintritt, wie es bei der grösseren Mehrzahl der Fall ist, so bildet sich, wegen der geringeren Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Metalloxyd, kein schwefelsaures Salz, sondern die ganze Sauerstoffmenge des Oxyds verbindet sich mit Schwefel zu entweichendem schwefligsaurem Gas, und es bildet sich reines Schwefelmetall; — so beim Erhitzen der Wolframsäure, Molybdaensäure, arsenigen Säure, des Tellur-Wissmuth-Blei-Eisen-Kupfer-Oxyds u. s. w. mit Schwefel. — Einige wenige Metalloxyde werden hiebei wenigstens anfangs nur theilweise zersetzt, insofern das gebildete Schwefelmetall eine Neigung hat, sich mit dem Metalloxyd desselben Metalls chemisch zu verbinden; — so erhält man beim Erhitzen des

Manganoxyds mit Schwefel, Manganoxydul dem Schwefelmangan beigemenget; bei mehrmaligem Glühen mit frischem Schwefel wird jedoch fast alles Manganoxydul in Schwefelmangan verwandelt. — Einige eigentliche Metalloxyde lassen sich nun aber durch blosses Glühen mit Schwefel nicht mit demselben verbinden, wie das Titan - Tantal - Uran - Chrom - Cerium - Oxyd; die drei letzteren können jedoch in Schwefelmetalle verwandelt werden, wenn man sie mit kohlen saurem Kali oder Natron und Schwefel vermischt und das Gemenge in einem Porzellantiegel gelinde erhitzt, bis sich der Schwefel mit der Masse verbunden hat. Der Tiegel wird dann, mit seinem Deckel bedeckt, allmähig,  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, bis zum Rothglühen erhitzt, worauf man die Masse erkalten lässt und mit Wasser behandelt, welches das Schwefelkalium oder Schwefelnatrium auflöst, und das verlangte Schwefelmetall in Form eines glänzenden, krystallinischen Pulvers ungelöst zurücklässt. — Es bildet sich nemlich hiebei, da der Schwefel im Ueberschuss zugesetzt wird, ein mit Schwefel übersättigtes Schwefelkalium, von welchem sich ein Theil, durch den Sauerstoff des Oxyds, in schwefelsaures Kali verwandelt, indess das Metall mit einem Theil des überschüssigen Schwefels sich verbindet. — Die meisten elektronegativen Metalle bilden mit Schwefel Verbindungen, welche von dem alkalischem Schwefelmetall und mit diesem vom Wasser aufgelöst werden, daher können die Verbindungen solcher Metalle mit Schwefel durch diese Methode nicht isolirt dargestellt werden; aber sie gibt gerade dadurch ein vortreffliches Mittel an die Hand, gewisse elektronegative Metalle, namentlich das Arsenik, von elektropositiven zu trennen. — So erhält man durch Glühen von Arsenik - Nickel und Arsenik - Kobalt mit Schwefel und kohlen saurem Kali, Schwefelnickel oder Schwefelkobalt, Schwefelarsenik und Schwefelkalium, welche beide letztere mit einander verbunden im Wasser sich lösen; das Nickel und Kobalt lassen sich daher auf diese Weise vom Arsenik befreien, dessen vollständige Entfernung durch andere Methoden sehr schwierig ist.

3) *Durch Erhitzen des Metalls in Schwefelwasserstoffgas* lassen sich mehrere Schwefelmetalle darstellen. — Man bedient sich jedoch dieser Methode zur Darstellung der Schwefelmetalle nie; die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases selbst lässt sich aber durch dieselbe sehr bestimmt erweisen, indem namentlich Zinn, welches in Schwefelwasserstoffgas geschmolzen wird, mit dem Schwefel sich verbindet, und Wasserstoffgas von unverändertem Umfang zurücklässt.

4) *Durch Zersetzung der Metalloxyde mittelst Schwefelwasserstoff*, wobei sich Wasser und Schwefelmetall bildet. — Diese Zersetzung kann unter verschiedenen Umständen statt finden. Das Schwefelwasserstoffgas wirkt a) auf das reine Metalloxyd bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser ein; b) auf das mit einer Säure zu einem in Wasser aufgelösten Salz verbundene Oxyd; c) wirkt der mit einer Basis verbundene Schwefelwasserstoff (hydrothionsaures Salz) auf das Metallsalz ein. Ausser den Erden lassen sich bei weitem die meisten Metalloxyde nach n<sup>o</sup>. a in Schwefelmetalle verwandeln; mehrere schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wie Bleioxyd, Silberoxyd; andere bei erhöhter Temperatur, wie reine oder mit Kohlensäure verbundene Alkalien, die in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange erhitzt werden, als Wasser sich bildet. — Auch nach n<sup>o</sup>. b lassen sich mehrere Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandeln, und zwar alle diejenigen, deren Schwefelmetalle durch Säuren nicht zersetzt werden. Die Alkalien und Erden, so wie die Oxyde des Ceriums, Titans, Tantals, Chroms, Mangans, Zinks, Eisens, Kobalts, Nickels, werden jedoch durch Schwefelwasserstoffgas auf diese Weise nicht in Schwefelmetalle verwandelt, d. h. sie werden aus ihren Auflösungen in Säuren durch dieses Gas nicht gefällt, zumal wenn die Oxyde mit einer stärkeren Mineralsäure verbunden sind, und wenn ein Ueberschuss von Säure vorhanden ist. — Daher bedient man sich des Schwefelwasserstoffgases mit so

grossem Vortheil, um mehrere Metalle von einander zu trennen, besonders in den Fällen, wo es sich entweder davon handelt, ein durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällbares Metall von solchen Metallen zu befreien, welche durch dieses Gas gefällt werden, wie z. B. bei der Abscheidung des Urans aus der Pechblende, wobei Arsenik, Kupfer, Blei durch Schwefelwasserstoffgas, als Schwefelmetalle, entfernt werden, oder wo man ein in einer Flüssigkeit aufgelöstes Metall theils in der Absicht ausscheidet, um seine Gegenwart bestimmt erkennen und weitere Versuche mit dem Schwefelmetall anstellen zu können, wie bei dem Arsenik, theils in der Absicht, um eine Flüssigkeit von einem im Ueberschuss zugesetzten Metall wieder zu befreien, das man um gewisser Zwecke willen in dieselbe gebracht hatte, wie dieses bei dem Blei so häufig der Fall ist, wenn durch essigsaures Bleioxyd irgend ein Körper, z. B. Schwefelsäure, organische Substanz, der mit dem Bleioxyd eine unauflösliche Verbindung eingeht, aus einer Flüssigkeit ausgeschieden worden ist, und nun der Ueberschuss des Bleioxyds wieder entfernt werden soll. — Von den drei angeführten Arten, die Metalle durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle zu verwandeln, ist jedoch n<sup>o</sup>. c die am allgemeinsten anwendbare, und es lassen sich sogar mittelst derselben Schwefelmetalle darstellen, die man auf gar keine andere Weise erhalten kann. Wenn man nemlich den Schwefelwasserstoff in Verbindung mit einer Basis auf ein Metallsalz einwirken lässt, so entsteht keine freie Säure, und es können daher auf diese Weise auch solche Schwefelmetalle dargestellt werden, welche durch Säuren zersetzt werden. Ob dann in solchen Fällen immer der Schwefel mit dem Metall, und der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser sich verbinde, oder ob der Schwefelwasserstoff mit dem Metalloxyd ein unauflösliches hydrothionsaures Metalloxyd bilde, ist zwar nicht immer bestimmt ausgemittelt, doch ist ersteres wahrscheinlicher. — So lassen sich die Verbindungen des Eisens, Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, (welche Metalle aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht ge-

fällt werden) mit Schwefel darstellen, wenn man ein im Wasser aufgelöstes Salz, bei welchem eines von diesen Metallen Basis ist, mit hydrothionsaurem Kali vermischt. Aber aus den Salzen, welche die Alkalien, die Erden, die Oxyde des Ceriums, Titans, Tantals, Chroms mit Säuren bilden, lassen sich auch auf diese Weise keine Schwefelmetalle erhalten. — Dagegen können durch diese Methode Schwefelmetalle von Sättigungsgraden erhalten werden, welche auf keine andere Weise dargestellt werden können. Der Schwefel verbindet sich nemlich, gerade wie der Sauerstoff, das Chlor u. s. f., mit den meisten Metallen in mehreren Verhältnissen, namentlich verbindet er sich mit dem Kalium und Natrium in sehr vielen Verhältnissen, und diese letzteren Verbindungen sind sämmtlich im Wasser löslich. Der Einfachheit wegen wollen wir annehmen, dass sich diese Verbindungen im Wasser als solche, d. h. ohne dass eine Wasserzersetzung statt findet, lösen. Bringt man nun zu einem in Wasser aufgelösten Metallsalz eine solche mit Schwefel übersättigte Kaliumverbindung, ebenfalls in Wasser aufgelöst, hinzu, so wird, indem das Kalium mit dem Sauerstoff des Metalloxydes und der Säure des Metallsalzes ein Kalisalz bildet, das Metall des Metallsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Schwefel niederfallen; dieser Schwefel kann entweder, seiner ganzen Menge nach, mit dem Metall chemisch verbunden seyn, oder es kann nur ein Theil desselben in chemischer Verbindung sich befinden, der übrige aber mechanisch beigemischt seyn.

5) *Durch Schwefelkohlenstoff, dessen Dämpfe man über das glühende Metalloxyd leitet.* — Auf diese Weise lassen sich einige Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandeln, bei welchen entweder alle, oder die meisten andern Methoden ohne Erfolg bleiben; namentlich lassen sich so Verbindungen des Schwefels mit Tantal, Chrom, Titan, darstellen. Der Sauerstoff des Metalloxyds verbindet sich dabei mit der

Kohle des Schwefelkohlenstoffs zu Kohlenoxydgas oder zu Kohlensäure. —

6) *Durch Wasserstoffgas, welches man in der Glühhitze auf schwefelsaure Metalloxyde einwirken lässt.* — Mehrere schwefelsaure Metalloxyde werden durch Wasserstoffgas in der Glühhitze in Schwefelmetalle verwandelt, indem der Sauerstoff der Säure und des Oxyds mit dem Wasserstoff zu Wasser sich verbindet; so namentlich die schwefelsauren Alkalien, welche die Schwefelsäure auch bei sehr hoher Temperatur nicht fahren lassen und wobei die Bildung eines Schwefelmetalls durch eine grosse Verwandtschaft des Schwefels zu dem Metall begünstigt wird. Diese Methode ist auch besonders geeignet, reines Schwefel-Kalium-, Natrium-, Baryum, in Absicht auf Zusammensetzung den neutralen schwefelsauren Salzen dieser Alkalien entsprechend, darzustellen. — Die meisten andern schwefelsauren Metalloxyde liefern jedoch, auf diese Weise behandelt, kein reines Schwefelmetall: theils entwickelt sich, neben Wasser, schweflige Säure und später Schwefelwasserstoffgas, und es bildet sich Metall neben Schwefelmetall, wie bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf glühendes schwefelsaures Bleioxyd; theils bildet sich, indem neben Wasser schweflige Säure sich entwickelt, eine Verbindung von Schwefelmetall mit Metalloxyd, (Oxysulphurettum) in welcher das Metall zwischen Sauerstoff und Schwefel gleich vertheilt ist, so bei Mangan, Zink und Kobalt; theils bildet sich gar kein Schwefelmetall, indem blos die Schwefelsäure durch den Wasserstoff unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure zersetzt wird, und das Metalloxyd, wegen der grossen Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff unverändert bleibt, wie bei den schwefelsauren Erden, selbst bei der schwefelsauren Bittererde, ungeachtet diese beim Glühen die Säure nicht fahren lässt.

7) *Durch Glühen schwefelsaurer Metalloxyde mit Kohle.* Auch diese Methode ist sehr anwendbar, um schwefelsaure Alkalien in Schwefelmetalle zu verwandeln. — Ist das entstehende Schwefelmetall leicht schmelzbar, wie z. B. Schwefelkalium, so hat man gar nicht nöthig, das schwefelsaure Salz mit

der Kohle zu vermengen, man darf blos das Kohlenpulver in einen Tiegel über das zuvor geglühte Salz fest einstampfen und den Tiegel, nachdem man seinen Deckel mit Thon zugeklebt hat, weissglühen. Das leicht schmelzbare Schwefelmetall bildet Kugeln, die vermöge ihrer grösseren specifischen Schwere auf den Boden des Tiegels fallen, so dass das schwefelsaure Salz dennoch immer in Berührung mit Kohle bleibt, wodurch die Zersetzung beschleunigt wird. Ist dagegen das Schwefelmetall unerschmelzbar, so geht die Zersetzung langsam von statten, weil die Kohle durch das gebildete Schwefelmetall hindurch auf das noch unzersetzte schwefelsaure Salz wirken muss, wie bei dem schwefelsauren Baryt. Wenn es nun gleich in einem solchen Fall ganz unzweckmässig seyn würde, die Kohle, ohne sie mit dem schwefelsauren Salz zu mengen, blos über dieses zu legen, da wo eine Beimengung von Kohle zu dem Schwefelmetall nichts zu bedeuten hat, so ist es doch schon an sich von grossem Interesse, dass die Zersetzung, wenn auch langsamer, doch endlich erfolgt, durch eine Art von Cementation, ohne dass die Kohle in unmittelbarer Berührung mit dem schwefelsauren Salz sich befindet, und dass sich sogar auf diese Weise ein ganzes Stück von krystallisirtem schwefelsaurem Baryt in Schwefelbaryum verwandeln lässt. Es lässt sich ferner, wenn das Schwefelmetall nicht flüchtig ist, durch diese Methode der Beweis sehr einfach führen, dass beim Glühen des schwefelsauren Baryts, Strontians, Kalks mit Kohle, nicht blos die Schwefelsäure, sondern auch die Basis reducirt wird. Der Gewichtsverlust nemlich, den z. B. der schwefelsaure Baryt erleidet, indem er sich so in Schwefelbaryum verwandelt, entspricht genau der Summe des Sauerstoffs der Schwefelsäure und des Baryts. Die vollständige Reduction des schwefelsauren Salzes zu Schwefelmetall erfolgt jedoch in diesem Falle nur in der Weissglühhitze; in der Rothglühhitze dagegen bleibt ein Theil des Alkalis unzersetzt, während die mit demselben verbundene Schwefelsäure zu Schwefel reducirt wird, welcher mit dem gebildeten Schwefelmetall in Verbindung tritt. Man erhält daher ein Schwefelmetall von grösserem Schwefelgehalt als dasjenige, welches dem neutralen schwefelsauren Alkali entspricht. Daher mag es kommen, dass das durch Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Baryt und Kohle erhaltene

Schwefelbaryum gewöhnlich mit gelber Farbe im Wasser sich löst, während ein durch sehr heftiges Glühen erhaltenes Schwefelbaryum mit *ausgekochtem* Wasser eine farblose Flüssigkeit bildet; an der Luft wird jedoch auch diese Flüssigkeit bald gelb, indem der Sauerstoff der Luft mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs von einem Theil des schwefelwasserstoffsäuren Baryts zu Wasser sich verbindet, und der freiwerdende Schwefel mit unzersetztem schwefelwasserstoffsäurem Baryt zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit in Verbindung tritt, die mithin schwefelhaltigen schwefelwasserstoffsäuren Baryt (d. h. hydrothionsäuren und hydrothionigsäuren Baryt) und freien Baryt enthält, und daher; durch Säuren zersetzt, Schwefel (l<sup>ac</sup> sulphuris) fallen lässt. Bei der Annahme, dass sich das Schwefelbaryum *als solches* im Wasser löse; würde der Sauerstoff der Luft einen Theil Baryum des Schwefelbaryums zu Baryt oxydiren; und die Auflösung somit Schwefelbaryum mit überschüssigem Schwefel neben Baryt enthalten. — Auch mehrere andere schwefelsaure Metalloxyde lassen sich durch Glühen mit Kohle in entsprechende Schwefelmetalle verwandeln, d. h. in solche, in welchen das Verhältniss des Schwefels zu dem Metall dasselbe ist, wie in dem schwefelsäuren Salz, aus welchem sie entstanden, (z. B. schwefelsäures Zinkoxyd, Manganoxyd, Eisenoxydul) man erhält aber in der Regel weniger Schwefelmetall, als man erhalten sollte, theils weil aus diesen schwefelsäuren Salzen durch blosse Hitze die Schwefelsäure ausgetrieben; mithin ein Theil des Salzes zersetzt wird, ehe die Reduction bis zum Mittelpunkt der Masse sich fortpflanzen könnte, theils weil die Kohle selbst sehr vielen Schwefelmetallen den Schwefel entzieht, und mit demselben als Schwefelkohlenstoff entweicht. — Noch andere schwefelsaure Metalloxyde bilden ein Schwefelmetall, welches nur halb soviel Schwefel enthält, als das Salz, aus welchem es entstand. — Diess ist z. B. der Fall bei dem schwefelsäuren Kupferoxyd, offenbär desswegen, weil das diesem Salz entsprechende Schwefelmetall beim Glühen die Hälfte des Schwefels fahren lässt; denn es versteht sich von selbst, dass durch diese Methode überhaupt nur solche Schwefelmetalle gebildet



werden können, welche durch Glühen nicht zersetzt werden. — Solche schwefelsaure Metalloxyde endlich, welche die Säure bei höherer Temperatur fahren lassen, und deren Metalle zu dem Sauerstoff eine sehr grosse Verwandtschaft haben, wie es bei den schwefelsauren Erden der Fall ist, verlieren alle Säure, es bildet sich kein Schwefelmetall, und das Metalloxyd bleibt rein zurück. — Nur bei der schwefelsauren Bittererde erzeugt sich etwas Schwefelmagnesium, nebst einem grossen Ueberschuss von Bittererde, und die Bittererde gibt auch durch dieses Verhalten zu erkennen, dass sie zwischen den Alkalien und Erden in der Mitte stehe.

Der Schwefel verbindet sich mit den meisten Metallen in mehr als einem Verhältniss, und jedem Oxyd eines Metalls entspricht in der Regel auch eine Schwefelverbindung desselben Metalls. Unter den verschiedenen Schweflungsstufen eines Metalls gibt es gewöhnlich nur eine, welche, wenn sie bei abgehaltenem Zutritt der Luft geglüht wird, allen Schwefel zurückhält, und meistens ist es diejenige, welche der stärksten Salzbasis entspricht, die dasselbe Metall mit Sauerstoff bildet, d. h. welche so zusammengesetzt ist, dass wenn das Metall durch den Sauerstoff des Wassers in diese Oxydationsstufe sich verwandelte, der Wasserstoff des zersetzenden Wassers genau hinreichen würde, den Schwefel in Schwefelwasserstoffgas zu verwandeln. Hieraus folgt ferner, dass wenn ein solches Schwefelmetall zu einem schwefelsauren Metalloxyd sich oxydirt, ein *neutrales* schwefelsaures Salz gebildet werden muss. Stellen wir uns nemlich zuerst vor, das Schwefelmetall verwandle sich in schwefelwasserstoffsäures Metalloxyd, so beträgt das Volumen des Wasserstoffs der Säure das doppelte von dem Volumen des Sauerstoffs der Basis. Soll sich aber der Schwefel des Schwefelwasserstoffgases in Schwefelsäure verwandeln, so muss sich das Wasserstoffgas desselben gegen ein anderthalbmal so grosses Volumen Sauerstoffgas austau-

tauschen, mithin enthält die Schwefelsäure des zu bildenden schwefelsauren Salzes dreimal so viel Sauerstoff als die Basis, d. h. das Salz ist ein neutrales, denn die Erfahrung lehrt, dass in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Säure das Dreifache ist von dem der Basis. — Das so eben Gesagte wird jedoch erst bei der Lehre von dem Mischungsgewicht ganz deutlich werden. — Wenn ein Metall mit Sauerstoff zwei Salzbasen bildet, und wenn einer jeden derselben eine Schwefelverbindung entspricht, so wird sich wiederum, wenn diese Schwefelmetalle unter Einwirkung von Säuren durch Wasser zersetzt werden, ein mit Schwefel gesättigtes Schwefelwasserstoffgas bilden, und die Säure wird sich mit dem zu gleicher Zeit gebildeten Oxydul oder Oxyd verbinden, wie dieses bei den Verbindungen des Kupfers mit Schwefel der Fall ist; es kann jedoch auch eine andere Art von Zersetzung statt finden, wenn nemlich das Metall vorzugsweise geneigt ist, eine höhere Schwefelverbindung zu bilden, als diejenige ist, welche dem Oxyd entspricht. — So gibt es ein Eisenoxydul und ein Eisenoxyd, und diesen entsprechende Schwefelverbindungen: das dem Oxydul entsprechende Schwefeleisen wird durch verdünnte Säuren in Schwefelwasserstoffgas und in ein Eisenoxydulsalz zersetzt, aber das dem Oxyd entsprechende Schwefeleisen zersetzt sich nicht in Schwefelwasserstoffgas und Oxydsalz, sondern es wird eine noch höhere Schwefelverbindung neben Schwefelwasserstoffgas und Eisenoxydulsalz gebildet.

Sehr viele Metalle verbinden sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen, als mit dem Sauerstoff: so verbindet sich z. B. das Kalium mit dem Schwefel in wenigstens 5 verschiedenen Verhältnissen, während man nur 2 Verbindungen dieses Metalls mit dem Sauerstoff mit Bestimmtheit kennt; das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel in 4 Verhältnissen, während man nur 2 Sauerstoffverbindungen kennt. Es würde schon angeführt, dass höhere Schwefelverbindungen anderer Metalle mittelst der entsprechenden Kaliumverbindungen des Schwefels

dargestellt werden können. Solche Schwefelverbindungen, welche einer nicht existirenden höheren Oxydationsstufe entsprechen, werden durch verdünnte Säuren entweder gar nicht zersetzt, wie eine gewisse Verbindung des Eisens mit Schwefel, (Schwefelkies), oder, wenn sie zersetzt werden, scheidet sich neben dem sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgas unverbundener Schwefel aus.

Alle Schwefelmetalle sind fest, die meisten sind spröde, auch wenn die Metalle sehr dehnbar sind. Einige zeigen Metallglanz, sind undurchsichtig, wie z. B. Schwefeleisen, und heissen dann *Kiese*; andere sind ohne Metallglanz, durchscheinend, und führen dann den Namen *Blenden*, z. B. Schwefelzink. Die meisten sind krystallisirbar. Ihr specif. Gewicht ist immer geringer, als das des Metalls, wenn dieses letztere nicht; wie es bei dem Kalium und Natrium der Fall ist, geringer ist, als das des Schwefels. Die Schwefelverbindungen der leicht schmelzbaren Metalle sind schwerer, die der schwer schmelzbaren leichter schmelzbar, als das Metall; die Verschiedenheit in dem Grad der Schmelzbarkeit ist gewöhnlich sehr beträchtlich. Meistens sind die Schwefelmetalle weniger flüchtig als das reine Metall, übrigens lassen sich einige schon unter der Rothglühhitze verdampfen, wie Schwefelquecksilber, Schwefelarsenik.

Von den Schwefelmetallen, welche sich durch Hitze nicht verflüchtigen lassen, scheint nur das Schwefelgold durch höhere Temperatur in verdampfenden Schwefel und zurückbleibendes Metall zersetzt zu werden; die übrigen werden entweder, wenn sie bei abgehaltenem Zutritt der Luft geglüht werden, gar nicht zersetzt, oder es verflüchtigt sich hierbei in der Regel nur so viel Schwefel, dass ein Schwefelmetall zurückbleibt, welches der stärksten Salzbasis dieses Metalls entspricht. — Vollkommen trockenes Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft zeigt auf die Schwefelmetalle bei der gewöhnlichen Temperatur keine Einwirkung; alle

werden aber bei einer höheren Temperatur durch reines Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft zersetzt, wobei theils schwefligsaures Gas und Metall oder Metalloxyd, theils schwefelsaures Metalloxyd sich bildet. — Schwefligsaures Gas und Metall bildet sich da, wo die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff sehr gering ist, wie beim Erhitzen der Schwefelverbindungen der edlen Metalle, des Schwefelquecksilbers (Zinnobers), an der Luft; schwefligsaures Gas und Metalloxyd da, wo die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff grösser, aber die Verwandtschaft des Oxyds zu der Schwefelsäure nicht sehr gross ist, wie bei Schwefel - Antimon, - Wismuth u. a., auch bei dem Schwefeleisen in hoher Temperatur; schwefelsaures Metalloxyd da, wo die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff und des Oxyds zu der Schwefelsäure beträchtlich ist, wie bei dem Schwefelkupfer, bei dem Schwefeleisen in nicht zu hoher Temperatur, zum Theil beim Schwefelzink, besonders aber bei den Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefel. — Feuchtes Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft wirken bei der gewöhnlichen Temperatur auf solche Schwefelmetalle oxydierend ein, deren Metalle leicht oxydirbar sind, wie die Metalle der Alkalien, das Eisen u. s. f.

Während bei weitem die meisten Chlormetalle im Wasser (als solche, oder als salzsaure Metalloxyde) löslich sind, so sind dagegen die wenigsten Schwefelmetalle im Wasser löslich. — Im Wasser lösen sich vorzüglich auf die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle, auch einige Schwefelverbindungen der Erdmetalle, wie Schwefelberyllium; die Verbindungen aller übrigen Metalle mit Schwefel sind aber entweder im Wasser ganz unauflöslich, oder wenn auch der seltene Fall eintritt, dass sich einige, wie z. B. das Schwefelarsenik, im Wasser lösen, wenn man sie demselben in fein zertheiltem Zustand darbietet, so werden sie doch durch Säuren daraus niedergeschlagen. — Dagegen lösen sich mehrere Schwefelmetalle, namentlich die von elektronegativen Metallen gebildeten, die entweder nicht, oder nur unter besondern Umständen im Wasser löslich sind, wie Schwefelantimon, Schwefelarsenik, unter Vermittlung der für sich auflöslichen, durch elektropositive

Metalle gebildeten Schwefelmetalle, im Wasser auf, und lassen sich daraus durch stärkere Säuren wieder niederschlagen. — Es entsteht nun hier wiederum die Frage, wie man diese Auflösungen der Schwefelmetalle in Wasser zu betrachten habe, ob sie sich als solche im Wasser lösen, oder ob das Wasser zersetzt werde und ein hydrothionsaures Metalloxyd sich bilde? Diese Frage lässt sich für die Schwefelmetalle eben so wenig mit Bestimmtheit entscheiden, als für die Chlormetalle u. s. f.

Einige Schwefelmetalle verbinden sich, wie schon angeführt wurde, mit dem Oxyd desselben Metalls, andere, (Kalium), verbinden sich mit Schwefelwasserstoff, viele endlich verbinden sich unter sich, meistens in bestimmten Verhältnissen, und mehrere solcher zusammengesetzter Schwefelmetalle kommen in der Natur vor.

Die *Reduction* der Metalle aus den Schwefelmetallen ist in der Regel complicirter als die aus den Oxyden: diese letzteren braucht man in den meisten Fällen blos mit Kohle zu glühen, um das Metall zu erhalten. Mehrere Schwefelmetalle werden zwar auch durch Glühen mit Kohle zersetzt unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, aber es wird hierzu eine sehr hohe Temperatur erfordert, und nicht immer vermag die Kohle den ganzen Schwefelgehalt zu entziehen; man wendet daher diese Methode nie an. Wasserstoffgas entzieht nur wenigen Schwefelmetallen den Schwefel, mit welchem es sich zu Schwefelwasserstoffgas verbindet, wenn man es über das glühende Schwefelmetall leitet, namentlich dem Antimon, Wismuth, Silber, also gerade solchen Schwefelmetallen, aus welchen sich das Metall auch auf andere Weise sehr leicht isoliren lässt; andere Metalle treten den Schwefel nur theilweise, die meisten gar nicht an das Wasserstoffgas ab. Aus einigen Schwefelmetallen lässt sich das Metall auf die Weise erhalten, dass man sie mit einem Metall erhitzt, das zu dem Schwefel eine grössere

Verwandtschaft hat: so aus Schwefel-Quecksilber, — Antimon,-Wismuth, durch Glühen mit Eisen, wobei Schwefel-eisen gebildet wird. Die gebräuchlichste Methode, die Metalle aus ihren Schwefelverbindungen zu isoliren, besteht jedoch darinn, dass man das Schwefelmetall zuerst in ein Metalloxyd verwandelt, und dieses letztere dann durch Glühen mit Kohle reducirt. Dieses geschieht durch das *Abschwefeln* oder *Rösten*, indem das Schwefelmetall gelinde, unter häufigem Umrühren, an der Luft erhitzt wird. Der Schwefel entweicht als schweflige Säure und das Metall bleibt in der Regel oxydirt zurück. — Ist jedoch seine Verwandtschaft zum Sauerstoff sehr gering, so bleibt es rein zurück, und man erhält daher z. B. aus Schwefelquecksilber, Schwefelsilber, reines Metall. Auch in dem Fall, wenn bei diesem Rösten der Sauerstoff der Luft nicht hinreicht, den Schwefel und zugleich das Metall zu oxydiren, erhält man reines Metall, wie z. B. bei dem Rösten des Schwefelbleis, wo dann gerade dieses ohne allen Zusatz erhaltene Blei das reinste ist. Gewöhnlich bildet sich auch schwefelsaures Metalloxyd, und man kann dann durch Zusatz einer Basis (Kalk), welche sich mit der Säure verbindet, das Oxyd von der Säure trennen, wie dieses beim Ausscheiden des Bleis aus dem Schwefelblei üblich ist. Zu der Reduction des gebildeten Metalloxyds bedarf man nicht einmal immer der Kohle; sie kann bisweilen durch beigemengtes Schwefelmetall selbst bewirkt werden, indem der Schwefel mit dem Sauerstoff des Oxyds schweflige Säure bildet, und auf diese Weise sowohl aus dem Oxyd als aus dem Schwefelmetall, Metall gewonnen wird, wie dieses wiederum beim Ausschmelzen des Bleis aus Schwefelblei der Fall ist. — Ist das Schwefelmetall mit einer grösseren Menge anderer Schwefel-metalle verbunden, so ist die Ausscheidung des reinen Metalls oft weit verwickelter. So wird in Europa das meiste Kupfer aus einem mit Schwefeleisen verbundenen Schwefelkupfer (dem sogenannten Kupferkies) gewonnen. Hier ist der Gang im Wesentlichen der, dass man zuerst den grössten Theil des Schwefeleisens entfernt, das erhaltene reinere Schwefelkupfer durch Rösten in Kupferoxyd verwandelt, und dieses durch Kohle re-

ducirt. Die Entfernung des Schwefeleisens geschieht auf eine sehr sinnreiche Weise. Man röstet das Erz, wodurch Kupfer- und Eisen-Oxyd, zum Theil mit Schwefelsäure verbunden, erhalten werden. Würde man nun diese Oxyde mit Kohle allein glühen, so würde der grössere Theil Eisen mit dem Kupfer verbunden bleiben, und ein, nur weniger Schwefel enthaltendes, Product erhalten werden. Man setzt daher Kieselerde (Quarz, oder quarzreiche Fossilien) zu. Diese schützt durch ihre grosse Neigung, sich mit dem Eisenoxydul zu kieselsaurem Eisenoxydul zu verbinden, das letztere vor der Reduction, und macht, dass dieses Metall dem grössern Theil nach in die Schlacke übergeht. — Bei der Ausscheidung eines Metalls aus einem zusammengesetzten Schwefelmetall kann auch der Fall vorkommen, dass man zunächst die Metalle in Verbindung mit einander erhält. So wird bei der Ausscheidung des Silbers aus einem Schwefelsilber haltenden Schwefelblei zunächst ein silberhaltiges Blei (welches auch wohl Kupfer u. s. f. enthalten kann) gewonnen. Erhitzt man dasselbe an der Luft, so werden die leicht oxydirbaren Metalle oxydirt, und das Silber scheidet sich rein aus. Die Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefel werden durch das Rösten nicht in reine Metalloxyde, sondern in schwefelsaure Metalloxyde verwandelt. Wollte man daher aus solchen Schwefelmetallen das Metall isoliren, so müsste zuerst aus dem erhaltenen schwefelsauren Salz das reine oder kohlen-saure Oxyd dargestellt werden.

#### 7) Metalle und Selen,

Das Verhalten des Selens zu den Metallen ist dem des Schwefels so vollkommen analog, dass, so weit überhaupt das erstere untersucht worden ist, das von dem letzteren Angeführte auch für das erstere gilt. Man erhält die Selenmetalle auf ähnliche Weise, wie die Schwefelmetalle, theils durch unmittelbares Zusammenschmelzen, wobei ebenfalls bisweilen, wie bei dem Schwefel, eine, jedoch schwächere, Feuerentwicklung eintritt, theils indem man Selenwasserstoffsäure, oder selenwasserstoffsäure Alkalien mit aufgelösten Metallsalzen zusammenbringt, theils indem man Selen

mit reinen oder kohlen sauren Metalloxyden, namentlich Alkalien, erhitzt.

8) *Metalle und Kohlenstoff.*

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Metallen sind im Ganzen beschränkt, und von wenig Interesse. Ein einziges Metall, das Eisen, welches mit verschiedenen Mengen von Kohlenstoff, Stahl und Gusseisen bildet, verdient wegen der in technischer Hinsicht so höchst merkwürdigen Eigenschaften, die es durch diese Verbindung erhält, in dieser Beziehung besonders angeführt zu werden. Die Kohlenstoffmetalle bilden sich theils beim Glühen von Metallen oder Metalloxyden in Berührung mit Kohle, theils beim Erhitzen von Cyanmetallen bei abgehaltenem Luftzutritt, wobei der Stickstoff des Cyans als Stickgas entweicht und ein Kohlenstoffmetall zurückbleibt. Diese letztere Methode findet bei solchen Metallen eine Anwendung, die zum Sauerstoff keine zu grosse und keine zu geringe Verwandtschaft haben; denn die Verbindungen des Cyans mit den Alkalimetallen werden bei abgehaltenem Luftzutritt durch Glühen nicht zersetzt, und die Verbindungen des Cyans mit den edlen Metallen entwickeln beim Glühen Cyangas, und es bleibt reines Metall. Gerade hieraus erhellt nun aber auch, dass wenn ein Cyanmetall Stickgas beim Glühen entwickelt, der zurückbleibende Kohlenstoff mit dem Metall chemisch verbunden und nicht mechanisch gemengt ist, was auch noch daraus sich ergibt, dass das Metall und die Kohle durch Schlämmen nicht von einander getrennt werden können. Die Metalle verlieren durch ihre Verbindung mit Kohlenstoff an Geschmeidigkeit und können dadurch sogar ganz spröde werden.

Da die Metalle so wenig geneigt sind, Verbindungen mit dem Kohlenstoff einzugehen, so kann von einer Isolirung (Reduction) derselben aus den Kohlenstoffmetallen selten die Rede seyn. — Das einzige in technischer Hinsicht wich-



tige Beispiel liefert das Eisen. Beim Ausschmelzen des Eisens aus seinen Erzen erhält man zunächst ein mit Kohle verbundenes Eisen (Gusseisen, Roheisen), welches diesem Gehalt an Kohle seine Schmelzbarkeit und Sprödigkeit verdankt. Soll ein hämmerbares Eisen (Stabeisen) dargestellt werden, so muss man die Kohle des Gusseisens fortschaffen. Dieses geschieht durch den sogenannten *Frischprocess*. Man bedeckt das Gusseisen mit Kohle und Frischschlacke, d. h. der leichtschmelzbaren Verbindung der aus der Asche der Kohle herstammenden Kieselerde mit Eisenoxydul, welche sich bei dieser Operation bildet, und schmilzt so das Gusseisen um. Ein Theil Eisen verbrennt zu Oxydul, auch ein Theil der Kohle verbrennt; der grösste Theil der Kohle aber wird dadurch entfernt, dass man die Schlacke in die geschmolzene Gusseisenmasse einrührt. Das oxydirte Eisen der Schlacke wird hierbei durch die Kohle reducirt, welche sich selbst in Kohlenoxydgas verwandelt, und als solches entweicht und an der Oberfläche des Eisens verbrennt. Im Verhältniss, als die Kohle des Gusseisens entfernt wird, nimmt die Flüssigkeit des Eisens ab: es wird zähe, und erstarrt zuletzt ganz. Aus dem gefrischten Eisen wird dann durch grosse Hämmer oder Walzen die mechanisch eingemengte Schlacke ausgepresst und dasselbe zu Stäben ausgeschmiedet. Dieses ist die gewöhnliche Frischmethode (deutsche Frischschmiede), — Kleinere Mengen von Eisen können auch durch blosses Schmelzen an der Luft entkohlt (d. h. gefrischt) werden, in welchem Fall die Kohle grösstentheils dadurch entfernt wird, dass sie auf Kosten des Sauerstoffs der Luft verbrennt. Hierbei verbrennt auch ein grosser Theil Eisen, aber die mechanische Beimengung von Schlacke wird mehr vermieden (Wallonenschmiede).

#### 9) Metalle und Stickstoff.

Ob die Metalle mit Stickstoff verbunden werden können, lässt sich noch nicht mit Sicherheit behaupten. Nach der Angabe von Despretz verbindet sich das in der Glühhitze auf Ammoniakgas einwirkende Eisen mit Stickstoff (vergl. S. 245).

10) *Metalle und Kohlenstickstoff (Cyan).*

Während der Kohlenstoff nur mit wenigen Metallen Verbindungen eingeht, die nicht die entfernteste Analogie mit den Verbindungen des Sauerstoffs, Chlors, Jods u. s. f., und des Schwefels mit den Metallen zeigen, und während der Stickstoff mit den Metallen gar nicht in Verbindung treten zu können scheint, so sieht man jetzt aus der Verbindung dieser Stoffe, welche beide nur mit Sauerstoff Säuren bilden, und von denen der letztere ausserdem mit Wasserstoff die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung so isolirt stehende Salzbasis, das Ammoniak, bildet, einen Körper — das Cyan — entstehen, welcher dem Chlor, Brom, Jod, Schwefel im höchsten Grade analog ist, und sich an diese Körper, gleichsam als ein Element, anschliesst. — Es scheint, dass alle Metalle mit Cyan verbunden werden können, aber nur wenige lassen sich mit demselben direct verbinden, da die Mehrzahl der Cyanmetalle durch höhere Temperatur theils in Cyangas und Metall, theils in Stickgas und Kohlenstoffmetall zersetzt wird; nur das Kalium (und ohne Zweifel auch das Natrium) absorbirt das Cyangas mit Hülfe der Wärme sehr rasch; die Verbindung erfolgt unter Lichtentwicklung, Ueberhaupt aber erhält man die Cyanmetalle entweder unmittelbar, wenn man Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) mit Metalloxyden zusammenbringt, oder erst beim Abdampfen, indem der Wasserstoff der Blausäure mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser sich verbindet. Einige Cyanmetalle erhält man durch Glühen von Stickstoff und Kohlenstoff enthaltenden organischen Materien mit Metalloxyden, namentlich mit Kali, wie dieses bei dem Stickstoff ausführlich erörtert wurde; und wenn man auch auf diese Weise nur sehr wenige Cyanmetalle, und diese nicht rein, darstellen kann, so dient doch das dabei erhaltene Product mittelbar zur Darstellung aller übrigen Cyanmetalle. Im Verschluss erhitzt, zersetzen sich einige Cyanmetalle, wie das Cyankalium, nichts

andere werden unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Kohlenstoffmetall zersetzt, wie das Cyaneisen, Cyanblei u. a.; noch andere in Cyangas und Metall, wie Cyanquecksilber, und, theilweise, Cyansilber. — An der Luft erhitzt, werden alle Cyanmetalle zersetzt, unter Bildung von Kohlensäure, Metalloxyd oder Metall, und Entwicklung von Stickgas. — Im Wasser lösen sich sehr viele Cyanmetalle (als Cyanmetalle oder als blausaure Metalloxyde) auf, so das Cyankalium, Cyanquecksilber; andere, wie das Cyansilber, lösen sich nicht auf. — Die Zusammengesetztheit des Cyans macht, dass die Cyanmetalle, wenn sie mit wenig Wasser schnell erhitzt werden, wie z. B., wenn feuchtes Cyanquecksilber destillirt wird, verschiedene Verbindungen entstehen lassen, namentlich Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure, Metall (oder Metalloxyd). Alle Cyanmetalle entwickeln mit Salzsäure, einige auch mit andern wässrigen Säuren, Blausäure,

Die Cyanmetalle sind in hohem Grade geneigt, sich mit andern Cyanmetallen zu verbinden; diese Verbindungen kann man entweder als Salze betrachten, in welchen das Cyan die Rolle des Sauerstoffs spielt, und das eine Cyanmetall Säure, das andere Basis ist, oder als Doppelcyanüre, und, sofern sie sich im Wasser lösen, als blausaure Doppelsalze. — Auch verbinden sich einige Cyanmetalle mit dem Oxyd desselben Metalls, wie mehrere Chlor- und Schwefel-Metalle; so erhält man z. B. Cyanquecksilber-Quecksilberoxyd, wenn man die wässrige Lösung des Cyanquecksilbers in der Hitze mit Quecksilberoxyd sättigt, zur Krystallisation abdampft, und die erhaltenen Krystalle trocknet.

Da sich alle Cyanmetalle durch Glühen an der Luft in Metalloxyd oder Metall zersetzen, so wird die Isolirung der Metalle aus den Cyanmetallen auf die Reduction der Metalle aus den Metalloxyden zurückgeführt.

## 11) Metalle und Phosphor.

Die Verwandtschaft des Phosphors zu den Metallen ist bedeutend geringer als die des Schwefels, und ohnediess geringer als die des Chlors u. s. f. Man erhält die Phosphormetalle: 1) indem man Phosphor mit dem glühenden oder geschmolzenen Metall zusammenbringt, z. B. denselben in Dämpfen durch das glühende Metall hindurchtreibt. Auch die Verbindung des Phosphors mit einigen Metallen erfolgt unter Feuerentwicklung. 2) Indem man reine oder kalkhaltige Phosphorsäure mit Metall, mit oder ohne Kohle, zusammenglüht, wobei ein Theil des Metalls, oder die Kohle, mit dem Sauerstoff der Phosphorsäure, und ein anderer Theil Metall mit dem Phosphor sich verbindet. 3) Indem man das phosphorsaure Metalloxyd mit Kohlenpulver glüht. 4) Indem man ein Metalloxyd mit Phosphor erhitzt, wobei ein Theil Phosphor mit dem Sauerstoff des Metalloxyds, ein anderer Theil mit dem Metall sich verbindet. 5) Durch Zusammenbringen von Phosphorwasserstoffgas mit Metalloxyden oder deren Auflösungen in Säuren.

Die Phosphormetalle sind fest, undurchsichtig, von metallischem Glanz, fast ohne Ausnahme spröde. Mehrere verlieren den Phosphor bei sehr hoher Temperatur, und es gründet sich hierauf eine Bereitungsart des Phosphors, nemlich die aus phosphorsaurem Bleioxyd und Kohlenpulver, indem hiebei zuerst Phosphorblei gebildet wird, welches bei fortwährender Einwirkung einer starken Glühhitze den grössten Theil Phosphor fahren lässt. Der Phosphor aller Phosphormetalle verbrennt bei höherer Temperatur, und es bildet sich bisweilen irgend ein basisches, nie ein neutrales phosphorsaures Salz; daher verflüchtigt sich immer eine bedeutende Menge Phosphor, wenn man ein neutrales phosphorsaures Salz durch Glühen mit Kohle in ein Phosphormetall verwandelt.

In seinem Verhalten zu den Metallen zeigt der Phosphor keine bemerkenswerthe Analogie mit dem Schwefel, Chlor u. s. f. Da der Phosphor mit dem Wasserstoff keinen sauren, sondern vielmehr einen basischen Körper bildet, — wie dieses wenigstens aus der Verbindung des Phosphorwasserstoffgases mit dem jodwasserstoffsäuren Gas zu einem in Würfeln krystallisirenden Körper zu erhellen scheint — so muss, wenn ein Phosphormetall durch Wasser zersetzt wird, der Hergang ein ganz anderer seyn, als wenn ein Schwefel- oder Chlor-Metall sich durch Wasser zersetzt. Das Metall sowohl, als ein Theil des Phosphors, werden durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt, während ein anderer Theil Phosphor mit dem Wasserstoff des Wassers entweichendes Phosphorwasserstoffgas bildet; so bildet sich z. B., wenn Wasser durch Phosphorbaryum zersetzt wird, Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorigsaurer Baryt.

Die *Reduction* der Metalle aus den Phosphormetallen würde mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden seyn, sie hat übrigens wenig praktisches Moment, da kein einziges Metall in Verbindung mit Phosphor, und nur wenige Metalloxyde in Verbindung mit Phosphorsäure in der Natur angetroffen werden. Manche Phosphormetalle verlieren zwar in höherer Temperatur den Phosphor, aber schwerlich dürfte dieses je vollständig der Fall seyn, und man müsste daher vor allem den Phosphor vollständig entfernen, was z. B. auf die Art geschehen könnte, dass man das Phosphormetall durch Erhitzen mit Salpetersäure in phosphorsaures Metalloxyd, dieses hierauf durch Schwefelsäure in ein schwefelsaures Salz verwandelte, die Phosphorsäure durch Alkohol, in welchem das schwefelsaure Salz unauflöslich ist, entfernte, und nun aus dem schwefelsauren Salz das Metall nach den oben angegebenen Methoden isolirte. — Einen Fall gibt es jedoch, in welchem die Entfernung des Phosphors aus einem Phosphormetall von praktischem Interesse seyn würde. Einige

Eisenerze nemlich enthalten phosphorsaures Eisenoxyd beigemengt, welches beim Ausschmelzen des Eisens mit Kohle in Phosphoreisen verwandelt wird, so dass man also ein durch Phosphor verunreinigtes Eisen bekommt, welches dadurch *kaltbrüchig* wird, d. h. die Eigenschaft erhält, sich zwar in der Glühhitze hämmern zu lassen, aber in der Kälte beim Biegen zu brechen. Bis jetzt hat man kein Mittel gefunden, diesen grossen Fehler zu verbessern.

### 12) *Metalle und Silicium.*

Die Verbindungen des Siliciums mit den Metallen sind wenig gekannt; so weit man sie aber kennt, zeigt das Silicium auch in dieser, wie in andern Beziehungen, eine grosse Analogie mit dem Kohlenstoff. Silicium, wenn es einmal in isolirtem Zustand sich befindet, verbindet sich, gerade wie der Kohlenstoff, sehr schwer mit den Metallen; doch konnte Blei, Zinn, Kupfer, Silber vor dem Löthrohr damit zusammengeschmolzen werden. In dem Augenblick aber, wo das Silicium aus Kieselerde reducirt wird, verbindet es sich mit vielen Metallen, mit denen es in Berührung kommt, jedoch immer in geringer Menge. — So wird, wenn man reines Platin mit einem Gemeng von Kohle und Thon (kieselsaurer Thonerde), oder blos in Berührung mit gewöhnlicher Kohle (welche eine kieselerdehaltige Asche liefert) zusammenschmilzt, ein siliciumhaltiges Platin erhalten, welches bedeutend härter ist als reines Platin. — Das Eisen lässt sich durch Silicium, ohne allen Zusatz von Kohle, in Stahl verwandeln, d. h. es erhält durch Verbindung mit Silicium die Eigenschaft, sich härten zu lassen.

### 13) *Metalle und Bor.*

Von den Verbindungen der Metalle mit dem Bor weiss man sehr wenig; ob sich das Kalium mit Bor verbinden könne, ist zweifelhaft; mit Eisen scheint es sich verbinden zu lassen. Auf jeden Fall ist das Bor wenig geneigt, sich

mit Metallen zu verbinden, und schliesst sich daher auch in dieser Beziehung an den Kohlenstoff und das Silicium an.

#### 14) *Metalle und Wasserstoff.*

Nur sehr wenige Metalle verbinden sich mit dem Wasserstoff, nemlich Arsenik und Tellur, also gerade solche Metalle, die auch in anderer Beziehung eine sehr grosse Analogie mit gewissen nicht-metallischen Körpern zeigen. Das Tellur bildet mit dem Wasserstoff eine dem Schwefelwasserstoff analoge Säure; nicht so das Arsenik, das sich weit mehr dem Phosphor analog zeigt. Ob das Kalium mit Wasserstoff verbunden werden könne, ist sehr zweifelhaft.

#### B) *Verhalten der Metalle zu den Metallen.*

Wenn ein jedes Metall sich mit einem jeden andern verbinden könnte, so würde, wenn die Zahl der Metalle  $= n$  ist, die Anzahl der möglichen binären Verbindungen  $\frac{n(n-1)}{2}$ , also 820 seyn, da man gegenwärtig 41 verschiedene Metalle unterscheidet. Mehrere dieser Verbindungen sind aber noch gar nicht untersucht, und manche Metalle konnten bis jetzt, aller angewendeten Bemühungen ungeachtet, nicht mit einander verbunden werden. Die Verbindungen der Metalle mit einander nennt man *Legirungen* (alliances), die des Quecksilbers mit andern Metallen werden gewöhnlich mit dem Namen *Amalgame* bezeichnet. Wollte man einem Metall, welches eine, wenn auch noch so kleine, Menge eines andern Metalls enthält, den Namen Legirung geben, so würden alle Metalle, so wie sie im Handel vorkommen, wenn sie nicht mit besonderer Sorgfalt dargestellt worden sind, Legirungen genannt werden müssen; — so enthält alles Blei etwas Silber, alles Kupfer etwas Eisen, alles Zinn Spuren von Arsenik u. s. f. Den Namen Legirung erhalten aber nur solche metallische

Massen, in welchen die Eigenschaften eines Metalls durch ein anderes bedeutend modificirt werden, wie z. B. die des Kupfers durch das Zink im Messing. Es kommt jedoch bisweilen der Fall vor, dass die Eigenschaften eines Metalls durch sehr kleine Mengen eines fremden bedeutend modificirt werden, so namentlich die Eigenschaften des Eisens durch sehr kleine Beimengungen von Silber, Rhodium u. s. f.

Die Metalle verbinden sich mit einander theils innig, nach bestimmten Verhältnissen, theils schmelzen sie blos zusammen, und bilden Verbindungen, die von derselben Natur sind, wie z. B. eine Verbindung von Wasser und Alkohol, oder wenn ein Salz sich im Wasser löst. Es ist aus diesem Grunde oft sehr schwer, eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen hervorzubringen, weil diese, wenn sie auch wirklich existirt, mit einem Ueberschuss des einen oder des andern Metalls zusammenschmilzt, den man in der Regel nicht leicht entfernen kann. Bisweilen gelingt dieses durch die Krystallisationsfähigkeit der Verbindung, oder dadurch, dass man den Ueberschuss des einen Metalls verflüchtigt; — so ist z. B. der *arbor Dianae* eine durch Kunst darstellbare krystallisirte Verbindung von Silber und Quecksilber, welche auch in der Natur vorkommt; so lässt sich aus einer Legirung von überschüssigem Zink und Kupfer der Ueberschuss des ersteren Metalls, aber nur dieser, durch Destillation entfernen. — An welchen Merkmalen man eine bestimmte Verbindung eines Metalls mit einem andern erkennen könne, lässt sich erst durch die Lehre von dem Mischungsgewicht deutlich machen. Die dem Schwefel und Phosphor analogen Metalle, welche mit Sauerstoff mehr oder weniger ausgezeichnete Säuren bilden, wie Arsenik, Tellur und Antimon, sind vorzüglich geneigt, mit andern elektropositiveren Metallen in bestimmten Verhältnissen sich zu verbinden, und die Natur bietet viele Beispiele solcher Verbindungen dar.

Wenn Metalle sich mit einander verbinden sollen, so



muss wenigstens das eine in einem flüssigen Zustand sich befinden. Ist dann die Verwandtschaft beider zu einander gross, so kann eine Verbindung statt finden, auch wenn ihre Schmelzbarkeit sehr verschieden ist; so verbindet sich z. B. Quecksilber mit Gold schon in der Kälte. Ist dagegen das eine Metall sehr flüchtig, und das andere sehr schwerschmelzbar, so erfolgt keine Verbindung, wenn die Verwandtschaft beider sehr gering ist, wie bei Quecksilber und Eisen; oder die Verbindung findet blos bei mässiger Hitze statt, wird aber durch verstärkte Hitze wieder zersetzt, wie bei Eisen und Zink. — Wenn beide Metalle in flüssigem Zustand mit einander in Berührung gebracht werden, so befinden sie sich in dem für die Verbindung günstigsten Zustande, aber selbst dann, wenn die Legirung geschmolzen ist, hält es oft sehr schwer, eine gleichförmige Verbindung zu erhalten, wenn nemlich das eine Metall bedeutend schwerer ist, als das andere. — Wenn daher eine Legirung von Gold mit Silber, Kupfer u. s. f. in vertikal stehende Stangen ausgegossen wird, so enthält der obere Theil der Stange ein reineres und specif. schwereres Metall als der untere, weil nemlich dieser obere Theil derjenige Theil des geschmolzenen Metalls ist, welcher auf dem Boden des Tiegels sich befunden hatte.

Um die Legirungen der Metalle darzustellen, erhitzt man sie in einem bedeckten Tiegel, bis sie geschmolzen sind, rührt, um eine gleichförmige Verbindung zu erhalten, die geschmolzene Masse gut durcheinander, und giesst sie dann aus. Bei leicht schmelzbaren und leicht oxydirbaren Metallen, wie Blei und Zinn, wirft man im Augenblick der anfangenden Schmelzung etwas Harz, Oel u. s. f. in den Tiegel, um das gebildete Oxyd wieder zu reduciren. Ist die zum Schmelzen erforderliche Hitze so gross, dass diese Körper verbrennen würden, bevor sie wirken konnten, wie bei Eisen und Zinn, so wendet man, um die Luft abzuhalten, einen Glasfluss an. Wird der Versuch im Kleinen gemacht, und ist das eine Metall sehr leicht oxydirbar, wie Kalium, Natrium,

trium, so bringt man dieses in eine zugeschmolzene Glasröhre und das andere darüber, und erhitzt bis zum Schmelzen.

Den Legirungen kommen zwar die allgemeinen Eigenschaften der Metalle zu, sie haben Metallglanz, sind undurchsichtig, leiten Wärme und Elektrizität; es kommen aber gewöhnlich neue Eigenschaften zum Vorschein, von denen man nicht sagen kann, dass auf sie aus den Eigenschaften der die Legirung zusammensetzenden Metalle im Voraus geschlossen werden konnte.

Die *Farbe* ändert sich häufig auf eine unerwartete Weise: — so bildet das bleigraue Arsenik mit dem rothen Kupfer eine fast silberweisse Legirung. — Das *specif. Gewicht* ist in höchst seltenen Fällen das arithmetische Mittel von den specif. Gewichten der die Legirung bildenden Metalle; oft ist es grösser, und fast eben so oft kleiner als dieses Mittel; die Metalle nehmen daher gewöhnlich im Augenblick ihrer Verbindung bald ein kleineres bald ein grösseres Volumen ein. Bisweilen ist sogar das specif. Gewicht einer Legirung grösser als das des schwersten Metalls, welches in dieselbe eingeht. — So sinkt ein Amalgam von Silber und Quecksilber in Quecksilber unter. Daher ist auch die Auflösung der bekannten Aufgabe von der Krone des Hiero unrichtig, weil dabei vorausgesetzt wurde, dass das specif. Gewicht einer Legirung aus Gold und Silber das arithmetische Mittel sey aus den specif. Gewichten der einzelnen Metalle, während es doch kleiner als dieses ist.

Die *Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit* wird bei der Verbindung der Metalle mit einander geringer; nicht nur sind alle Legirungen, welche spröde Metalle mit einander bilden, ebenfalls, ohne Ausnahme, spröde, sondern sogar die dehnbaren Metalle werden durch ihre Verbindung spröde, wenn nicht die Menge des einen Metalls sehr überwiegend ist, und selbst in diesem Fall ist die Legirung bisweilen spröde: — so wird eine Unze Gold durch einen halben Gran Blei spröde. — Die *Härte* nimmt bei der Verbindung der Metalle im All-

gemeinen zu. — Das bekannteste Beispiel geben Gold und Silber; das letztere namentlich wird durch einen sehr geringen Zusatz von Kupfer viel härter, und man verbindet daher Kupfer mit Silber, um dieses letztere Metall für die gemeinen Zwecke des Lebens anwendbarer zu machen. — Auch die *Schmelzbarkeit* zeigt sich gewöhnlich bei Metalllegirungen grösser, als man nach der Schmelzbarkeit der einzelnen Metalle vermuthen sollte: — Natrium und Kalium, welche beide Metalle bei 0° fest sind, bilden in verschiedenen Verhältnissen Legirungen, die bei 0° flüssig sind; Platin lässt sich in Verbindung mit Arsenik schmelzen. Das auffallendste Beispiel liefert aber eine Legirung von z. B. 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, welche schon in dem Dampf des siedenden Wassers schmilzt. Man bedient sich daher solcher Legirungen gewöhnlich, um zwei Stücke eines und desselben Metalls oder verschiedene Metalle dauerhaft an einander zu befestigen (zusammen zu löthen). Um zwei Metallstücke mittelst eines Metalles (Loths) mit einander zu verbinden, wird erfordert: 1) dass das Loth leichter schmelzbar sey, als die Metalle, welche durch dasselbe verbunden werden sollen, weil diese sonst ihre Form nicht beibehalten könnten; 2) dass das Loth mit der erforderlichen Festigkeit an die Oberflächen der zu verbindenden Metalle sich anhänge. Je geringer der Unterschied in der Schmelzbarkeit der Metalle und des Loths ist, desto dauerhafter ist, unter übrigens gleichen Umständen, die Löthung. Strengflüssige Metalle werden daher durch ein strengflüssiges Loth (Schlagloth), leichtflüssige durch ein leichtflüssiges (Schnelloth) gelöthet. — Zum Löthen des Platins z. B. bedient man sich einer Mischung von sehr vielem Platin und wenig Gold, die man auf einer glühenden Kohle mittelst Sauerstoffgas zusammengeschmolzen hat; zum Löthen des Goldes einer Legirung von Gold und Silber, oder Gold und Kupfer; zum Silber einer Mischung von Silber und Kupfer oder Silber und Messing; zu feinen Stahlarbeiten dient am besten Gold mit vielem Kupfer, oder Gold und Silber; zu gemeinen Stahl- und Eisen-Waaren dient Kupfer, oder eine Legirung aus gleichen Theilen Zinn und Eisen; zu Kupfer: Messing, und zu den harten Legirungen des Kupfers dient entweder ein aus 8—16 Th. Mes-

sing und 1 Th. Zink bestehendes Schlagloth, oder ein Schnellloth aus 3 Zink und 1 Blei. Kupfer wird auch mit reinem Zinn oder einer Mischung von Kupfer und Zinn gelöthet. Zum Löthen des Bleis und Zinns dient ein leichtflüssigeres Gemisch aus beiden Metallen, dem man, um es noch leichtflüssiger zu machen, verschiedene Mengen von Wismuth zusetzt, z. B. 16 Zinn, 8 Blei, 4 Wismuth. — Damit das Loth mit dem zu löthenden Metall genau sich verbinden könne, müssen die Oberflächen blank, d. h. frei von Oxyd seyn, welches sich während des Erhitzens bildet; daher die Anwendung von Borax beim Schlagloth, welcher das gebildete Metalloxyd auflöst; die von Harz beim Schnellloth, welches die Bildung von Oxyd verhindert.

Die Metalle zeigen in ihrem legirten Zustande bald eine grössere bald eine geringere Neigung sich zu oxydiren, als wenn sie isolirt sind. Sie scheinen sich besonders in dem Fall leichter zu oxydiren, wenn sie 1) durch die Legirung in einen flüssigen Zustand gebracht werden, folglich mit der Luft in grössere Berührung kommen, wie namentlich das mit Quecksilber zu einem flüssigen Amalgam verbundene Blei sich durch Schütteln mit Luft schnell oxydirt; 2) wenn die durch den Sauerstoff der Luft zu bildenden Oxyde eine bedeutende chemische Verwandtschaft zu einander haben; — so brennt eine Legirung von 3 Th. Blei und 1 Th. Zinn bei einer dunklen Rothglühhitze mit Lichtentwicklung und oxydirt sich fast augenblicklich, während jedes dieser Metalle für sich, unter den gleichen Umständen, langsam und ohne Lichtentwicklung sich oxydirt.

Bisher war nur von den *binären* Verbindungen der Metalle die Rede. Noch viel weniger, als mit diesen, hat man sich mit den *ternären* oder gar den *quaternären* Verbindungen derselben beschäftigt, und nur sehr wenige derselben sind beschrieben. — Man hat gefunden, dass wenn man 3 oder mehrere Metalle mit einander legiren will, der Zweck leichter erreicht wird, wenn man sie zu zwei und zwei mit einander verbindet, und dann erst alle zu einer einzigen Legirung zusammenschmilzt, als wenn man die Metalle einzeln mit

einander zu verbinden sucht. So lässt sich Eisen nicht gut mit Bronze (Kupfer-Zinn), Blei nicht gut mit Messing (Kupfer-Zink) verbinden, sehr leicht aber, wenn man in dem ersten Fall verzinn-tes Eisen mit Bronze, in dem letzteren eine Legirung von Blei und Zink mit Messing zusammenschmilzt.

In der Natur finden sich folgende Legirungen. Verbindungen von Arsenik: a) mit Nickel (Kupfernichel); b) mit Kobalt und etwas Eisen (Speiskobalt); c) mit Antimon; d) mit Wissemuth. Eine Verbindung von Antimon mit Silber (Antimonsilber); von Tellur, Gold und Silber (Schrifterz); von Tellur, Gold, Blei und Silber (Gelberz, Blättererz); von Silber und Quecksilber (Amalgam); von Eisen und Nickel (Meteoreisen); verschiedene Verbindungen von Gold und Silber; von Osmium und Iridium; von Platin mit mehreren andern Metallen (im gediegen Platin) u. s. f. Die meisten dieser Verbindungen sind übrigens mehr den Schwefelmetallen als wirklichen Legirungen zu vergleichen, insofern Tellur, Arsenik und Antimon unmittelbar an Schwefel und Phosphor sich anschliessen.

Nur bei sehr wenigen Legirungen findet eine technische Anwendung statt; ich will sie nach der Häufigkeit ihrer Anwendung aufführen. Die am häufigsten angewendete ist die von Zink und Kupfer in verschiedenen quantitativen Verhältnissen, zu Messing; sie ist dehubarer und oxydirt sich weniger als das Kupfer selbst. — Kupfer und Zinn, (Kanonenmetall, Glockenmetall, Bronze, das Erz der Alten). Gold und Silber mit bestimmten Mengen von Kupfer verbunden, weil diese Metalle wegen ihrer grossen Weichheit in reinem Zustande sich zu sehr abnutzen würden. Die schon angeführten verschiedenen Legirungen, welche zum Löthen gebraucht werden. Zinn und Eisen; insofern an der Stelle, wo beide Metalle in dem verzinn-ten Eisen einander berühren, wirklich eine Legirung derselben entsteht. Blei und Antimon, auch wohl etwas Zink und Kupfer, zu Buchdruckerlettern; das Blei allein ist viel zu weich. Quecksilber und Gold, und Quecksilber und Silber, zum Vergolden und Versilbern; Quecksilber und Zinn, zum Spiegelbe-

leg; Quecksilber und Wismuth, um die Ballons von Krystallglas im Innern damit zu überziehen; Arsenik und Platin, ehemals angewendet, um das Platin zu bearbeiten, indem das Platin mit Arsenik zusammengeschmolzen und letzteres Metall durch Hitze wieder verjagt wurde; Eisen und Aluminium, Silber, Rhodium, Chrom u. s. f., um den Stahl zu verbessern u. s. f.

---

*Allgemeine Methoden der Trennung der Metalle von einander.*

Wenn von Methoden die Rede ist, durch welche verbundene Metalle getrennt werden können, so muss unterschieden werden, ob diese Operation im Grossen oder im Kleinen ausgeführt werden soll, denn die Methoden, welche bei Versuchen im Grossen anwendbar sind, würden häufig im Kleinen nicht ausführbar seyn, und diejenigen, deren man sich im Kleinen bedient, würden oft bei Versuchen im Grossen zu umständlich und kostspielig seyn; einige sind jedoch ebensowohl im Grossen wie im Kleinen anwendbar. — Die Methoden, deren man sich im Grossen zur Trennung der Metalle bedient, gründen sich auf folgende Verhältnisse:

1) Auf die Verschiedenheit der Metalle hinsichtlich ihrer Verflüchtigbarkeit durch höhere Temperatur. — So werden das Silber und Gold aus ihrer Verbindung mit Quecksilber durch höhere Temperatur geschieden, wobei das Quecksilber überdestillirt, von welchem keine Spur zurückbleibt. Das Quecksilber aber hatte ursprünglich den Zweck, diese Metalle, wenn sie in armen Erzen diffundirt sind, zu sammeln. — Auch die Verbindungen anderer verflüchtigbarer Metalle, wie Arsenik, Zink, mit nicht verflüchtigbaren, lassen sich auf diese Weise, jedoch weniger vollständig trennen, vorzüglich, wie es scheint, aus dem Grunde, weil sie grössere Verwandtschaften zu andern Metallen haben, wozu noch bei dem Zink die geringere Flüchtigkeit kommt.

2) Auf die Verschiedenheit der Metalle in Absicht auf Schmelzbarkeit. — Wenn die verbundenen Metalle in der

Schmelzbarkeit sehr verschieden sind, so lässt sich durch eine allmählig verstärkte Hitze das schmelzbarere in Fluss bringen, und von dem strengflüssigeren, das nur noch wenig davon zurückhält, dem grössten Theil nach trennen; so das Blei vom Kupfer. Sind es drei Metalle, so nimmt das leichtflüssigste dasjenige Metall auf, zu welchem es die grössere Verwandtschaft hat; so erhält man durch mässiges Erhitzen einer aus viel Blei, Kupfer und wenig Silber bestehenden Masse, silberhaltiges Blei, während das wenig bleihaltende Kupfer zurückbleibt. — Diese auf der verschiedenen Schmelzbarkeit beruhende Trennungsmethode nennt man *Saigern*; man begreift wohl, dass keines der Metalle auf diese Weise rein erhalten werden kann.

3) Auf die verschieden grosse Verwandtschaft der Metalle zu dem Sauerstoff. — So wird das Silber und auch das Gold vom Blei getrennt, indem man die Verbindung auf dem Treibheerd \*) erhitzt, und Luft auf die Oberfläche der geschmolzenen Legirung hinleitet, wobei das Blei sich oxydirt (nebst andern etwa beigemengten unedlen Metallen), das Silber aber metallisch bleibt (*Abtreiben*). Die Operation des Abtreibens wird auch sehr häufig im Kleinen ausgeführt, um den Gehalt an reinem Silber in dem zu Münzen und Hausgeräthen verarbeiteten Silber zu bestimmen. Selbst das Zinn und Kupfer lassen sich zum Theil auf diese Weise trennen, indem das Zinn leichtflüssiger ist und sich leichter oxydirt als das Kupfer, und das Kupferoxyd durch Glühen mit metallischem Zinn reducirt wird. So hat man in der französischen Revolution aus Klockenmetall das Kupfer geschieden. — So wird auch das dem Kupfer beigemengte leichter oxydirbare Eisen entfernt.

4) Auf die verschiedene Verwandtschaft der Metalle zum Schwefel. — So lässt sich Gold, welches unter den gewöhnlichen Umständen nicht mit Schwefel verbunden werden kann, von dem Silber und andern Metallen durch Erhitzen mit Schwefelantimon trennen; es bildet sich eine obere Schicht von

---

\*) Der Treibheerd ist ein grosser, platter, aus ausgelangter Holz- asche gemachter Ofen, von der Form einer sehr grossen flachen Schüssel.

Schwefelsilber und eine untere von Goldantimon, aus der sich das Antimon durch Oxydation, entweder wie bei n<sup>o</sup>. 3., oder durch Schmelzen mit Salpeter entfernen lässt.

5) Auf die Auflöslichkeit des einen Metalls in einer Flüssigkeit, in welcher sich das andere entweder nicht auflöst, oder aus welcher es in einer unauflöselichen Verbindung entweder sogleich, oder nach Zusatz eines andern Körpers ausgeschieden wird. — So wird Silber von Gold durch reine Salpetersäure getrennt, welche bloß das Silber oxydirt und auflöst \*). Dagegen wird durch Königswasser das Gold aufgelöst, während das Silber als unauflöseliches Chlorsilber sich ausscheidet. So wird Platin in Königswasser aufgelöst, durch Zusatz von Salmiak scheidet es sich aber als eine sehr schwerauflöseliche Verbindung von Platinoxid, Salzsäure und Ammoniak aus, die durch Glühen reines Platin liefert, und wird auf diese Weise von andern Metallen getrennt. — Diese Methode, welche die Anwendung von Säuren erfordert, ist jedoch kostspielig und kann daher nur bei Metallen von einem sehr hohen Werth mehr im Grossen angewendet werden.

Von den im Grossen ausgeführten Methoden werden, wie schon bemerkt wurde, einige auch im Kleinen angewendet, namentlich in der Docimasie (Probierkunst), deren Aufgabe es ist, theils den Metallgehalt eines Erzes, theils in einem Metallgemisch die Menge des edlen Metalles (Silber, Gold) im Kleinen zu bestimmen. Wenn es sich aber davon handelt, die Menge eines jeden Metalls mit Genauigkeit zu bestimmen, so wendet man die Säuren als das allgemeinste Auflösungsmittel der Metalle an, um diese Körper in den aufgelösten Zustand zu versetzen, und aus dieser Auflösung durch verschiedene Mittel, welche auf die ver-

---

\*) Merkwürdig ist es, dass diese Trennung nur dann gut gelingt, wenn die Menge des Goldes ungefähr  $\frac{1}{4}$  von der des Silbers beträgt; daher wird diese Operation *Scheidung durch die Quart* genannt.



schiedenen Metalle verschieden einwirken, niederzuschlagen, und von einander zu trennen. — Es kann schon dadurch eine Trennung von Metallen bewirkt werden, dass eine Säure das eine Metall auflöst und das andere nicht: so wird Silber von Gold durch reine Salpetersäure, welche nur das Silber oxydirt und auflöst, getrennt; so lässt sich Antimon und Zinn, Wismuth und Zinn durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure trennen; das Zinn löst sich auf (indem es durch Wasserzersetzung sich oxydirt und Wasserstoffgas entwickelt wird), während Antimon und Wismuth zurückbleiben. In einigen Fällen wird durch die Einwirkung einer Säure das eine Metall in ein in dieser Säure unauflösliches Oxyd verwandelt, und so eine Trennung bewirkt. So wird das Antimon und Zinn durch Einwirkung der Salpetersäure in antimonige Säure und Zinnoxid verwandelt, welche in Salpetersäure unauflöslich sind, während andere Metalle, wie z. B. Blei, Wismuth, Kupfer u. s. f. durch Salpetersäure oxydirt werden, und mit dieser Säure im Wasser auflösliche Salze bilden. — Die in den Säuren aufgelösten Metalloxyde werden vorzüglich durch folgende Mittel von einander getrennt:

a) Durch *Schwefelwasserstoffgas*. Viele Metalle lassen sich aus ihren Auflösungen in Säuren durch Schwefelwasserstoffgas, welches in die Auflösung geleitet wird und mit dem Metalloxyd ein unauflösliches Schwefelmetall und Wasser bildet, von andern Metalloxyden trennen; namentlich werden alle Alkalien, alle Erden, und sehr viele eigentliche Metalloxyde durch dieses Gas nicht niedergeschlagen. Viele schwere Metalloxyde werden aber zwar nicht durch freies Schwefelwasserstoffgas, dagegen durch schwefelwasserstoffsäure Alkalien gefällt, welche eine sehr allgemein anwendbare Methode an die Hand geben, die Alkalien, so wie die Bittererde, welche dadurch nicht gefällt werden, von den übrigen Metalloxyden zu trennen. Die übrigen Erden werden durch hydrothionsäure Alkalien zwar nicht als Schwefelmetalle, wie die meisten eigentlichen Metalloxyde, aber als Metalloxydhydrate niedergeschlagen.

b) Durch *Alkalien*. Das Ammoniak schlägt kein Alkali nieder; alle Erden, mit Ausnahme der Bittererde, werden durch dasselbe gänzlich ausgefällt. Die Bittererde wird aus ganz neutralen Auflösungen nur theilweise, aus sehr sauren gar nicht durch Ammoniak niedergeschlagen, weil sich ein im Was-

ser auflösliches, durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz bildet. Gerade dadurch erhält man nun aber ein vortreffliches Mittel, die Bittererde von andern Erden zu trennen, weil man durch einen gehörigen Säureüberschuss bewirken kann, dass sie durch Ammoniak gar nicht gefällt wird, während z. B. die Alaun-erde mit Ammoniak und Schwefelsäure zwar ebenfalls ein Doppelsalz bildet, aus welchem aber durch überschüssiges Ammoniak die Alaun-erde niedergeschlagen wird. Die meisten schweren Metalloxyde werden durch Ammoniak aus ihren Auflösungen in Säuren niedergeschlagen; einige, wie das Manganoxydul, Kobaltoxyd, verhalten sich wie die Bittererde, indem sie mit dem Ammoniak und der Säure Doppelsalze bilden, die durch überschüssiges Ammoniak nicht zersetzt werden; andere, wie das Kupferoxyd, Zinkoxyd, lösen sich in einem Ueberschuss von Ammoniak wieder auf; das Nickeloxyd wird aus seinen Auflösungen, auch wenn sie vollkommen neutral sind, gar nicht niedergeschlagen. Man bedient sich daher des Ammoniaks zur Trennung von Metalloxyden, namentlich um Manganoxydul, Kobalt-, Zink-, Kupfer-Nickel-Oxyd von andern Metalloxyden zu trennen. — Auf gleiche Weise wendet man die fixen Alkalien, namentlich das kaustische Kali, bisweilen an: fast alle im Wasser unauflösliche (basische) Metalloxyde werden unter allen Umständen durch kaustisches Kali niedergeschlagen; einige, wie Alaun-erde, Beryllerde, Zinkoxyd lösen sich aber in einem Ueberschuss des Alkalis wieder auf, und lassen sich dadurch von andern trennen. — Wie die kaustischen Alkalien, so werden auch die kohlen-sauren, namentlich das kohlen-saure Ammoniak und Kali angewendet, nicht blos, um Metalloxyde aus ihren Auflösungen niederzuschlagen, sondern auch, um mehrere von einander zu trennen: namentlich wird zu diesem letzteren Zweck häufig das kohlen-saure Ammoniak angewendet, z. B. um die Beryllerde aufzulösen und von der Alaun-erde zu trennen, um das Nickel-, Kobalt-, Uran-Oxyd aufzulösen, und vom Eisenoxyd zu trennen.

c) Durch Säuren. Säuren, welche mit gewissen Metalloxyden unauflösliche Verbindungen bilden, lassen sich zur Trennung derselben von andern anwenden: so die Schwefelsäure zur Ausscheidung des Bleioxys, des Baryts; die Oxalsäure, um Nickel-, Kobalt-, Cerium-Oxyd, Zircon-erde, mit welchen sie un-

auflösliche Salze bildet, vom Eisen zu trennen. In allen diesen Fällen hat ein Ueberschuss von Säure wenig oder nichts zu bedeuten, weil die Verbindung auch in der Säure unauflöslich ist. Ist aber die Verbindung nur im Wasser unauflöslich, aber auflöslich in Säuren, so muss die zum Niederschlagen gebrauchte Säure mit einem Alkali gesättigt und jeder Säureüberschuss vermieden werden; so wird das Eisenoxyd aus seinen neutralen Auflösungen durch bernsteinsäure und benzoësaure Alkalien, Kalk durch oxalsaures Alkali, die meisten Salzbasen durch kohlen-säure Alkalien niedergeschlagen. Diese letzteren, welche so allgemein angewendet werden, um die Metalloxyde aus ihren Auflösungen in fester Form zu gewinnen, dienen auch dazu, diejenigen Alkalien, welche mit Kohlensäure im Wasser unauflösliche Verbindungen bilden, wie Kalk, Baryt, von denen zu trennen, welche mit dieser Säure auflösliche Salze bilden, wie Kali, Natron. — Die Salzsäure lässt sich nur zur Ausscheidung des Silbers anwenden: es bildet sich das in Wasser und wässrigen Säuren ganz unauflösliche Chlorsilber. Für diesen Zweck ist aber die Salzsäure oder ein salzsaures Alkali das vorzüglichste Mittel, gerade weil fast alle übrige Chlormetalle im Wasser auflöslich sind. Bei dem Schwefelwasserstoff findet eine viel ausgedehntere Anwendung statt, weil so viele Schwefelmetalle in Wasser und in verdünnten Säuren unauflöslich sind.

d) Durch andere Metalle, welche zu dem Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft haben. Von dieser Methode war schon oben (S. 306.) die Rede.

---

*Von dem Vorkommen der Metalle in der Natur, und den Arten ihrer Gewinnung im Allgemeinen.*

Wenn von dem Vorkommen der Metalle die Rede ist, so hat man dabei nur die sogenannten schweren Metalle im Auge, d. h. solche, welche durch die gewöhnlichen Mittel, z. B. blosses Ausschmelzen oder Glühen ihrer Oxyde mit Kohle, leicht gewonnen werden können, und welche zu den verschiedenen Zwecken des gemeinen Lebens benützt werden; denn die ganze feste Masse der Erde, so weit sie uns

bekannt ist, enthält, wenn man auch das Silicium nicht zu den Metallen zählt, mehrere leichte Metalle in grosser Menge, namentlich Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium u. s. f. — Was nun die schweren Metalle, von denen hier die Rede ist, betrifft, so kommen gerade diejenigen, welche am allgemeinsten anwendbar sind, wie Eisen, Kupfer, Zinn, Silber u. s. f., meistens auch in sehr beträchtlichen Niederlagen in der Natur vor. Entweder bilden sie für sich selbst mächtige Massen in Felsarten von einer verschiedenen Beschaffenheit, oder sie finden sich in Nestern oder Nieren in grosser Menge in den nicht-metallischen, besondern Lagerstätten zusammengehäuft, oder sie kommen in Gängen vor, d. h. in abgeplatteten Mineralmassen, welche mit den Gebirgsschichten, in welchen sie erscheinen, nicht parallel laufen, sondern dieselben in einer mehr oder weniger senkrechten Richtung durchschneiden, und von der Masse des Gebirgsgesteins, welches sie durchsetzen, gewöhnlich gänzlich verschieden sind. Die Metalle bilden zwar nicht immer den vorherrschenden Theil der Gangmasse, aber doch denjenigen, welcher das meiste Interesse hat. — Die metallischen Lagerstätten finden sich in Gebirgsarten von verschiedenem Alter; meistens verschwinden sie aber plötzlich in den ältesten Flötzgebirgen, nachdem sie in den verschiedenen Urgebirgsformationen in grosser Menge vorgekommen waren; die Eisenerze allein kommen auch in den Flötzformationen vor bis hin zu der, welche der Kreideformation vorangeht; dann verschwinden auch sie, und dieses Metall tritt in den noch neuern Formationen nur noch als färbende Substanz mancher Steinmassen auf. In Europa sind vorzugsweise Urgebirgsarten, namentlich Gneuss und Glimmerschiefer, metallführend, und es fehlt denselben fast keine Art von Erz; die Uebergangsformationen und die ältesten Flötzgebirge stehen ihnen in Absicht auf Reichthum und Mannigfaltigkeit der Erze weit nach. Anders verhält es sich in Südamerika: dort ist

der Gneuss wenig metallführend, sondern die Uebergangsgebirge, der Schiefer, der Sienitporphyr, der Kalkstein, welche die Uebergangszeit beschliessen und die Flötzzeit beginnen, schliessen den grössten Theil der metallischen Reichthümer jener Gegenden ein. — Nur wenige Species von den verschiedenen Erzen, welche die nutzbaren Metalle enthalten, kommen in der Natur in grosser Menge vor, die meisten sind mineralogische Seltenheiten; es sind vorzüglich Schwefelmetalle, Oxyde, kohlen saure Metalloxyde und zum Theil auch reine Metalle. Diese Materien bilden bisweilen für sich sehr mächtige Stöcke oder die Hauptmasse derselben, wie z. B. der Magneteisenstein (Eisenoxydul), gewöhnlich aber finden sie sich in Quarz, Feldspath, Hornblende u. s. f., welche die Hauptmasse der Lagerstätten ausmachen; immer ist dieses letztere bei den Gängen der Fall. Entweder enthalten die Lagerstätten nur eine Erzspecies, oder mehrere, die man dann zu gleicher Zeit zu gewinnen gewissermassen gezwungen ist. — Was diese Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen betrifft, so kann darüber hier nur einiges Allgemeine gesagt werden. Vor allem kommt es darauf an, die Erze durch mechanische Mittel, soweit dieses ohne zu grossen Verlust geschehen kann, reiner zu erhalten. Zuerst werden, schon in der Grube, die steinigigen Massen getrennt; dann werden die Erze einer Scheidung unterworfen, indem man sie in kleinere Stücke zerschlägt, um die reineren Stücke von denen zu trennen, welche mit vieler Gangmasse gemengt sind. Diese letzteren kommen in das Pochwerk, wo sie mit Wasser gepocht und in einen feinen Schlamm verwandelt werden, den man hierauf dem Waschen unterwirft. Die erdigen, leichteren Theile werden durch das Wasser weggeführt, während die schwereren, metallischen auf dem Grunde der ersten Gräben zurückbleiben. Ist das specifische Gewicht der Erze nicht bedeutend von dem der Gangart verschieden, oder sind die Erze sehr arm,

so trennt man sie durch Schmelzen, indem man sie in Schwefelmetalle verwandelt, von der Bergart, wobei man zugleich leicht schmelzbare Steinarten, um das Verschlacken der Bergart zu befördern, zusetzt; das Schwefelmetall findet sich dann unter der gebildeten Schlacke, auf dem Boden des Ofens. — So könnte z. B. der Kupfergehalt bei Erzen, welche oft weniger als 2 Proc. enthalten, verloren gehen, indem alles in das grosse Uebermaass der Schlacke übergienge; brechen aber zugleich auch schwefelhaltige Kupfererze, oder hat man Gelegenheit, Schwefelkies (Schwefeleisen mit Ueberschuss des Schwefels) zuzusetzen, so trennt sich das Kupfer dadurch, dass es sich mit Schwefel zu Rohstein verbindet, von der Bergart, und wird concentrirt. — Die Erze, aus welchen die Metalle ausgebracht werden, enthalten diese entweder in regulinischem Zustand, oder mit Sauerstoff, oder mit Schwefel, auch wohl mit Arsenik verbunden, wobei noch der Umstand in Betracht kommt, dass die Metalloxyde mit Erden chemisch verbunden seyn können. Kommen die Metalle *metallisch* (gediegen) in den Erzen vor, wie es immer bei dem Gold, häufig bei dem Silber der Fall ist, so würde ein blosses Ausschmelzen erfordert, wenn nicht bei weitem in den meisten Fällen, wegen des grossen Ueberschusses der beigemengten Bergart, das Metall zuerst durch Zusatz eines andern leicht schmelzbaren Metalls (Blei, Quecksilber) angesammelt, und dann erst aus der so erhaltenen Legirung getrennt werden müsste; überdiess sind diese in gediegenem Zustand vorkommenden Metalle selten rein, und können daher auch aus diesem Grunde nur durch verwickeltere Methoden gewonnen werden. Kommen die Metalle in Verbindung mit *Schwefel* oder *Arsenik* vor, so werden sie zuerst, wenn es nicht edle Metalle sind, in Oxyde verwandelt, und dann aus diesen, durch Glühen mit Kohle, das Metall dargestellt. Dieses wird durch die eigentliche *Röstung* bewirkt, indem das Schwefel- oder Arsenik-Metall beim Zutritt der Luft erhitzt wird, wobei der Schwefel und

Arsenik als schweflige und arsenige Säure sich grösstentheils verflüchtigen, und das Metall als Oxyd zurückbleibt. Man muss dabei die Vorsicht gebrauchen, die Hitze nur allmählig einwirken zu lassen, damit das Erz nicht schmilzt, wodurch das Rösten ganz unvollkommen würde. — Die Röstung geschieht entweder in freien Haufen (Rostplätzen) mit oder ohne Dach, oder auf besondern Plätzen, die wenigstens von 3 Seiten mit einer Mauer umgeben sind (Roststadeln), ebenfalls mit oder ohne Dach; oder endlich in besondern Oefen (Brennöfen, Rostöfen). Selten ist bei der ersten und 2ten Art zu rösten — in Haufen oder Stadeln — ein einmaliges Rösten hinreichend; gewöhnlich muss die Operation mehreremal wiederholt werden. Am vollständigsten wird das Rösten in den Flammenröstöfen bewerkstelligt, in welchen das Brennmaterial von dem Erz getrennt ist, und nur die Flamme mit der atmosphärischen Luft über das Erz hinstreicht. Soll aber diese Methode anwendbar seyn, so muss das Erz in einer feinen mechanischen Zertheilung sich befinden, und man zieht daher mit Recht in vielen Fällen das Rösten in Haufen oder Stadeln vor, wenn gleich dieses letztere mehr Brennmaterial und Zeit erfordert. In allen Fällen aber, wo eine vollkommene Röstung durchaus nothwendig ist, und wo ohnediess das Erz in den Zustand einer feinen mechanischen Zertheilung gebracht werden muss, wird das Rösten in Flammenöfen vorgenommen. — Mit Ausnahme des ziemlich seltenen Falles, in welchem die Metalle im regulinischen Zustand in den Erzen sich befinden, reduciren sich mithin die meisten übrigen Darstellungsarten der Metalle aus ihren Erzen darauf: ihre Oxyde mit Kohle zu glühen, insofern die Schwefelmetalle in der Regel zuvor durch Rösten in Metalloxyde verwandelt werden, und aus diesen, sowie aus den mit Erden chemisch verbundenen Metalloxyden, das Metall durch Glühen mit Kohle gewonnen wird; denn in diesem letzteren Fall wird nur das eigentliche Metalloxyd, nicht die Erden reducirt, welche vielmehr bei der für die Reduction der Metalloxyde erforderlichen Temperatur weit mehr Neigung besitzen, sich zu verschlacken, d. h. eine glasartige Masse zu

bilden, welche mit dem Metall keine Verbindung eingeht. Hierauf gründet sich überhaupt die Möglichkeit aller hüttenmännischen Operationen: denn wenn die Erden zugleich mit den eigentlichen Metalloxyden reducirt würden, so wäre eine Darstellung der reinen Metalle nicht ausführbar. Die Verschlackbarkeit ist aber eine Eigenschaft, welche auch den eigentlichen Metalloxyden zukommt; sie verschlacken sich überhaupt um so leichter, *je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sie mit reducirenden Körpern behandelt werden.*

— Diese Verschlackbarkeit findet bei den eigentlichen Metalloxyden in einem verschiedenen Grade statt; einige verschlacken sich bei einer Temperatur, bei welcher andere schon reducirt werden; so wird namentlich das in fast allen Erzen in mehr oder weniger grosser Menge vorkommende Eisenoxydul, wegen seiner grossen Neigung, sich mit Kieselerde zu einem leichtflüssigen Glas zu verbinden, verschlackt. — Die Reduction der Metalloxyde durch Kohle würde aber allein nicht zum Ziel führen; die in den Erzen mit erdigen Substanzen gemengten metallischen Theile würden zerstreut in der Masse herumliegen, wenn man nicht diese in einen flüssigen Zustand versetzte, so dass dieselben Gelegenheit bekommen, mit einander in Berührung zu treten, und zu einem Klumpen zusammenzuschmelzen. Da die Erze selten die erdigen Substanzen in der Mischung enthalten, welche bei einer höheren Temperatur leicht schmilzt, so ist es gewöhnlich nöthig, solche Substanzen — Flüsse — zuzusetzen, welche die Schmelzbarkeit vermehren und mit den nicht-metallischen Massen zu einem undurchsichtigen, leichtflüssigen Glas — der *Schlacke* — zusammenschmelzen. Dabei ist immer eine solche Vorrichtung an den Oefen angebracht, dass man Schlacke und Metall, beide für sich, in dem Maasse, als sie sich ansammeln, auslassen kann. Die richtige Wahl der Flüsse ist für das Ausbringen der Metalle aus den Erzen von der grössten Wichtigkeit. Die Erfahrung zeigt, dass jede Erde für sich, und meistens auch je zwei Erden mit einander, sich



nicht verschlacken, sondern nur hart brennen, dass dagegen Verbindungen mehrerer Erden \*) weit mehr zum Verschlacken geneigt sind; auch der Flusspath ist ein sehr wirksames Verschlackungsmittel. Aber auch die schweren Metalloxyde selbst befördern in hohem Grade die Verschlackung, und aus diesem Grunde kann, wenn das Verhältniss der Erden nicht richtig getroffen ist, ein grosser Verlust an Metall herbeigeführt werden. Ist nemlich das Verhältniss der Erden von der Art, dass eine strengflüssige Schlacke entsteht, so muss die Flüssigkeit derselben auf Kosten des zu reducirenden Metalloxydes bewirkt werden. Muss dann noch überdiess der Process bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur vorgenommen werden, so ist der Verlust um so grösser, weil viel mehr Metalloxyd zum Flüssigmachen der schwer schmelzbaren Schlacke erfordert wird. Es ist daher im Allgemeinen Regel, bei der Reduction der Erze eine möglichst grosse Hitze anzuwenden, damit nicht bei einer zu niedrigen Temperatur zu viel Metalloxyd in die Schlacke übergehe und der Reduction entgehe. Auf der andern Seite kann aber auch eine zu grosse Leichtflüssigkeit der Schlacken nachtheilig wirken, insofern dann die Masse in Fluss kommt, noch ehe die zur Reduction des Metalloxyds erforderliche Temperatur hervorgebracht ist; in diesem Fall befindet sich Alles in einem verschlackten Zustand, und die Reduction des verschlackten Metalloxyds erfolgt, wie die Erfahrung allgemein zeigt, weit schwieriger und erst bei einer viel höheren Temperatur, als wenn das Metalloxyd in einem nicht verschlackten Zustand sich befindet.

Die Einrichtung der bei dem Ausschmelzen der Erze zu gebrauchenden Oefen richtet sich nach der Beschaffenheit der

---

\*) Zu den Erden zählt man hier, ausser den eigentlichen Erden, vorzüglich Kieselerde und Kalk.

der Erze und der auszubringenden Metalle. In einigen Fällen muss das Erz, oder kann doch ohne Nachtheil von dem verbrennenden Brennmaterial — welches in diesem Fall immer die aus dem rohen Brennmaterial erzeugte Kohle ist — unmittelbar umgeben werden: *Schachtöfen*; in andern Fällen soll das Erz mit dem Brennmaterial nicht in unmittelbare Berührung kommen, sondern nur der Flamme desselben ausgesetzt werden: *Flammöfen*; in noch andern Fällen endlich darf das Erz weder unmittelbar mit dem Brennmaterial in Berührung kommen, noch der Flamme desselben unmittelbar ausgesetzt werden, sondern es muss in besondere Gefässe gebracht und so der unmittelbaren Einwirkung der Brennmaterialien selbst, und der Flamme, welche sie geben, entzogen werden: *Gefässöfen*.

Die Schachtöfen bestehen aus einem durch Mauerwerk gebildeten, hohlen, bald cylindrischen, bald kegelförmigen, pyramidalischen oder prismatischen Raum, dem *Schacht*, dessen Höhe, Weite u. s. f. nach Umständen verschieden sind. In den Schachtöfen wird immer das Erz mit dem Brennmaterial geschichtet, und durch das nach und nach erfolgende Niedergehen der Schichten stärker erhitzt, so dass die Masse in der Regel geschmolzen wird: daher werden die Schachtöfen — ehemals die fast allein gebräuchliche Art von Oefen — auch *Schmelzöfen* genannt. — Jeder Schachtöfen hat wenigstens 3 Oeffnungen: eine, die oberste Mündung des Schachtes — *Gicht* —, durch welche die Schichten von Brennmaterial und Erz in den Schacht gebracht werden; eine zweite, durch welche die atmosphärische Luft, welche mittelst künstlicher Vorrichtungen aufgefangen ist, in den Ofen geleitet wird, *Formöffnung*; und eine dritte, durch welche die geschmolzene Masse aus dem Ofen abgelassen werden kann, — *Stich*. Die Schachtöfen, deren Schächte über 14 bis 50 Fuss hoch sind, heissen *Hochöfen*; sind die Schächte nicht über 12 bis 14 Fuss hoch, so werden sie *Halbhöheöfen*, und wenn sie nicht über 5 Fuss hoch sind, *Krummöfen* genannt. *Stücköfen*, *Blauöfen*,

*Cupoloöfen* sind gleichfalls Benennungen für Schachtöfen, welche bei dem Ausschmelzen des Eisens vorkommen.

Die zweite Art von Oefen, die *Flammöfen*, müssen zwei von einander abgesonderte Räume erhalten, einen, in welchem das Brennmaterial verbrennt, — *Feuerraum* —, und einen zweiten, in welchem sich das der Flamme des Brennmaterials auszusetzende Erz befindet, — *Schmelz- oder Glüh-Raum, Heerd*. Diese Oefen unterscheiden sich von den Schachtöfen auch wesentlich dadurch, dass die Luft dem Brennmaterial nicht durch künstliches Gebläse, sondern durch einen natürlichen Luftstrom zugeführt wird; daher muss das Brennmaterial auf einem *Rost* liegen. Eine weitere Verschiedenheit ist die, dass, da das Brennmaterial mit Flamme brennen muss, dasselbe nicht, wie bei den Schachtöfen, in verkohltem, sondern nur in rohem Zustand angewendet werden kann. — Ein solcher Flammofen muss, ausser der mit den Roststäben während des Betriebes bedeckten Rostöffnung 3 Oeffnungen haben: eine, — das *Schürloch* — um das Brennmaterial auf den Rost zu bringen; eine zweite, — die *Einsatzöffnung* — theils um das Erz in den Heerd einzutragen, theils um dasselbe nach der Operation wieder aus dem Ofen zu nehmen; diese wird während der Arbeit mit einem Schieber theilweise oder ganz verschlossen; eine dritte — der *Fuchs* — soll den Flammenstrom, nachdem er zur Erhitzung des Heerdes gedient hat, aus demselben wieder abführen. Diese steht gewöhnlich mit hohen Schornsteinen, um den Luftzug zu verstärken, in Verbindung. Bisweilen fehlt der Fuchs, und seine Stelle wird durch die Einsatzöffnung versehen, welche sich dann gewöhnlich dem Roste gegenüber befindet: dieses ist namentlich dann der Fall, wenn ein starker Flammenstrom vermieden werden soll.

Die Gefässe, in welchen die in der dritten Art von Oefen zu erhitzenden Substanzen sich befinden, sind *Tiegel, Muffeln, Retorten, Röhren*. Sie werden entweder von der glühenden Kohle umgeben, oder der Flamme des Brennmaterials ausgesetzt. Im erstern Fall sind solche Oefen den Schachtöfen ähnlich, nur haben sie einen Rost, auf wel-

chem die Gefässe mit ihren Untersätzen stehen, auch wird die Erhitzung durch den natürlichen Luftstrom bewirkt; nur bisweilen verstärkt man den Luftzug dadurch, dass man unter dem Rost ein Gebläse wirken lässt. Im zweiten Fall sind die Gefässöfen wie die Flammöfen construiert, wobei die Gefässe entweder auf den festen Heerd gestellt werden, oder aber der Heerd gänzlich fehlt, und die Gefässe unmittelbar über dem Feuerraum liegen. Diese letztere Einrichtung ist da, wo sie angeht, der erstern vorzuziehen, weil mit viel weniger Brennumaterial die gleiche Wirkung hervorgebracht wird.

Welche Art von Oefen in jedem einzelnen Fall am vortheilhaftesten angewendet werden könne, dieses hängt theils von der Natur der Erze, theils von ökonomischen Verhältnissen ab. Es ist klar, dass die Gefässöfen die vollkommensten sind, insofern in den Gefässen das Erz gegen alle etwaige nachtheilige Einwirkungen der Kohle und der Luft geschützt ist: aber ökonomische Rücksichten erheischen gewöhnlich eine wohlfeilere Ausbringungsmethode auf Unkosten des reinen und vollkommeneren Ausbringens.

Bei allen diesen im Grossen ausgeführten — den eigentlichen hüttenmännischen — Operationen ist ein vollkommen reines Ausbringen des Metalls aus ökonomischen Rücksichten nie möglich, und man muss oft reiche Abgänge zurücklassen, weil die Kosten der reinen Abscheidung mehr betragen würden, als der Werth des ausgebrachten Metalls. Es ist aber sehr wichtig, genau zu wissen, wie viel verloren geht, und ein gar zu bedeutender Verlust zeigt immer ein fehlerhaftes Verfahren an, welches abgeändert werden muss. Man untersucht daher bei Proben im Kleinen, um eine Controlle für die Operationen im Grossen zu erhalten, mit möglichster Genauigkeit den Metallgehalt der Erze. Die *Probierkunst* gestattet daher die Anwendung kostbarer Mittel, wenn nur ihr Zweck — möglichst vollkommene Aus-

scheidung des Metalls aus dem Erze — erreicht wird. Der Metallgehalt kann entweder auf *nassem*, oder auf *trockenem* Wege ausgemittelt werden; die Untersuchung auf trockenem Wege aber, wenn sie gleich weniger genau ist, als die auf nassem, ist die am meisten gebräuchliche. Man ahmt dabei die Operationen nach, welche im Grossen mit dem Erze vorgenommen werden, nur werden immer Gefässöfen angewendet. Bei diesem Probenehmen muss vor Allem darauf gesehen werden, dass man das richtige Mittel erhalte, und nicht aus dem oft sehr verschiedenartigen Haufwerk zu arme oder zu reiche Proben nehme. Man nimmt daher Proben von mehreren Stellen desselben Haufens und mengt sie sehr genau. Die Masse wird nun zerstoßen, gewogen und geschlämmt; die zurückbleibenden schweren metallischen Theile getrocknet, wieder gewogen, und auf diese Weise die Menge des weggeschlämmten Gesteins bestimmt. Nun wird das Erz in dem Probierofen (Capellenofen, Muffelofen) geröstet, so lange als noch sein Gewicht abnimmt, hierauf wieder gewogen, und so der Röstungsverlust bestimmt. — Die Muffel ist ein irdenes, halbcylindrisches, oben, hinten und unten geschlossenes, nach vornen zu offenes Gefäss; der platte Boden der Muffel ruht auf 2 eisernen Stäben, die durch den Muffelofen (einen aus Eisenblech gefertigten 4eckigen Windofen) durchgesteckt sind. Der vorderen Oeffnung der Muffel entspricht eine ähnliche in der vordern Seitenwand des Ofens angebrachte Oeffnung; auch hat die Muffel unten, an beiden Seitenwänden und an der hintern Wand, kleine Oeffnungen, um der Luft einen Durchgang zu verschaffen. Auf diese Weise lassen sich in der Muffel Körper beim Zutritt der Luft erhitzen, ohne mit dem Brennmaterial in Berührung zu kommen. — Das geröstete Erz wird nun mit Kohlenpulver und einem Fluss gemengt, in einen Tiegel oder eine Tute gegeben und reducirt. Hierbei bedient man sich gewöhnlich des natürlichen Luftzugs eines Windofens (bisweilen eines gut ziehenden Muffelofens selbst), oder man wendet ein Gebläse an. Als

Fluss gebraucht man in der Regel den schwarzen Fluss, der durch Verpuffen von 2 bis 3 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter entsteht, und ein Gemeng von kohlenurem Kali und Kohle ist, das durch seinen Kohlegehalt zugleich als Reductionsmittel wirkt; sehr häufig wird, um die Schmelzbarkeit zu vermehren, Kochsalz zugesetzt. — Die Reduction wird nicht blos durch die Kohle des schwarzen Flusses, sondern hauptsächlich durch die bei der hohen Temperatur gebildeten Kaliumdämpfe bewirkt, welche mit dem Metalloxyd in viel innigere Berührung kommen müssen, als es bei der unsmelzbaren Kohle der Fall seyn kann. — Das Metallkorn wird hierauf gereinigt und auf einer äusserst empfindlichen Wage gewogen. Immer müssen wenigstens 2 Proben gemacht werden, und wenn diese nicht übereinstimmen, muss man den Versuch wiederholen.

In Beziehung auf das Vorkommen der Metalle in der Natur verdient noch ein Umstand ausgehoben zu werden. Mehrere Metalle, und zwar gerade solche, die in chemischer Beziehung sehr viele Analogie zeigen, kommen in der Natur häufig — in gediegenem, oxydirtem, oder geschwefeltem Zustand — in Gesellschaft mit einander vor: so die Yttererde und das Ceriumoxyd; das Nickel und Kobalt; Tantal, Zinn und Wolfram, u. a. Die Analogien sind oft wirklich so gross, dass eine vollkommene chemische Trennung derselben äusserst schwierig ist, wie namentlich bei Yttererde und Ceriumoxyd, und bei Nickel und Kobalt. Dieser Umstand ist wohl geeignet, der Vermuthung Raum zu geben, dass vielleicht wenigstens einige Metalle, die wir gegenwärtig als einfache Körper betrachten, zusammengesetzt, und aus einem, vielleicht mehreren gemeinschaftlichen, Element, durch Verbindungen desselben mit andern Stoffen, hervorgegangen seyn dürften. Man hat auch noch von einer andern Seite her die Einfachheit vieler Körper und namentlich der Metalle ver-

dächtig gemacht. Mehrere Naturforscher — unter den Neueren vorzüglich Schrad er und Braconnot — haben nemlich gefunden, dass wenn man Samen von Pflanzen, z. B. Senf, Kresse, in verschiedene Pulver, wie Bleiglätte, Bleischrot, Schwefelblumen, reinen Sand oder reine Kieselerde säet, und mit destillirtem Wasser begiesst, die darinn aufgewachsenen Pflanzen beim Einäschern dieselben alkalischen, erdigen und salzigen Bestandtheile, namentlich kohlensauren und phosphorsauren Kalk, kohlensaure Bittererde, schwefelsaures und kohlensaures Kali, Kieselerde, Thonerde liefern, wie die auf freiem Felde gewachsenen Pflanzen, und zwar in einer viel grösseren Menge, als das Gewicht der Samen selbst betrug. Man hat hieraus den Schluss gezogen, dass diese Substanzen durch die Lebenskraft der Pflanzen unter Vermittlung des Lichts aus dem Wasser und der Luft *gebildet* werden. Dieser Schluss, der unsere gegenwärtige chemische Ansichten umstossen, auf der andern Seite aber dadurch, dass aus sehr wenigen Grundstoffen alle Heterogenität der Materie würde abgeleitet werden können, eine grosse Vereinfachung der Wissenschaft herbeiführen würde, ist jedoch durchaus nicht gehörig begründet. Man hat übersehen, dass in der Luft eine Menge Materie in Form von Staub verbreitet ist, den man von den keimenden Pflanzen nicht abgehalten hat, und der die durch den Wind fortgeführten allgemein auf der Oberfläche der Erde verbreiteten Substanzen, also gerade diejenigen enthält, welche in der Asche gefunden werden. Nur das Vorkommen der Phosphorsäure in der Asche lässt sich für jetzt noch nicht genügend erklären, da nach unserer gegenwärtigen Erfahrung der Phosphor in dem Mineralreich sehr wenig verbreitet ist. Wenn man jedoch bedenkt, wie schwierig es ist, kleine Quantitäten dieser Säure in den Mineralien aufzufinden, und wie selbst grosse Mengen derselben ausgezeichneten Analytikern oft entgangen sind, so lässt sich wohl hoffen, dass auch

dieses Räthsel, durch Auffindung der Phosphorsäure in allgemeiner verbreiteten Gebirgsarten, sich einst lösen werde.

Was die *Klassification* der Metalle betrifft, so legte man theils gewisse physische, theils chemische Charaktere als Klassificationsprincip zu Grunde. Man theilte die Metalle in spröde und hämmerbare Metalle ein: diese Eintheilung hat jedoch durchaus keinen wissenschaftlichen Werth, insofern in chemischer Beziehung einander oft sehr ähnliche Metalle getrennt und sehr verschiedene vereinigt werden. Thénard bringt die Metalle, nach ihrer verschiedenen grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, in 6 Abtheilungen.

Die *erste* enthält diejenigen Metalle, deren Oxyde durch Glühen mit Kohle oder durch die Einwirkung der voltaischen Säule nicht reducirt werden können; hieher gehören die Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die sogenannten Erden bilden: Aluminium, Glycium, Yttrium, Zirconium, Thorium, Magnesium.

In der *zweiten* Abtheilung befinden sich diejenigen, deren Oxyde durch Glühen mit Kohle oder doch durch Einwirkung der voltaischen Säule unter Mitwirkung des Quecksilbers (welches dadurch, dass es sich mit dem Metall zu einem Amalgam verbindet, die Reduction begünstigt) reducirt werden, welche das Sauerstoffgas auch bei sehr erhöhter Temperatur absorbiren (d. h. mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases eine chemische Verbindung eingehen), und welche namentlich das Wasser bei der *gewöhnlichen* Temperatur zersetzen, indem sie sich mit dem Sauerstoff desselben verbinden und den Wasserstoff frei machen. Hieher gehören diejenigen Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die Alkalien bilden: Calcium, Baryum, Strontium, Lithium, Natrium, Kalium.

Die *dritte* Abtheilung begreift diejenigen Metalle, welche das Sauerstoffgas bei der höchsten Temperatur absorbiren, wie die Metalle der beiden ersten Abtheilungen, wel-



che aber das Wasser erst in der Rothglühhitze zersetzen. Hieher gehört das Mangan, Zink, Eisen, Zinn, Cadmium.

In der *vierten* Abtheilung stehen diejenigen Metalle, welche, wie alle vorhergehenden, das Sauerstoffgas bei den höchsten Temperaturen absorbiren können, welche aber das Wasser weder in der Kälte noch in der Hitze zersetzen. In diese Abtheilung gehören folgende Metalle: Arsenik, Molybdän, Chrom, Vanadin, Wolfram, Tantal, Antimon, Titan, Osmium, Uran, Cerium, Kobalt, Wissmuth, Kupfer, Tellur, Nickel, Blei. Diese Abtheilung zerfällt in 2 Unterabtheilungen, je nachdem die Metalle mit Sauerstoff Säuren bilden oder nicht.

Die *fünfte* Abtheilung umfasst diejenigen Metalle, welche nur bei einem bestimmten Grad von Hitze das Sauerstoffgas absorbiren, deren Oxyde mithin bei einer höheren Temperatur für sich reducirt werden, die überdiess das Wasser nicht zersetzen. In diese Abtheilung gehört das Quecksilber, das Palladium, und das Rhodium.

Die *sechste* Abtheilung enthält diejenigen Metalle, welche bei keiner Temperatur das Sauerstoffgas absorbiren oder das Wasser zersetzen, und deren Oxyde unter der Rothglühhitze reducirt werden. In diese Abtheilung gehören folgende Metalle: Silber, Platin, Gold und Iridium.

Diese Klassification hat den Vorzug, dass man durch sie mit einigen der wichtigeren chemischen Verhältnisse der Metalle im Voraus bekannt wird, und dass einige natürliche Gruppen gebildet, namentlich die Metalle zusammengestellt werden, welche mit Sauerstoff die Erden, so wie die, welche mit Sauerstoff die Alkalien bilden. Uebrigens sind diese verschiedenen Abtheilungen nicht scharf von einander geschieden; das Mangan z. B. oxydirt sich an der Luft beinahe so leicht wie die Alkalimetalle und leichter als mehrere Erdmetalle; das Antimon zersetzt das Wasser in der Glühhitze, und würde in dieser Beziehung in die dritte Abthei-

lung gesetzt werden müssen. — Berzelius lässt die beiden ersten Abtheilungen, nemlich die Alkali- und Erd-Metalle in einer Gruppe beisammen stehen, die übrigen Metalle, welche bei ihm die zweite Gruppe von Metallen bilden, theilt er in zwei Unterabtheilungen: 1) elektronegative Metalle, d. h. solche, welche in Verbindung mit Sauerstoff eine grössere Neigung haben, Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Hieher zählt er: Selen, Arsenik, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Osmium und Gold; 2) elektropositive Metalle, welche mit dem Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen bilden. Diese sind: Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Silber, Quecksilber, Uran, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Cerium. — Diese Klassifikation hat den Vortheil, dass Metalle neben einander gestellt werden, die in einer wichtigen Beziehung eine Analogie mit einander zeigen, mit welcher noch weitere ähnliche chemische Verhältnisse zusammenhängen; auf der andern Seite aber findet zwischen elektropositiven und elektronegativen Metallen keine scharfe Grenze statt, und es kommen, wenn man blos dieses Verhältniss berücksichtigt, Metalle neben einander zu stehen, welche in andern Beziehungen einander höchst unähnlich sind, wie Titan und Gold.

Zum Schluss bringe ich zwei schon oben (S. 39. 90. 96.) erwähnte höchst merkwürdige Eigenschaften nochmals in Erinnerung, welche vorzüglich den Metallen oder deren Oxyden zukommen.

1) Die Eigenschaft der Metalle, die Verbindung gewisser gasförmiger Körper, namentlich des Wasserstoff- und Sauerstoff-Gases zu bewirken.

2) Die Zersetzung, welche das Wasserstoffsperoxyd in Berührung mit Metallen und Metalloxyden oder Metallsperoxyden erleidet.

Ich glaube, dass das, was ich bisher über die Metalle angeführt habe, hinreichen dürfte, dem Anfänger eine deutliche Vorstellung von den allgemeineren chemischen Verhältnissen dieser Elemente zu geben, und ihn in den Stand zu setzen, grössere Werke über Chemie zu benützen, um sich mit den chemischen Verhältnissen irgend eines einzelnen Metalls, welches gerade besonderes Interesse für ihn hat, bekannt zu machen. Ich würde die Grenzen einer Einleitung zu weit überschreiten, wollte ich mich auch hier in Einzelheiten einlassen, zumal da die Metalle, so gross auch ihre Anzahl ist, im Allgemeinen ein weit geringeres Interesse darbieten, als die nicht-metallischen Elemente. Eine Abtheilung der Metalloxyde, nemlich die Alkalien, greift jedoch so tief in das Ganze der Chemie ein, dass ich nicht umhin kann, diese ausnahmsweise etwas specieller zu betrachten. Ich muss zuerst auf Dasjenige verweisen, was ich oben (S. 56-58.) von diesen Salzbasen gesagt habe. Von dem Ammoniak habe ich bei den Verbindungen des Stickstoffs (S. 242.) bereits ausführlich gesprochen; ich werde daher hier nur von den wichtigeren der übrigen Alkalien, namentlich dem Kali, Natron und Kalk so viel anführen, als mir durchaus nothwendig scheint.

#### *Von dem Kali.*

Das Kali findet sich, in Verbindung mit Kohlensäure, in der Asche von Pflanzen, die in einem Boden aufgewachsen sind, der nicht mit Kochsalz angeschwängert ist. Lange hatte man sich die Entstehung des Kalis im Pflanzenreich nicht zu erklären gewusst, man hatte es sogar für ein Product des vegetativen Lebensprocesses gehalten, bis Klaproth dieses Metalloxyd zuerst in grosser Menge in einem Mineral, dem Leucit, auffand, worauf man es dann in einer Menge von Steinen entdeckte, von denen ich hier nur zwei sehr verbreitete, den Feldspath und Glimmer erwähne. In die-

sen Steinen ist das Kali als kieselsaures Kali in Verbindung mit andern Erden enthalten; diese Verbindungen sind aber zum Theil so innig, dass eine Darstellung des Kalis aus denselben zu technischen Zwecken bisher für zu umständlich und kostspielig angesehen wurde \*). Die Pflanzenwelt bewirkt jedoch das, was dem Chemiker nur mühsam gelingt: Pflanzen, die in einem Boden wachsen, der solche kalihaltige Fossilien enthält, vermögen dieselben zu zersetzen, das Kali tritt in Verbindung mit organischer, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Materie, die gewöhnlich eine wirkliche Säure (Essigsäure, Weinstein-säure u. s. f.) ist, und bildet in dieser Verbindung einen Bestandtheil der Pflanze. Wird nun eine solche Pflanze verbrannt, so verwandelt sich auch die mit dem Kali verbundene organische Substanz in Kohlensäure und Wasser; ein Theil dieser Kohlensäure bleibt mit dem Kali verbunden in der Asche zurück, welche ausserdem noch andere, durch das Feuer nicht verflüchtigbare, Materien enthält. In Binnenländern, wo wegen Entfernung von Flüssen und des Meeres, das Zimmerholz zum Theil fast keinen Werth hat, werden grosse Massen von Holz (in andern Gegenden zum Theil

---

\*) Fuchs hat kürzlich gezeigt, wie man aus solchen allgemeiner verbreiteten und in bedeutender Menge vorkommenden kalihaltigen Fossilien, namentlich dem Feldspath und Glimmer, Kali fabrikmässig gewinnen kann. Diese Fossilien, welche hauptsächlich aus kieselsaurem Kali und kieselsaurer Alaunerde bestehen, werden gepulvert, mit gebranntem Kalk gemengt und in einem Calcinirofen gebrannt. Die erhaltene Fritte, welche nun aus kieselsaurem Kalk und kieselsaurer Alaunerde und freiem Kali besteht, wird der feuchten Luft ausgesetzt und dann ausgelaugt: das Kali, welches sich an der Luft in kohlen-saures Kali verwandelt, löst sich im Wasser auf. Feldspath soll auf diese Weise ungefähr  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts kohlen-saures Kali (Pottasche) liefern.

auch andere Vegetabilien, die jedoch kaum in Betracht kommen) zu Asche verbrannt, und aus dieser die sogenannte *Pottasche* dargestellt, indem man die Asche mit Wasser auslaugt, die Lauge in eisernen Pfannen abdampft und das erhaltene bräunliche Salz (rohe Pottasche), welches seine Farbe unvollkommen verkohlter organischer Substanz verdankt, in Reverberiröfen, in welchen die Flamme darüber hinstreicht, ausglüht. Diese calcinirte Pottasche (Perlasche) kommt in den Handel; es ist eine bläulichweisse, scharf alkalisch schmeckende Substanz, die an der Luft feucht und weich wird. — Wir werden bald sehen, dass zur Darstellung des reinen Kaliumoxyds (des Kalis, oder kaustischen Kalis) am besten reines kohlen-saures Kali gebraucht wird; die Asche der Pflanzen aber enthält, ausser kohlen-saurem Kali, eine Menge anderer Substanzen, namentlich folgende: schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kiesel-saures und mangan-saures Kali, kohlen-sauren und phosphors- sauren Kalk, Bittererde, Alaunerde, Eisen- und Mangan- Oxyd. Das schwefelsaure, salzsaure, kiesel- und mangan- saure Kali lösen sich im Wasser auf, und eine sorgfältig dargestellte Pottasche ist mithin jedenfalls durch diese Substanzen verunreinigt; die übrigen lösen sich im Wasser nicht auf. Die Darstellung eines reineren kohlen-sauren Kalis aus der Pottasche gründet sich darauf, dass das kohlen-saure Kali im Wasser weit löslicher ist, als die Salze, welche dasselbe verunreinigen, namentlich als schwefelsaures Kali und Chlorkalium. Man laugt daher entweder die Pottasche mit wenig kaltem Wasser aus, welches vorzugsweise das kohlen-saure Kali löst und die übrigen Salze zurücklässt, oder man laugt sie mit einer hinreichenden Menge kochenden Wassers aus, dampft zur Krystallisation ab, und lässt so die fremden Salze heraus krystallisiren. Wird dann die von diesen Salzen abgessene Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand mit gleich viel kaltem Wasser übergossen, einige Zeit damit in

Berührung gelassen, und die filtrirte Flüssigkeit wieder abgedampft, so erhält man ein ziemlich reines kohlen-saures Kali als Rückstand, welches gewöhnlich nur Spuren von schwefelsaurem Kali, jedoch noch ziemlich viel Chlorkalium und kieselsaures und mangansaures Kali enthält.

Das kohlen-saure Kali lässt sich aber noch auf eine andere Weise, und zwar viel reiner, erhalten. Der ausgepresste Saft der Trauben enthält nämlich ein Kalisalz (Weinstein) gelöst, dessen Säure (Weinsteinsäure) vegetabilisch ist, d. h. aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle besteht, und welches daher beim Glühen kohlen-saures Kali gibt. Der Weinstein ist ein saures, im Wasser und besonders in einer wässrig-alkoholischen Flüssigkeit sehr schwerlösliches Salz; er scheidet sich daher bei der Gährung des Traubensafts, wobei die zuckerhaltige Flüssigkeit in eine alkoholisch-wässrige sich verwandelt, dem grössten Theil nach aus, und fällt, wenn er in heissem Wasser gelöst wird, beim Erkalten, gerade wegen seiner Schwerlöslichkeit, sehr rein nieder, indem die übrigen Salze, welche der Wein enthalten konnte (schwefelsaures Kali und Chlorkalium), gelöst bleiben. Durch Glühen des gereinigten Weinstains in einem Silber- oder Platin-Tiegel, Auslaugen der kohlehaltigen Masse mit Wasser und Abdampfen, erhält man daher ein sehr reines kohlen-saures Kali. Man kann auch den Weinstein mit Salpeter (salpetersaurem Kali) mengen, und das Gemenge in ein eisernes Gefäss eintragen, dessen Boden kaum glühend ist: die Weinsteinsäure und Salpetersäure zersetzen einander gegenseitig unter lebhafter Verpuffung, wobei der Sauerstoff der Salpetersäure mit der Kohle der Weinsteinsäure zu Kohlensäure, mit dem Wasserstoff derselben zu Wasser sich verbindet, der Stickstoff der Salpetersäure aber als Stickgas entweicht, und kohlen-saures Kali zurückbleibt.

Das kohlen-saure Kali verliert in der Glühhitze die Koh-

lensäure nicht; wird es aber mit einer gewissen Menge von Kohle weissgeglüht, so verbindet sich diese mit der Kohlensäure zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und das Kali bleibt rein zurück; eine grössere Menge von Kohle würde dieses reine Kali in Kohlenoxydgas und in Kalium verwandeln, welches in grünen Dämpfen sich verflüchtigen würde. Ebenso wird das kohlen saure Kali durch Wasserdämpfe zersetzt, welche man durch das glühende Salz hindurchleitet: das Wasser verbindet sich mit dem Kali zu Kalihydrat und die Kohlensäure entweicht gasförmig. Diese Methoden werden jedoch nie angewendet, da es eine andere viel leichter ausführbare Methode zur Darstellung eines kohlen säurefreien Kalis aus kohlen saurem Kali gibt. Ein anderes Alkali nemlich, der Kalk (Calciumoxyd), kommt in sehr grosser Menge in der Natur mit Kohlensäure verbunden vor; der kohlen saure Kalk aber lässt schon beim blossen Glühen die Kohlensäure fahren und wird zu Kalk (gebranntem Kalk). Wird nun eine Auflösung des kohlen sauren Kalis in Wasser mit gebranntem Kalk zusammengebracht und bis zum Sieden erhitzt, so verbindet sich der Kalk mit der Kohlensäure des kohlen sauren Kalis zu im Wasser unauflöslichem kohlen saurem Kalk, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun kohlen säurefreies (kaustisches, ätzendes) Kali. Wird diese Flüssigkeit bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt, damit sie während des Abdampfens keine Kohlensäure aus der Luft wieder mit sich verbinde, (z. B. in einer silbernen Retorte) abgedampft, und der Rückstand bei anfangender Rothglühhitze in einem silbernen Tiegel (Glas würde angegriffen) geschmolzen, so erhält man einen Körper, der nach dem Erkalten weiss, hart und spröde ist; dieser Körper ist eine chemische Verbindung des Kalis mit Wasser, *Kalihydrat*, *ätzendes*, *kaustisches Kali*. Die Zersetzung, welche hier das kohlen saure Kali durch Kalk erleidet, beruht nicht auf einer grösseren Verwandtschaft des Kalks zu der Koh-

lensäure, sondern einzig und allein darauf, dass der kohlen-saure Kalk im Wasser unauflöslich ist, wie dieses später ausführlicher erörtert werden soll.

Das so erhaltene Kali kann nur etwas Kalk enthalten, wenn es aus reinem kohlen-saurem Kali dargestellt wurde; hat man es aber aus unreinem kohlen-saurem Kali dargestellt, so enthält es überdiess etwas schwefelsaures und viel salz-saures Kali, da diese Salze durch den Kalk, welcher mit den Säuren derselben auflösliche Salze bildet, nicht zersetzt werden. Soll das Kali reiner erhalten werden, so schüttelt man die bis zur Syrupsdicke abgedampfte Aetzlauge in verschlossenen Flaschen mit  $\frac{1}{3}$  Weingeist, den man nach einigen Tagen Ruhe vorsichtig von der unten befindlichen wässrigen Schicht (einer Lösung von salzsaurem, schwefelsaurem und kohlen-saurem Kali in Wasser) abgiesst, den Weingeist abdestillirt, und nun weiter, wie oben, behandelt. — Das so erhaltene Kali enthält kein schwefelsaures, aber etwas salzsaures Kali (wenn solches in dem kohlen-sauren enthalten war), weil sich dieses ebenfalls im Weingeist löst. Hatte man zu der Darstellung des kaustischen Kalis einen Ueberschuss von Kalk angewendet, und längere Zeit gekocht, so ist dasselbe jedenfalls frei von Kieselsäure, auch ohne dass eine Reinigung durch Alkohol vorgenommen wurde, weil dieser überschüssige Kalk mit der Kieselsäure und etwas Kali eine im Wasser unauflösliche Verbindung bildet.

Das Kalihydrat schmilzt noch unter der Rothglühhitze, und verdampft in der Rothglühhitze in weissen, scharfen Dämpfen. Der Name: *fixes Alkali*, welchen man sowohl dem Kali- als dem Natron-Hydrat bisweilen beilegt, bezeichnet daher nur etwas relatives, insofern diese Alkalien allerdings weit feuerbeständiger sind als das Ammoniak, welches man daher auch *flüchtiges Alkali* genannt hat. — Das Kalihydrat hat einen scharfen, brennenden Geschmack, löst thierische Substanzen, Wolle, Seide u. s.



W. auf, zerstört die Oberhaut der Zunge augenblicklich, wenn es in einer etwas concentrirten wässrigen Lösung mit derselben in Berührung kommt. Daher muss man sich auch zum Filtriren einer concentrirten Aetzkaliflüssigkeit vegetabilischer Substanzen, wie Leinwand, und nicht thierischer, wie Wolle, bedienen. Mit einer noch grösseren Menge von Wasser verbindet sich das Kalihydrat zu Krystallen, die neben Hydratwasser, welches durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann, Krystallwasser enthalten, welches durch mässige Hitze ausgetrieben wird. Kalihydrat löst sich unter beträchtlicher Erhitzung, Kalikrystalle unter Erkältung im Wasser auf; beide ziehen, nachdem sie zuerst an der Luft zerflossen sind, d. h. eine gewisse Menge des in der Luft enthaltenen Wasserdampfs zu Wasser verdichtet und mit sich verbunden haben, die Kohlensäure aus der Luft an, und verwandeln sich allmählig in kohlensaures Kali. Das Kalihydrat ist im Wasser äusserst leicht löslich; 1 Th. löst sich schon in  $\frac{1}{2}$  Th. kaltem Wasser auf. Es löst fette Oele, fette Substanzen überhaupt auf, und bildet damit, indem es dieselben auf eine besondere Weise verändert, Seifen, daher nennt man auch eine concentrirte wässrige Lösung des Kalihydrats *Seifensiederlauge*. Auch löst das Kali Schwefel, verschiedene Schwefelmetalle, mehrere Oxyde, namentlich Alaunerde, auf; man bedient sich daher desselben häufig zur Trennung der Alaunerde von andern Oxyden (Bittererde, Eisenoxyd u. s. f.), welche sich in demselben nicht auflösen. Kieselsäure, wenn sie nicht zuvor geglüht worden, in welchem Fall die Auflösung schwieriger erfolgt, löst sich in wässrigem Kalihydrat beim Erwärmen mit grösster Leichtigkeit auf; beim Schmelzen bildet sie mit demselben Glas. — Das Hydratwasser lässt sich, wie schon bemerkt wurde, aus dem Kalihydrat durch Hitze nicht austreiben, wird aber durch andere oxydirte Körper, wie z. B. Kieselsäure, Borsäure, welche sich, an der Stelle des Wassers, mit

mit dem wasserfreien Kali verbinden, ausgetrieben. Auch wenn Kalihydrat in silbernen Gefässen in trockenem Sauerstoffgas erhitzt wird, lässt es einen Theil Hydratwasser fahren, und verbindet sich, statt desselben, mit Sauerstoff zu Superoxyd. Dasselbe erfolgt beim Glühen des Kalihydrats an der Luft, wobei sich zugleich die Kohlensäure der Luft mit dem Kali verbindet. Daher löst sich kaustisches Kali, wenn es längere Zeit im Silbertiegel geschmolzen wurde, mit starkem Aufbrausen (von entweichendem Sauerstoffgas herrührend) in Wasser auf. — Das Kali bildet mit der Kohlensäure drei verschiedene Salze, von denen besonders zwei von Interesse sind, nemlich dasjenige, welches die geringste, und das, welches die grösste Menge von Kohlensäure (d. h. doppelt so viel) enthält. Wird eine concentrirte wässrige Lösung des Kalis an die Luft gestellt, so bildet sich zuerst die Verbindung mit weniger Kohlensäure (das gewöhnliche kohlen-saure Kali, wie es in der Pottasche und dem geglühten Weinstein vorkommt); allmählig aber bildet sich, besonders in einer an kohlen-saurem Gas reichen Atmosphäre, durch Aufnahme einer weiteren Menge von Kohlensäure, die zweite Verbindung, welche im Wasser weniger löslich ist als die erste, und sich daher in Krystallen ausscheidet.

#### *Von dem Natron.*

Das Natron ist, wenigstens in technischer Beziehung, wichtiger, als selbst das Kali, da es zur Bereitung von Seifen und zur Darstellung des Glases noch anwendbarer ist, als das Kali; übrigens sind diese beiden Alkalien einander so ähnlich, dass fast Alles, was von dem Kali gesagt wurde, auch für das Natron gilt. — Während in den Pflanzen, welche entfernt vom Meere wachsen, Kali in verschiedenen Verbindungen vorkommt, so findet sich dagegen in den im Meere oder an den Ufern desselben wachsenden Pflanzen Natron, mit Schwefelsäure, Salzsäure, Hydriodsäure und mit

Pflanzensäuren verbunden; die Asche solcher Pflanzen enthält daher, neben andern Salzen, kohlen-saures Natron. Offenbar wird von solchen Pflanzen das im Meerwasser aufgelöste Chlornatrium zersetzt, gerade wie von den entfernt vom Meere wachsenden Pflanzen kalihaltige Fossilien zersetzt werden, und Kali, verbunden mit organischer Materie, in die Pflanzensubstanz aufgenommen wird. — Eine unerschöpfliche Quelle für die Darstellung des Natrons ist das Chlornatrium (Kochsalz), welches theils in fester Form als *Steinsalz*, theils in wässriger Lösung im Meerwasser und sogar in den meisten Quellwassern sich findet; und da das Kochsalz eine leicht zersetzbare Verbindung ist, so können wir, um aus demselben Natron darzustellen, der Beihülfe der Pflanzenwelt viel eher entbehren, als dieses bei den schwererzsetzbaren Kali-Verbindungen der Fall war. — Ausserdem findet sich das Natron, mit Kohlensäure verbunden, in mehreren Seen und Mineralquellen aufgelöst, und wird namentlich aus den Natron-Seen in Aegypten und Ungarn im Grossen gewonnen; auch findet es sich bisweilen als ein feiner wollicher Ueberzug an alten Mauern, in welchem Fall es wahrscheinlich einer Zersetzung des Kochsalzes durch den Kalk des Mörtels seine Entstehung verdankt. — Das Natron macht ferner einen Bestandtheil mehrerer Fossilien aus, und ersetzt oft in ganzen Gebirgsmassen das Kali; man hat noch nicht untersucht, ob die Asche von Pflanzen, die an solchen Stellen wachsen, durch einen bedeutenden Natrongehalt von andern Pflanzen-Aschen sich unterscheidet. — Endlich findet sich das Natron, theils in fester Form, theils in Wasser gelöst, in Verbindung mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Borsäure.

Bei der Darstellung des reinen Natrons handelt es sich, gerade wie bei der des Kalis, zunächst davon, ein reines kohlen-saures Natron zu erhalten, denn aus diesem lassen sich dann leicht kaustisches Natron, das Natrium selbst, und alle

übrige Verbindungen desselben darstellen, und zwar ganz auf dieselbe Weise, wie aus kohlen saurem Kali, kaustisches Kali, Kalium, und alle Verbindungen dieses Metalls erhalten werden können. — Das in der Asche von Pflanzen, die in der Nähe des Meeres wachsen, enthaltene kohlen saure Natron, überhaupt jedes unreine kohlen saure Natron (Soda), wird von den fremden Salzen durch Krystallisation gereinigt. Man löst die Soda in Wasser auf, dampft zur Krystallisation ab, und lässt die fremden Salze bei der gewöhnlichen Temperatur heraus krystallisiren; hierauf bringt man die Flüssigkeit in die Kälte, wo dann bei  $0^{\circ}$  oder etwas unter  $0^{\circ}$  grosse regelmässige Krystalle von kohlen saurem Natron anschliessen. Die abgegossene Flüssigkeit wird von Neuem abgedampft und auf dieselbe Weise verfahren, und dieses so lange wiederholt, als man Krystalle von kohlen saurem Natron erhält, welche durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden. — Das kohlen saure Natron wird jetzt, seitdem die Methoden, durch welche es aus Kochsalz gewonnen wird, einen so hohen Grad der Vollkommenheit erreicht haben, in so grosser Menge aus Kochsalz dargestellt, dass alle übrige Quellen, welche Soda liefern, namentlich die Salzseen, und die Asche der am Ufer des Meeres wachsenden Pflanzen, in Vergleich mit dieser als unbedeutend erscheinen. Ehmals stellte man das Natron aus dem Kochsalz mittelst Zersetzung desselben theils durch Bleioxyd, theils durch kohlen saures Kali dar. Die Zersetzung durch Bleioxyd beruht auf der Bildung eines basischen salzsauren Bleioxyds; man reibt 1 Th. Kochsalz mit 4—7 Th. Bleiglätte und mit Wasser zusammen. Die Farbe der Bleiglätte wird allmählig blässer, nach einigen Tagen weiss, wenn sich dieses basische Salz gebildet hat. Das Natron wird dabei als kaustisches Natron ausgeschieden, und zieht, theils während des Processes, theils beim Abdampfen, Kohlen säure aus der Luft an. Diese Methode scheint nicht mehr

in Anwendung gebracht zu werden. — Die Methode, aus dem Kochsalz mittelst kohlsauren Kalis, welche beide Salze in Wasser gelöst werden, kohlsaures Natron darzustellen, kann unter besondern Verhältnissen vortheilhaft seyn. Sie gründet sich im Wesentlichen darauf, dass das gebildete salzsaure Kali bei der gewöhnlichen Temperatur heraus krystallisirt, während das kohlsaure Natron bei einer niederen Temperatur, wenn man z. B. die Flüssigkeit in einen Keller stellt, anschießt. — Bei weitem die vortheilhafteste Methode, kohlsaures Natron aus Kochsalz darzustellen, ist aber die, dass man das Kochsalz zuerst in schwefelsaures Natron verwandelt, und dieses dann weiter zersetzt. Man erhitzt Kochsalz mit Vitriolöl in grossen Cylindern von Gusseisen, welche durch Röhren mit mehreren, zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllten, Flaschen in Verbindung gesetzt sind, in welchen sich das durch die Schwefelsäure aus dem Kochsalz entwickelte salzsaure Gas verdichtet; auf diese Weise wird eine grosse Menge Salzsäure, zum Theil vollkommen rein, als Nebenproduct gewonnen. Wenn die Zersetzung vollendet ist, nimmt man das schwefelsaure Natron (Glaubersalz) aus dem Cylinder heraus, um eine zweite Menge von Kochsalz auf die gleiche Weise in Glaubersalz zu verwandeln. Aus dem Glaubersalz wird nun das kohlsaure Natron auf folgende Weise dargestellt. Ungefähr 180 Th. wasserfreies Glaubersalz, ebenso viel fein gepulverte Kreide (kohlsaurer Kalk), oder, in Ermanglung derselben, 140 Th. gebrannter und nicht gelöschter (d. h. nicht mit Wasser zu einem Hydrat verbundener) Kalk und 110 Th. Steinkohlen- oder besser Holzkohlen-Staub werden sehr genau mit einander gemengt und das Gemenge in einen Reverberirofen, der nach und nach etwas mehr als bis zum Kirschrothglühen erhitzt wird, gebracht. Die teigig gewordene Masse wird herausgenommen und noch heiss in kleinere Stücke zerschlagen. — Hiebei oxydirt sich die Kohle

auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure zu Kohlen-  
säure, welche sich, an der Stelle der Schwefelsäure, mit  
dem Natron verbindet, während der Schwefel der Schwe-  
felsäure mit dem durch die gemeinschaftliche Wirkung der  
Hitze und der Kohle aus dem Kalk gebildeten Calcium,  
Schwefelcalcium bildet. Die aus Natron, kohlensaurem Na-  
tron, Schwefelcalcium, überschüssigem Kalk und Kohle ge-  
mengte Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, in wel-  
chem das Schwefelcalcium fast ganz unlöslich ist; auf dieser  
Unauflöslichkeit des Schwefelcalciums beruht die Möglichkeit  
dieser Zersetzungsmethode. Durch Abdampfen an der Luft,  
Aussetzen des trockenen Rückstandes an feuchte Luft wird  
das kaustische Natron allmählig in kohlensaures verwandelt.

Aus diesen beiden Alkalien, dem Kali und Natron,  
lässt sich das Metall durch Kohle oder durch Eisen darstel-  
len, welche auf dieselben in der Weissglühhitze einwir-  
ken müssen. Am bequemsten wird zu dieser Reduction koh-  
lensaures Alkali und Kohle angewendet; es entsteht zuerst,  
unter Bildung von Kohlenoxydgas, wasserfreies kaustisches  
Alkali, welches dann ferner durch die Kohle in Kohlen-  
oxydgas und Metall zersetzt wird. Diese Operation wird  
in Retorten von geschmiedetem Eisen (welche zur Versen-  
dung von Quecksilber gebraucht werden) vorgenommen.  
Da diese Metalle flüchtig und höchst brennbar sind, so muss  
der Luftzutritt völlig vermieden werden, weil ihre Dämpfe  
an der Luft sogleich zu Alkali verbrennen würden; ge-  
wöhnlich lässt man diese Dämpfe in eine Vorlage treten,  
welche Steinöl enthält, eine Flüssigkeit, die blos aus Was-  
serstoff und Kohle besteht, und mithin nicht oxydirend auf  
diese so leicht oxydirbaren Metalle einwirken kann.— Wen-  
det man zur Reduction dieser Alkalien metallisches Eisen  
an, so nimmt man kaustisches, nicht kohlensaures, Alkali,  
welches man zu dem in einem Flintenlauf befindlichen weiss-

glühenden Eisen fließen lässt. Das andere Ende des Flintenlaufs ist mit einer leeren Vorlage in Verbindung gesetzt, die in eine gekrümmte Röhre endet, in deren Krümmung etwas Quecksilber gegossen wird, um die Luft abzuhalten, den sich entwickelnden Gasarten aber den Ausgang zu gestatten. — Diese Methode gibt eine viel geringere Ausbeute an Metall, als die zuvor erwähnte und wird daher jetzt selten mehr angewendet; überdiess misslingt die Operation häufig aus verschiedenen Gründen. — Das, was dabei vorgeht, ist Folgendes: Zuerst wird das Hydratwasser des Alkalis zersetzt, es entwickelt sich Wasserstoffgas und Eisenoxydul wird gebildet. Letzteres scheint eine Neigung zu haben, mit wasserfreiem Alkali eine bestimmte chemische Verbindung zu bilden, und da das Hydratwasser des Alkalis nicht hinreicht, so viel Eisenoxydul zu erzeugen, als zur Bildung dieser bestimmten Verbindung erfordert wird, so wird auch ein Theil des wasserfrei gewordenen Alkalis zersetzt, um die noch weiter erforderliche Menge von Eisenoxydul zu bilden, und darauf scheint die Entstehung des Alkalimetalls bei diesem Process zu beruhen. Dieses ist auch die Ursache, warum eine gegebene Menge von Alkalihydrat so wenig Metall liefert, da der grösste Theil des wasserfrei gewordenen Alkalis in chemische Verbindung mit dem Eisenoxydul tritt, und in dieser Verbindung aller weiteren Zersetzung entgeht; dieses ist ferner der Grund, warum man einen Ueberschuss von metallischem Eisen anwenden muss (z. B. wenigstens 3 mal so viel Eisen, als Kalihydrat), weil bei überschüssigem Alkalihydrat das Hydratwasser desselben hinreichen würde, alles Eisen in Oxydul zu verwandeln, mithin kein Eisen mehr auf Kosten des Sauerstoffs des wasserfreien Alkalis oxydirt werden könnte.

Diese beiden Alkalimetalle, das Kalium und Natrium, sind von Farbe zinnweiss, starkglänzend, leichter als Wasser. Spec. Gew. des Kaliums = 0.865, des Natriums = 0.972. Kalium ist bei 0° hart und brüchig, Natrium dagegen bei 0° sehr dehnbar, wird aber bei — 20° ziemlich hart. Kalium wird bei + 19° weich wie Wachs, bei 58° vollkommen

flüssig; Natrium hat bei gewöhnlicher Temperatur Wachconsistenz, wird bei 50° Grad weich, bei 90° vollkommen flüssig. Kalium verdampft bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur in grünen Dämpfen und lässt sich überdestilliren; Natrium verdampft erst nahe beim Schmelzpunkt des Glases. — Beide Metalle sind sehr gute Leiter der Wärme und vollkommene Leiter der Elektrizität. Beide Metalle sind in hohem Grade brennbar, d. h. sie haben eine grosse Neigung, sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases zu verbinden, und ändern oxydirten Körpern den Sauerstoff zu entziehen; das Kalium ist jedoch noch brennbarer als das Natrium. Kalium verwandelt sich, schon bei der gewöhnlichen Temperatur, in Berührung mit feuchter Luft, unter Absorption von Sauerstoffgas und Wasserdampf, in Kalihydrat. In trockenem Sauerstoffgas oxydirt es sich ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur, verwandelt sich aber dann in Superoxyd. Wird es in trockner Luft oder Sauerstoffgas bis auf 60° bis 80° erhitzt, so verbrennt es mit blendend weissem oder rothem Licht und unter heftiger Wärmeentwicklung zu Superoxyd, welches in starker Glühhitze den überschüssigen Sauerstoff fahren lässt und in *wasserfreies* Kali sich verwandelt. Kalium zersetzt das Wasser unter heftiger Erhitzung, in Kali und sich entwickelndes Wasserstoffgas, welches, wenn Sauerstoffgas oder Luft hinzutritt, nebst dem noch übrigen Kalium sich entzündet. Wird daher Kalium auf Wasser oder Eis geworfen, so verbrennt es mit weissem, rothem und violettem Licht. Bei abgehaltenem Luftzutritt erfolgt keine Entzündung; man erhält im Wasser gelöstes Kali und Wasserstoffgas. — Das Natrium muss, um an der Luft zu verbrennen, stärker erhitzt werden, als das Kalium, und bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weit langsamer an der Luft als Kalium. Es zersetzt das Wasser, wie Kalium, entzündet sich aber selten; nur in Berührung mit verschiedenen wässrigen Säuren, wobei übr-



gens immer nur das Wasser zersetzt zu werden scheint, entzündet es sich. — Das Natrium bildet, wie das Kalium, ein Superoxyd. Man nimmt ferner an, dass beide Metalle in Berührung mit wenig Luft ein Suboxyd bilden; dieses könnte jedoch ein blosses Gemenge von Metall und Oxyd seyn.

Diese beiden Metalle, Kalium und Natrium, sind dadurch, dass sie zu dem Sauerstoff, besonders aber dadurch, dass sie zu dem Chlor und Fluor eine sehr grosse Verwandtschaft besitzen und mit allen diesen Körpern im Wasser auflöbliche Verbindungen bilden, für die Wissenschaft höchst wichtig geworden; man wurde durch sie in den Stand gesetzt, mehrere Elemente aus ihren Verbindungen isolirt darzustellen, und sich mit den, früher ganz unbekanntem, Eigenschaften derselben bekannt zu machen. — So lassen sich durch diese Metalle alle schwer reducibaren Oxyde der sogenannten schweren Metalle, so wie die übrigen Alkalien, wie Baryt, Kalk, in starker Glühhitze reduciren; selbst den Erden wird durch sie der Sauerstoff, wenn gleich unvollkommen, entzogen. Borsäure und Kieselsäure, welche beide Säuren durch Kohle nicht zersetzt werden, werden durch Kalium in der Glühhitze reducirt. Weit vollkommener gelingt jedoch diese Reduction, wenn man das Kalium oder Natrium auf Fluor- und Chlorverbindungen, statt auf Sauerstoffverbindungen, einwirken lässt. Die Ursache hievon scheint die zu seyn, weil 1) Kalium zu Chlor eine grössere Verwandtschaft hat als zum Sauerstoff, denn Chlor treibt den Sauerstoff aus Kali aus; 2) Chlor namentlich zu den Metallen der Erden und einigen schweren Metallen, so wie zu dem Silicium und Bor eine geringere Verwandtschaft hat als der Sauerstoff, da Chlor für sich allein nicht vermag, den Sauerstoff aus den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente auszutreiben, daher die Chlorverbindungen derselben leichter zersetzbar sind, als ihre Sauerstoffverbindungen; 3) hauptsächlich aber scheint die Ursache der leichteren und vollkommeneren Zersetzbarkeit der Chlor- und Fluorverbindungen in der geringeren Cohesion derselben zu suchen zu seyn, da sie theils tropfbar-flüssig oder leicht schmelzbar, und im Wasser löslich sind, während die entsprechenden Sauerstoffverbindungen grösstentheils unschmelzbar und

im Wasser unauflöslich sind; dieses scheint auch der Grund zu seyn, warum die im Wasser lösliche und leicht schmelzbare Borsäure durch Kalium weit vollständiger zersetzt wird, als die im Wasser unlösliche und durch die gewöhnlichen Hitzgrade ungeschmelzbare Kieselsäure. — So erhält man namentlich aus den Chlorverbindungen der Erdmetalle, ferner aus dem Chlorcerium, dem Fluorsilicium, dem Fluorsiliciumkalium, dem Fluorborkalium, dem Fluortantalkalium, dem Fluortitankalium, durch Erhitzen mit Kalium das brennbare Radical in isolirtem Zustand.

Kalium und Natrium wurden zuerst auf die Weise dargestellt, dass man die schwach befeuchteten Hydrate ihrer Oxyde durch die Einwirkung einer kräftigen voltaschen Säule zersetzte. In völlig trockenem Zustand leitet Kalium und Natron-Hydrat die Elektrizität nicht; wird es dagegen in wässrigem Zustand der Einwirkung der Elektrizität unterworfen, so wird blos das Wasser zersetzt. — Wird das schwach befeuchtete Hydrat durch die Elektrizität zersetzt, so kommt der Sauerstoff des Kalis und des Wassers am positiven, der Wasserstoff und das Metall am negativen Draht zum Vorschein.

Leichter und mit einer viel schwächeren Säule lässt sich diese Zersetzung bewerkstelligen; wenn man sich des Quecksilbers als negativen Leiters bedient, welches durch seine Verwandtschaft zu den Alkalimetallen die Zersetzung dieser Alkalien in hohem Grade begünstigt. Man macht in ein Stück Kalihydrat z. B., so tief wie möglich, (damit die beiden Drähte, welche die entgegengesetzten Elektrizitäten der Säule zuführen, einander möglichst genähert werden) eine Höhlung, die man mit Quecksilber anfüllt; das Kalihydrat wird auf eine Metallplatte gelegt, welche mit dem positiven Pol in Verbindung gesetzt wird, während man den von dem negativen Pol ausgehenden Draht in das Quecksilber führt. Bald wird das Quecksilber, durch Aufnahme von Kalium, fest; man giesst es dann in rectificirtes Steinöl, und füllt die Höhlung von neuem mit Quecksilber u. s. f.

Das Quecksilber lässt sich von dem mit ihm verbundenen Kalium abdestilliren. Auch in diesem Fall muss das Kalihydrat etwas feucht seyn. Die Ausbeute an Kalium ist übrigens sehr gering, denn selbst das durch seine Verbindung mit Kalium festgewordene Quecksilber enthält nur sehr wenig Kalium. — Auf ähnliche Weise lassen sich die Metalle der alkalischen Erden, Baryum, Strontium, Calcium, darstellen, die man sogar auf andere Weise darzustellen noch nicht vermocht hat.

Diese Bildungsweise des Kaliumamalgams ist besonders auch desswegen interessant, weil auf ganz ähnliche Art jener amalgamartige, aus dem sogenannten Ammonium und Quecksilber bestehende Körper erhalten wird, dessen ich oben (S. 216.) erwähnt habe, und durch welchen eine merkwürdige Analogie zwischen Ammoniak und den oxydirten Salzbasen hergestellt wird. Ich will daher diese Gelegenheit benützen, von der Darstellung und den Verhältnissen dieses Ammoniumamalgams zu sprechen. — Wenn man in Quecksilber, welches sich auf dem Boden einer gläsernen Schaal befindet, einen Eisen- oder Platin-Draht führt, der vom negativen Pol einer voltaschen Säule ausgeht, hierauf in concentrirtes wässriges Ammoniak, mit welchem das Quecksilber übergossen wird, einen vom positiven Pol ausgehenden Platindraht so einbringt, dass dieser letztere etwa nur eine Linie vom Quecksilber absteht, so entwickelt sich im ersten Augenblick blos am positiven Draht Gas (Stickgas), bald aber auch am negativen (Wasserstoffgas), das Quecksilber schwillt bis zum 5—10 fachen seines Volumens auf, nimmt die Consistenz der Butter an, behält aber seinen metallischen Glanz vollkommen bei. So wie die Verbindung nicht mehr unter dem Einfluss der Säule steht, zersetzt sie sich in Quecksilber, Wasserstoffgas und Ammoniakgas. Man erhält dieses Amalgam auch, wenn man in eine Scheibe von Salmiak (salzsaurem Ammoniak), oder von kohlensaurem,

schwefelsaurem, phosphorsaurem Ammoniak ein Loch gräbt, das man mit etwas Wasser feucht macht, in dieses Loch eine Quecksilberkugel legt, in welche der negative Draht führt, während der positive Platindraht in das feuchte Ammoniak Salz, der Quecksilberkugel so nahe als möglich, geführt wird. — Ohne Mitwirkung des Quecksilbers erhält man aus dem Ammoniak durch Einwirkung der Elektrizität nur Wasserstoffgas und Stickgas; wenn jedoch der negative Draht nur eine dünne Quecksilberhaut hat, was man dadurch bewirkt, dass man die Spitze desselben in Kaliumamalgam taucht und das lose anhängende Quecksilber abstreift, so setzt sich an diesem das Ammoniumquecksilber ab und wächst zu einer dunklen, bleifarbenen, krystallinischen Verästelung aus, bis es so sehr an Volumen zugenommen hat und so leicht geworden ist, dass es sich vom Drahte losreißt, an die Oberfläche sich erhebt, und nun bald, mit Zurücklassung des Quecksilbers, sich zersetzt. — Am bequemsten stellt man jedoch diese merkwürdige Verbindung ohne Mitwirkung der Elektrizität auf die Weise dar, dass man flüssiges Kaliumamalgam (oder auch Natrium- oder Baryum-Amalgam) in ein Grübchen legt, welches man in ein Ammoniak Salz (Salmiak) gebohrt und mit Wasser befeuchtet hat. — Wenn dieses Ammonium-Amalgam gesättigt ist, d. h. keinen Ueberschuss von Quecksilber enthält (und man erhält es so, wenn es ohne Kalium, durch Einwirkung der Elektrizität dargestellt wird), so ist er bleigrau, krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit unter Wärmeentwicklung zersetzt; enthält es einen Ueberschuss von Quecksilber, so ist es butterartig, silberweiss, nicht flüssig, formbar, wird unter dem Gefrierpunkt fest und krystallisirt in Würfeln. Vom Alkohol und Aether wird es viel schneller zersetzt als vom Wasser. — Das durch die Einwirkung der Elektrizität erhaltene Ammoniumamalgam zersetzt sich, wie schon bemerkt wurde, sehr

schnell, dagegen erhält sich das mittelst des Kaliumamalgams gewonnene weit länger und lässt sich, selbst bei einer hohen Temperatur, in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Gefäße lange aufbewahren, ohne Zweifel desswegen, weil die Gegenwart des Kaliums die Bestandtheile der das Quecksilber amalgamirenden Substanz mehr zusammenhält, denn dieses Amalgam erhält sich so lange, als es noch etwas Kalium enthält.

Im luftleeren Raum zersetzt sich das Ammoniumamalgam in Ammoniakgas und Wasserstoffgas; man erhält dabei nach Davy ungefähr 2 Maasse des ersteren auf 1 Maass des letzteren Gases. 2 M. Ammoniakgas enthalten aber 3 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas, mithin würde der mit dem Quecksilber verbundene Körper im Ganzen 4 M. Wasserstoffgas auf 1 M. Stickgas liefern. Hieraus ergeben sich die weiteren oben angeführten Analogien, insofern angenommen wird, dass ein Körper, der mit Quecksilber eine Verbindung von vollkommen metallischem Glanz bildet, die Natur eines Metalls habe, mithin dieser aus 4 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas bestehende Körper einem Metall wirklich gleich gesetzt wird.

Man kann sich übrigens von der Natur des Ammoniums und von dem, was bei der Bildung jenes amalgamartigen Körpers vorgeht, eine ganz andere Vorstellung machen, welche die Analogie noch mehr für sich hat, jedoch nicht durch bestimmte Thatfachen unterstützt wird, wie die so eben erwähnte. — Da die übrigen Alkalien, deren Zusammensetzung unbezweifelt ist, wenn sie in Berührung mit Quecksilber der Einwirkung der voltaschen Säule ausgesetzt werden, ganz ähnliche Erscheinungen darbieten, wie das Ammoniak, da sich namentlich das Quecksilber mit dem metallischen Radical derselben amalgamirt, da dieses Amalgam ebenso krystallisirbar ist, wie das Ammoniumamalgam, so spricht die Analogie dafür, dass das Ammoniumamalgam

aus Quecksilber und einem *wirklichen* metallischen Körper zusammengesetzt sey, der dadurch gebildet würde, dass das Ammoniak seinen Sauerstoffgehalt abgegeben und sich in Ammonium verwandelt hätte. Von dem Stickstoff würde nemlich angenommen, dass er aus einem brennbaren, bis jetzt noch nicht isolirt dargestellten, Radical, dem *Nitricum*, und aus Sauerstoff bestehe. Das Ammonium wäre dann ein aus zwei brennbaren Elementen, Wasserstoff und Nitricum, zusammengesetztes Metall, das Ammoniak aber aus Wasserstoff, Nitricum und Sauerstoff zusammengesetzt, so dass der Sauerstoff, wie in einer organischen Verbindung, dem Wasserstoff und dem Nitricum zugleich angehörte. Dann würde bei der Bildung des Ammoniumamalgams der Sauerstoff des Stickstoffs am positiven Pol erscheinen, oder er würde dadurch, dass er den Wasserstoff von einem Theil Ammoniak oxydirte, den Stickstoff dieses Theils als Stickgas frei machen, der Wasserstoff und das Nitricum des Ammoniaks aber würden sich, als Ammonium, am negativen Pol mit dem Quecksilber verbinden. Wirklich bemerkt man auch, wenn die Elektrizität auf Ammoniak, das in Berührung mit Quecksilber ist, einwirkt, dass Stickgas am positiven Pol sich entwickelt, während Anfangs am negativen Pol kein Gas erscheint: wirkt aber die Elektrizität auf ein Ammoniaksalz ein, so entwickelt sich am positiven Pol Sauerstoffgas (oder, wenn es salzsaures Ammoniak ist, Chlorgas, indem der Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser bildet), am negativen Pol aber kommt fast kein Gas zum Vorschein. Oxydirt sich das Ammonium durch Wasser zu Ammoniak, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit Ammonium, d. h. mit Wasserstoff und Nitricum, zu Ammoniak, und der Wasserstoff des Wassers wird frei; daher entwickelt sich Ammoniak und Wasserstoffgas, wenn das Ammoniumamalgam durch Wasser zersetzt wird. Wird aber Ammoniak durch höhere Temperatur, oder durch Elektrizität ohne Mitwirkung von Quecksilber, zersetzt,

so wirft sich aller Sauerstoff desselben ganz allein auf das Nitricum, es bildet sich Stick- und Wasserstoff-Gas.

Diese Hypothese hat zwar die Analogie, nicht aber die Erfahrung für sich, denn bis jetzt ist es noch auf keine Weise gelungen, den Stickstoff in ein brennbares Radical und in Sauerstoff zu zerlegen. Würde sich das Ammonium-amalgam *vollkommen trocken* darstellen lassen, und würde es auch dann im luftleeren Raum in Quecksilber, Ammoniak- und Wasserstoff-Gas sich zersetzen, so wäre dadurch allerdings der Beweis geführt, dass das sogenannte Ammonium aus 4 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas bestehe. Da jedoch schon ein sehr geringer Wassergehalt hinreichen müsste, den Wasserstoff sammt dem Nitricum in Ammoniak zu verwandeln, wobei zugleich der Wasserstoff des Wassers als Gas frei würde, so wird die zuletzt angeführte Hypothese durch die Thatsachen *wenigstens nicht widerlegt*.

Wir haben bis jetzt zwei Verbindungs-Verhältnisse des Wasserstoffs und Stickstoffs kennen gelernt: 1) das für sich darstellbare Ammoniak, aus 3 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas bestehend; 2) das nur in Verbindung mit Quecksilber darstellbare Ammonium, welches auf 4 Maasse Wasserstoffgas 1 Maass Stickgas enthält. — Ein drittes Verbindungs-Verhältniss findet sich vielleicht in der räthselhaften Substanz, welche bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Ammoniakgas gebildet wird. Wenn nemlich z. B. Kalium in Ammoniakgas gebracht wird, welches in einer Retorte über Quecksilber sich befindet, so wird das Gas langsam verschluckt, und das Metall überzieht sich mit einer weissen Rinde. Erhitzt man das Kalium gelinde, so überzieht es sich blau, darn grün, nachher olivengrün, und das Metall schmilzt unter lebhaftem Aufbrausen. Setzt man den Versuch so lange fort, bis alles Metall verschwunden ist, so findet man, dass ein Theil Ammoniakgas verschluckt wurde und dass sich zugleich Wasserstoffgas ent-

wickelt hat. Kalium (oder Natrium), welches mit Wasser 1 Maass Wasserstoffgas entwickeln würde, verschluckt, je nach dem Grad der Hitze, 1 bis beinahe 2 Maasse Ammoniakgas, in höherer Temperatur weniger als in niedrigerer, und scheidet dabei immer 1 Maass Wasserstoffgas aus. Hieraus erhellt, dass der mit Kalium verbundene Körper aus Wasserstoff und Stickstoff besteht, und zwar weniger Wasserstoff im Verhältniss zum Stickstoff enthält, als das Ammoniak. — Die Verbindungen haben eine dunkelolivengrüne Farbe, (daher der Name: olivenfarbene Substanz des Kaliums oder Natriums) keinen metallischen Glanz. Man kann sie entweder als Verbindungen von Kalium oder Natrium mit Ammoniak und Stickstoff, *Azoture ammoniacal de potassium ou de sodium*, betrachten, wofür ihre Entstehungsart spricht, indem ein Theil Ammoniak verschluckt und aus einem andern Theil Wasserstoffgas entwickelt wird, oder als Verbindungen von Metall mit Wasserstoff und Stickstoff (nicht mit Ammoniak), in welchen die relative Menge des Wasserstoffs geringer ist als in dem Ammoniak.

Ich kann die beiden Alkalien, Kali und Natron, nicht verlassen, ohne einer für das gemeine Leben höchst wichtigen Verbindung derselben, nemlich ihrer Verbindung mit Kieselsäure zu Glas, speciellere Erwähnung gethan zu haben.

*Verbindung des Kalis und Natrons mit Kieselsäure.*

Es wurde schon bei der Kieselsäure angeführt, dass wenn diese Säure mit einer grösseren Menge kaustischen oder kohlen-sauren Kalis oder Natrons zusammengeschmolzen wird, unter Austreibung, in ersterem Falle des Hydratwassers, in letzterem der Kohlensäure, eine im Wasser lösliche Masse (Kieselfeuchtigkeit) gebildet wird; das Verhalten dieser Auflösung zu Säuren ist dort ebenfalls erörtert



worden. — Wird dagegen Kieselsäure mit einer viel geringeren Menge von diesen Alkalien zusammengeschmolzen, so erhält man eine im Wasser unlösliche, durchsichtige Verbindung, *Glas*. Mit Kali allein, welches mit Kieselsäure zusammengeschmolzen wird, erhält man aber eine so strengflüssige Masse, dass sie nicht wohl bearbeitet werden kann, und wollte man dieser Strengflüssigkeit durch einen grössern Zusatz von Kali entgegenarbeiten, so würde ein im Wasser zum Theil lösliches, mithin unbrauchbares Glas erhalten werden. Durch Zusatz von Kalk und Alaunerde, wodurch das kieselsaure Kali mit kieselsaurem Kalk und kieselsaurer Alaunerde gemengt wird, verliert das Glas viel von seiner Auflöslichkeit im Wasser und in Säuren. — Natron gibt dagegen mit Kieselsäure ein viel härteres und dauerhafteres Glas, welches der zersetzenden Einwirkung des Wassers und der Säuren besser widersteht als Kaliglas, und leichtflüssiger als dieses ist; mit Natron und Kieselsäure allein lässt sich daher ein gutes Glas darstellen. Uebrigens lässt sich Kaliglas durch Zusatz von Kochsalz theilweise in Natronglas verwandeln, und man bedient sich dieser Methode sehr häufig da, wo das kohlen-saure Natron zu theuer zu stehen kommt. Man schmilzt z. B. ein Gemenge von 3 Th. Kieselsäure mit 1 Th. kohlen-saurem Kali und  $\frac{1}{2}$  Th. Chlor-natrium; letzteres wird durch eine entsprechende Menge des sich bildenden kieselsauren Kalis zersetzt, es entsteht kieselsaures Natron und Chlorkalium, das sich als eine besondere geschmolzene Schicht (Glasgalle) über dem kieselsauren Kali-Natron ausscheidet. —

Minder wesentliche Substanzen, die ausser der Kieselsäure und dem Alkali bei der Fabrikation des Glases in Betracht kommen, sind: Kalk, Alaunerde, Bleioxyd, Borax, Braunstein, arsenige Säure, Salpeter.

Die *Kieselerde* wird in den meisten Fällen in Form von Sand angewendet. Die reinsten Kieselerde sind Feuerstein und Quarz, die man, um sie nach allen Richtungen zu zersprengen und

und ohne Schwierigkeit mahlen zu können, glühend in Wasser wirft. — Das *Alkali* wird immer in kohlen-saurem Zustand und von sehr verschiedener Reinheit angewendet. Enthält jedoch das kohlen-saure Alkali auch schwefel-saures Alkali, so trägt dieses zur Glasbildung gleichfalls bei, denn die Kieselsäure treibt bei lange anhaltendem Feuer die Schwefel-säure aus und verbindet sich mit dem Alkali des schwefel-sauren Salzes. Man hat daher in neueren Zeiten angefangen, statt des kohlen-sauren Alkalis wasser-freies schwefel-saures Natron (Glaubersalz) zur Glasfabrikation zu verwenden. Die Kieselerde verglast sich jedoch mit dem Natron des Glaubersalzes nur bei einer sehr heftigen und anhaltenden Hitze, leichter geschieht dieses durch Zusatz von Kalk, und noch besser gelingt es durch Zusatz von Kohle, wodurch die Schwefel-säure desoxydirt wird und als Schwefel weggeht, während die Kieselsäure mit dem Natron sich verbindet. Aus einem Gemenge von 1 Th. Quarz,  $\frac{1}{2}$  Th. wasser-freiem Glaubersalz,  $\frac{1}{2}$  gebranntem Kalk und  $\frac{1}{2}$  Kohlenpulver wurde in kurzer Schmelzzeit ein schönes reines Glas erhalten. Der geringste Ueberschuss von Kohle ertheilt jedoch dem Glase eine braune Farbe, die übrigens durch etwas Glaubersalz, das in die fließende Masse eingetragen wird, entfernt werden kann. — *Kalk* wird gewöhnlich als kohlen-saurer Kalk in Form von Kreide verwendet, oder wo diese zu kostspielig ist, irgend ein reiner gebrannter und an der Luft zerfallener Kalk. Durch Kalk wird die Verglasung sehr befördert und an Alkali erspart; man darf jedoch nicht viel zusetzen, weil ein Ueberschuss von Kalk ein nach dem Erkalten undurchsichtiges, milchiges, von Säuren zu leicht angreifbares Glas gibt. — *Alaunerde* wird nie als solche der Glasmasse zugesetzt: sie findet sich theils in dem unreinen Alkali, theils wird bisweilen statt des Sandes, Feldspath, der ungefähr 18 Proc. Alaunerde enthält, angewendet. — *Bleioxyd* wird sehr häufig bei der Glasfabrikation, theils als Bleiglätte, theils als Meunige (Superoxyd) angewendet. Es ist nicht nur eines der kräftigsten Flussmittel, sondern ertheilt auch dem Glas besondere, sehr wichtige Eigenschaften: das Glas wird durch Bleioxyd dichter, bekommt einen viel feurigeren Glanz, zerstreut die Lichtstrahlen ungleich stärker, widersteht besser dem Wechsel der Temperatur, behält in der Rothglühhitze mehr

Zähigkeit, lässt sich daher besser bearbeiten, dagegen wird es so weich, dass es durch jeden harten Körper beschädigt wird, auch wird es äusserst leichtflüssig. Man wendet das Bleioxyd vorzüglich zur Darstellung des sogenannten Flintglases an, aus welchem die meisten Luxusartikel gemacht werden und welches die Verfertigung achromatischer Fernröhren möglich macht. Das Flintglas unterscheidet sich nemlich in Absicht auf Brechung der Lichtstrahlen wenig von gewöhnlichem Glas, zerstreut sie aber in einem viel höheren Grad, d. h. bei dem Flintglas ist die Brechung der mittlern Strahlen sehr wenig stärker als bei dem gewöhnlichen Glas, dagegen bricht ersteres die äussersten Strahlen, welche bei der Zersetzung des Lichts entstehen, in einem viel stärkeren Verhältniss als letzteres. Wenn daher Objectivgläser aus beiderlei Glasarten zusammengesetzt werden, so kann man Fernröhren erhalten, welche das Licht ohne Farben brechen. Damit die beiden Gläser das Licht nach entgegengesetzten Seiten zerstreuen, und so die Wirkung der Farbenzerstreuung aufgehoben werde, muss das eine ein erhabenes, das andere ein Hohlglas seyn, und da die Strahlen sich in einem Punkt der Axe vereinigen sollen, muss das erhabene die stärkste Brechung verursachen und daher aus derjenigen Glasart verfertigt werden, welche, wie das gewöhnliche bleifreie Glas (Kronglas), bei stärkerer Brechung dennoch nur eine gleich grosse Farbenzerstreuung gibt, da die Farbenzerstreuungen, welche einander aufheben sollen, gleich gross seyn müssen; das Hohlglas dagegen muss von Flintglas seyn. — *Borax* (borsaures Natron) ist eines der kräftigsten Flussmittel, wird aber wegen seines hohen Preises nur zur Bereitung des feinsten Spiegelglases angewendet; die Glasmasse wird dadurch dünnflüssig und blasenfrei. — *Braunstein* (Mangansuperoxyd) wird sehr allgemein; jedoch immer nur in sehr geringer Menge bei der Glasfabrikation angewendet. Seine Wirkung besteht 1) darin, die kohlige, das Glas schmutzig färbende Materie zu zerstören, indem er diese in kohlen saures Gas verwandelt und selbst zu Manganoxydul reducirt wird, welches die Glasmasse nicht färbt; 2) darin, das Eisenoxydul, welches gewöhnlich in den zur Bereitung des Glases gebrauchten Materialien enthalten ist, und welches schon in geringer Menge die Glasmasse grün, in grös-

serer sogar schwarz färbt, durch das Mangansuperoxyd in Eisenoxyd zu verwandeln, welches der Glasmasse eine viel schwächere gelbe Färbung mittheilt, während das Superoxyd selbst zu nicht färbendem Oxydul reducirt wird. Wird jedoch das Superoxyd in grösserer Menge zugesetzt, als erfordert wird, um eine der beiden angeführten Wirkungen hervorzubringen, so färbt sich die Glasmasse purpurroth; weil das Superoxyd durch blosser Hitze nur zu Oxyd, nicht zu Oxydul reducirt wird. Diese Farbe kann durch Zusatz von Kohle, welche das Oxyd zu nicht färbendem Oxydul reducirt, wieder zerstört werden. — *Weisser Arsenik* (arsenige Säure) zerstört, wie der Braunstein, die kohlige Materie, die auf irgend eine Weise, z. B. durch unvollkommenes Calciniren des Alkalis in die Glasmasse gekommen seyn könnte; es wird Kohlensäure und sich verflüchtigendes metallisches Arsenik gebildet. Ausserdem ist der Arsenik ein wohlfeiles und kräftiges Flussmittel und wird daher sehr häufig auch gleich anfangs den Materialien zugesetzt, welche zu Glas verschmolzen werden. Da er jedoch als weisser Arsenik (arsenige Säure) sehr flüchtig ist, so wird gewöhnlich Salpeter zugesetzt, um ihn in arseniksaures Kali zu verwandeln. Durch einen bedeutenden Arsenikgehalt bekommt übrigens das Glas eine Neigung zum Feuchtwerden, es wird weich und zersetzt sich. Nie sollte Arsenik einer Glasmasse, welche zu Trinkgefässen u. s. f. verblasen wird, zugesetzt werden. — *Salpeter* wird, wie Braunstein und Arsenik, zur Zerstörung des Kohlenstoffs, ferner bisweilen zu dem Zwecke zugesetzt, um Metalloxyde, durch welche man das Glas färben will (z. B. Manganoxyd), auf der gehörigen Oxydationsstufe zu erhalten, weil diese so leicht durch beigemengte kohlige Materie entweder reducirt, oder doch auf eine niederere Oxydationsstufe gebracht werden.

Der Sand, das Alkali und die übrigen Materialien (Glassatz) müssen vor Allem auf das Genaueste gemengt, und bevor sie in die Glashäfen kommen, längere oder kürzere Zeit calcinirt (gefrüht), d. h. einer schwächeren Glühhitze ausgesetzt werden; welche die Masse nur in einen halbverglasten Zustand versetzt. Durch dieses Frühten wird 1) alle Feuchtigkeit verjagt, durch welche die Glashäfen leicht Schaden leiden könnten; 2) ein Theil der Kohlensäure aus dem kohlen sauren Alkali und Kalk

ausgetrieben, wodurch ein zu starkes Aufblähen in den Glashäfen vermieden wird; 3) eine anfangende Verbindung zwischen den Bestandtheilen des Glases bewirkt. Dieser letztere Umstand ist von grosser Bedeutung; denn würde man die rohen Materialien unmittelbar der heftigen Hitze der Glashäfen aussetzen, so würde das Alkali sogleich in einen sehr dünnflüssigen Fluss kommen und gleichsam in einem freien Zustand sich befinden, während die gröberen Theile des Sandes und die schwereren Oxyde auf den Boden sich setzen würden; die Glashäfen würden durch das Alkali nicht nur viel stärker angegriffen werden, sondern ein grosser Theil desselben würde sich nutzlos verflüchtigen. — Die gefrittete Masse wird nun in den in dem Glasofen befindlichen Glashäfen in vollen Fluss gebracht. Die nach oben sich erhebende Glasgalle, d. h. die Salze, welche bei der Glasbildung nicht zersetzt worden sind und sich mit der Glasmasse nicht verbunden haben, wird gewöhnlich abgeschäumt, ungeachtet sie durch eine lange anhaltende Hitze gänzlich verflüchtigt werden könnte, denn die schwefelsauren Salze würden allmählig zersetzt, das Chlorkalium oder Chlornatrium aber verflüchtigt werden. Wird die Glasgalle nicht auf das sorgfältigste entfernt, so erhält man ein blasiges, trübes Glas. — Die vollkommen geschmolzene, dünnflüssige Glasmasse lässt man bis auf eine starke Rothglühhitze sich abkühlen, worauf sie verblasen wird. Die Glashäfen müssen aus einem sehr feuerfesten und reinem Thon gefertigt seyn; der Glasofen ist ein Windofen, der mit flammenden Brennmaterialien (Holz oder Steinkohle) erhitzt wird. Alle Artikel, selbst das gemeine Fensterglas (nur allein die grösseren Spiegel werden *gegossen*) werden aus einer durch Blasen gebildeten hohlen Kugel geformt, wozu man sich einer einfachen hohlen eisernen Röhre bedient, mit der eine hinreichende Menge von geschmolzenem Glas, welches an der Röhre hängen bleibt, aus dem Glashafen heraus genommen wird u. s. f.

Die fertige Waare muss *verköhlt*, d. h. ganz allmählig abgekühlt werden. Alle Glasartikel, mit Ausnahme der ganz dünnen und überall gleichförmig dicken, müssen dieser Operation unterworfen werden, weil sie sonst bei dem geringsten Temperaturwechsel, beim schwächsten Ritzen, und selbst oft ohne eine wahrnehmbare äussere Ursache springen würden. Man erhitzt

sie daher in dem sogenannten Kühlöfen, jedoch nicht bis zum Erweichen des Glases, und bringt die Waare allmählig von heisseren Stellen an kühlere, bis sie kalt genug ist, um herausgenommen werden zu können. Ein schlecht verköhltes und deswegen zu verschiedenen Zwecken unbrauchbares Glas kann dadurch ganz brauchbar gemacht werden, dass man es in Wasser legt, und das Wasser allmählig bis zum Sieden erhitzt, hierauf das Glas mit dem Wasser so langsam als möglich erkalten lässt. — Die Sprödigkeit des nicht verköhlten Glases sieht man am auffallendsten an den *Bologneser Phiolen* und den *Ruperts Tropfen*. Erstere sind kleine Flaschen, die am Boden viel dicker als oben sind. Man kann mit einem starken Hammer auf diesen Boden schlagen, ohne dass die Flasche zerbricht; lässt man aber einen scharfen Körper, z. B. einen Splitter eines Feuersteins, in die Flasche fallen, so springt der Boden entweder sogleich, oder nach einiger Zeit, gerade über seinem dicksten Theil ab und fällt weg. Der Rupertstropfen wird aus einem massiven Klümpchen von grünem Bouteillenglas gemacht, welches man rothglühend in Wasser wirft, er stellt daher einen abgerundeten Klumpen dar, der sich in einen beinahe haardünnen Schwanz endigt. Dieser massive Klumpen erträgt an seinem dicken, abgerundeten Ende sehr starke Schläge, ohne Schaden zu leiden; bricht man aber den kleinsten Theil des Schwanzes ab, so zerberstet das Ganze mit einem Knall, und zerfällt zu einem sandigen Pulver, so dass die Hand, welche den Tropfen fasst, wegen der Kleinheit der Glasfragmente nicht im geringsten beschädigt wird. Diese Sprödigkeit verliert sich gänzlich, wenn man die Bologneser Flasche von neuem erhitzt und langsam abkühlt, oder den Rupertstropfen so stark rothglüht, dass er weich wird, und dann von selbst erkalten lässt. — Eine merkwürdige Veränderung erleidet die Textur des Glases, und zwar vorzugsweise die des grünen Bouteillenglases, welches blos aus Sand, Kalk und Asche bereitet wird, wenn man es längere Zeit einer mässigen Rothglühhitze, oder auch einer noch höheren Temperatur, die jedoch unter dem Schmelzpunkt des Glases liegen muss, aussetzt. Um diese Veränderung hervorzubringen, umgibt man das Glas in einem Tiegel von allen Seiten mit Sand, oder Gyps, oder gebrannten Qua-

chen u. s. f., welche Körper übrigens blos dazu dienen, das Glas während des Processes zu unterstützen, und zu bewirken, dass es seine Form nicht verliere, denn die Veränderung erfolgt auch, wenn ein Stück Glas, ohne mit einem fremden Körper umgeben zu seyn, in einem Tiegel befestigt wird. Das Glas wird mehrere Stunden glühend erhalten, jedoch so, dass es nicht schmilzt; die veränderte Textur zeigt sich zuerst an jeder Oberfläche und schreitet von da gegen die Mitte vor. Zuerst wird das Glas an seiner Oberfläche bläulich und verliert an Durchsichtigkeit, hierauf wird es allmählig weiss und undurchsichtig, sein Bruch ist nicht mehr glasartig, sondern faserig, mit nahe einander gleichlaufenden Fasern. Allmählig wird es durch und durch undurchsichtig und faserig, von trübweisser Farbe; die Fasern nehmen von den Seiten gegen die Mitte zu eine regelmässige Lage gegen einander an; da, wo die Fasern von beiden Seiten zusammentreffen, bildet sich eine Art von Theilungs-Ebene. Ein länger anhaltendes Feuer bringt eine weitere Textur-Veränderung hervor; die Fasern werden an ihren äussern Enden in Körner getheilt, welche Veränderung allmählig ihrer ganzen Länge nach statt findet; die ganze Masse tritt von dem *faserigen* Zustand in den *körnigen* über, wie gewöhnliches Porzellan. Man hat daher dem so veränderten Glas den Namen *Reaumur'sches Porzellan* gegeben. Bei noch weiterer Einwirkung der Hitze werden die Anfangs feinen und glänzenden Körner grösser und matter, von einem compacten Zustand gehen sie in einen porösen über und verwandeln sich zuletzt in eine zerreibliche, einer schwach zusammenhängenden Masse von weissem Sand ähnliche Masse, welche sich von dem Sand, in welchem sie eingebettet war, kaum unterscheiden lässt. Ein so verändertes Glas ist, so lange es in dem faserigen Zustand sich befindet, bedeutend härter, so dass es mit Stahl Funken gibt, was grünes Bouteillenglas nicht leicht thut, dass es gewöhnliches Glas leicht schneidet und kaum von der Feile angegriffen wird. Auch widersteht es dem Wechsel der Temperatur weit besser, springt nicht, wenn man es von eiskaltem in siedend heisses Wasser bringt, wird von den schärfsten Flüssigkeiten nicht angegriffen. Bei einer noch höheren Temperatur schmilzt das so veränderte Glas, jedoch schwieriger als gewöhn-

liches Glas. — Diese Texturveränderung hat blos darinn ihren Grund, dass das Glas von einem nicht-krystallinischen in einen krystallinischen Zustand übergeht, denn es nimmt weder an Gewicht zu noch ab.

Das weisse undurchsichtige Glas wird aus einem gewöhnlichen Glas dargestellt, das entweder durch Zinnoxid oder durch gebrannte Knochen (phosphorsauren Kalk) undurchsichtig gemacht wird. Im ersten Fall wird es *Email*, im zweiten *Bein-  
glas*, *Milchglas* genannt.

Noch muss ich hier des sogenannten *Wasserglases* erwähnen, das zwischen eigentlichem Glas und Kieselfeuchtigkeit in der Mitte steht, mehr Alkali als ersteres, weniger als letzteres enthält. Dieses Wasserglas lässt sich sowohl aus Kali als aus Natron, welche mit Kieselsäure verbunden werden, darstellen. 15 Th. feines Quarzpulver werden mit 10 Th. kohlenurem Kali und 1 Th. Kohle gegliht, welche letztere dadurch, dass sie sich mit der Kohlensäure des Salzes zu Kohlenoxydgas verbindet, die Austreibung dieser Säure durch Kieselerde erleichtert. Die erhaltene blasige, harte, von überschüssiger Kohle grauschwarze Glasmasse wird gepulvert, mit 5 Th. Wasser gekocht, worinn sie sich langsam, doch innerhalb 4 Stunden fast vollständig löst, wenn das Glaspulver nach und nach in das zuvor ins Sieden gebrachte Wasser eingetragen und beständig umgerührt wird. Fängt die Flüssigkeit an concentrirt zu werden, so bekommt sie auf ihrer Oberfläche eine Haut, die sich beim Umrühren wieder löst. Im concentrirten Zustand hat die Flüssigkeit die Consistenz eines dünnen Syrups, ist klebrig, etwas trübe, von 1.24 bis 1.25 specif. Gew. und erhält sich, ohne von der Luft zersetzt zu werden, in bedeckten Gefässen, wird aber in verdünnterem Zustand von der Kohlensäure der Luft zersetzt. Bei stärkerem Abdampfen wird sie zähe und lässt sich, gleich geschmolzenem Glase, in Fäden ziehen. Wird sie bei gelinder Wärme völlig eingetrocknet, so bleibt eine farblose, durchsichtige, spröde Masse, von muschligem, glasglänzendem Bruch, die nur weicher als Glas ist, schwach alkalisch schmeckt und alkalisch reagirt, von der Kohlensäure der Luft aber nicht zersetzt wird. In kaltem Wasser löst sich diese Masse äusserst langsam, leicht in kochendem; die wässrige Lösung wird durch Al-



Kohol niedergeschlagen. Hat man sich daher eines unreinen Kalis zur Darstellung dieses Wasserglases bedient, so kann man dadurch, dass man das Glas in Wasser löst und wenig Alkohol zusetzt, welcher das Wasserglas, nicht aber die fremden Salze fällt, das Wasserglas rein erhalten. — Man hat die Auflösung dieses Wasserglases als ein Mittel vorgeschlagen, um Holz, Tapeten, Zeuge, welche damit überstrichen werden, schwer entzündlich und unvernünftig zu machen, die Verbrennung weiter fortzupflanzen, was besonders bei Theater-Decorationen von Wichtigkeit ist.

#### Von dem Kalk.

Nächst dem Kali und Natron ist der *Kalk*, den einige Chemiker zu den alkalischen Erden zählen und *Kalkerde* nennen, das wichtigste der Alkalien. Das Calcium kommt wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, Chlor u. s. f. nie isolirt in der Natur vor, dagegen findet sich das Calciumoxyd (Kalk), zwar, wegen seiner grossen Verwandtschaft zu Säuren, ebenfalls nie isolirt, aber in Verbindung mit verschiedenen Säuren in ungeheurer Menge in der Natur, namentlich in Verbindung mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Auch als kieselsaures Salz kommt der Kalk theils für sich, theils mit andern kieselsauren Salzen verbunden, in einer Menge von Mineralien vor. Ziemlich häufig kommt auch das Calcium als Fluorcalcium (Flussspath) und als Chlorcalcium vor.

Der kohlen-saure Kalk ist zur Darstellung des reinen Kalks mehr als andere Verbindungen dieses Alkalis geeignet; er ist das bei weitem am meisten verbreitete Kalksalz und findet sich in ungeheurer Menge in der unorganischen und auch in sehr grosser Menge in der organischen Natur. Er kommt in allen Gebirgsformationen, von den Urgebirgen bis auf die jüngsten Gebilde herab, als Kalkspath, dichter Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalktuff vor; ungeheure Ge-

birgsmassen bestehen ausschliessend aus kohlen-saurem Kalk; fast in allen Quellwassern findet sich kohlen-saurer Kalk in Kohlensäure gelöst: solche Wasser trüben sich daher beim Sieden, indem die Kohlensäure, welche die Auflösung des für sich im Wasser unlöslichen kohlen-sauren Kalks bewirkte, gasförmig entweicht. Der kohlen-saure Kalk macht den Hauptbestandtheil der Gehäuse der Würmer aus, so z. B. der Madreporen, Korallen, Perlen, Austerschaalen und anderer Schneckenschaalen, des *Os sepiae* u. s. f., ferner der Eierschaalen, auch findet er sich in den Knochen (neben phosphorsaurem Kalk) u. s. f.

Die Darstellung eines *reinen* Kalks ist äusserst einfach, da der kohlen-saure Kalk schon beim blossen Glühen die Kohlensäure verliert. Will man ganz reinen Kalk erhalten, so brennt man einen ganz reinen kohlen-sauren Kalk (am besten Stücke von Carrara Marmor, die man sich von Bildhauern verschaffen kann) zwischen glühenden Kohlen. Die graue Rinde von Asche u. s. f. kratzt man ab, und bricht jedes Stück in zwei, um zu untersuchen, ob es durch und durch gebrannt ist. — Bringt man, um die Verunreinigung auf der Oberfläche zu vermeiden, den kohlen-sauren Kalk in einen bedeckten Platintiegel, so entweicht die Kohlensäure nur äusserst schwierig, weil, sobald eine Portion derselben durch die Hitze ausgetrieben ist, diese der weiteren Entwicklung der Säure ein Hinderniss in den Weg legt, indem die Kohlensäure, wie dieses bei allen übrigen Gasarten der Fall ist, in ihrer eigenen Atmosphäre nicht verdampfen kann; jede andere Gasart ist aber wie ein luftleerer Raum für die Kohlensäure zu betrachten, in welchem sie ungehindert verdampft. Daher brennt sich der kohlen-saure Kalk in offenem Feuer, wo die Kohlensäure entweichen kann, schnell kaustisch; daher brennt er sich auch schnell kaustisch, wenn man durch denselben, während er glüht, eine andere Gasart durchtreibt. Am bequemsten sind hierzu Wasserdämpfe, und man kann sich mit grossem Vortheil des Wassers bedienen, um auch in einem verschlossenen Gefäss den Kalk kaustisch zu brennen. Zu dem Ende glüht man in einem

verschlossenen Platintiegel kohlen-sauren Kalk, setzt nachher wenig Wasser zu, womit sich die geringe Menge des gebildeten kaustischen Kalks zu einem Hydrat verbindet, und glüht nun von neuem. Das Wasser des Kalkhydrats verdampft leicht (wohl auch aus dem Grunde, weil das specif. Gewicht der Wasserdämpfe viel geringer ist, als das der atmosphärischen Luft), und mit den Wasserdämpfen entweicht nun auch die Kohlensäure des unzersetzt gebliebenen kohlen-sauren Kalkes viel leichter. — Der gebrannte Kalk muss in einer gut verkorkten Glasflasche aufbewahrt werden. Im Grossen verbindet man entweder das Kalkbrennen mit der Ziegelbrennerei, oder man brennt den Kalk in eigenen Oefen.

Der reine Kalk ist weiss, leicht zu pulvern. Er scheint zwar in ganzen Stücken wegen seiner durch den Verlust von Kohlensäure bewirkten Porosität sehr leicht zu seyn, ist aber in der That sogar schwerer als kohlen-saurer Kalk, denn sein specif. Gew. ist = 3,08. Durch die gewöhnlichen Mittel lässt sich der reine Kalk nicht schmelzen, wird aber durch Sauerstoffgas auf Kohle u. s. f. zum Schmelzen gebracht, wobei er jedoch gewöhnlich nur an den Kanten, unter Verbreitung des schönsten Lichtes und ohne zu verdampfen, schmilzt.

Mit Wasser verbindet sich der Kalk zu einem Hydrat. Bei dieser Verbindung entwickelt sich eine so bedeutende Hitze, dass selbst Schiesspulver entzündet werden kann, das man auf den Kalk streut, nachdem man denselben so lange in Wasser getaucht hat, bis er sich erwärmt, und nachdem die Entwicklung von Wasserdämpfen aufgehört hat. Selbst mit Eis erhitzt sich der Kalk bis zu 100°. Die dabei sich entwickelnden Wasserdämpfe reissen eine bedeutende Menge von Kalk mit sich fort, daher der laugenartige Geruch. Der mit Wasser zu einem trockenen Hydrat verbundene Kalk wird *gelöschter Kalk*, der wasserfreie Kalk aber *ungelöschter Kalk*, *lebendiger Kalk* genannt. — Man löscht den gebrannten Kalk entweder auf die Weise, dass man ihn

in einem Korb einige Zeit in Wasser taucht und ihn herauszieht, so bald er anfängt, sich zu erwärmen, oder dadurch, dass man ihn allmählig, mit kleinen Portionen Wasser auf einmal, befeuchtet. Anfangs wird das Wasser augenblicklich verschluckt, später weniger schnell; bald erhitzt sich der Kalk, es entwickeln sich Wasserdämpfe, er bekommt Risse, sein Volumen vergrößert sich bedeutend; er zertheilt sich und verwandelt sich in Pulver. Wenn man auf einmal viel Wasser zugießt, so erhält man den gelöschten Kalk nicht in einem so fein zertheilten Zustand, weil sich die Masse in diesem Fall nicht merkbar erhitzt, mithin keine Wasserdämpfe sich entwickeln, deren Entwicklung offenbar zur feinen Zertheilung des Kalks wesentlich, übrigens auf eine rein mechanische Weise, beiträgt. — Auch an der Luft zerfällt der gebrannte Kalk allmählig, indem er Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht. Die Kohlensäure der Luft zersetzt nach und nach das anfangs gebildete Kalkhydrat, und zuletzt bleibt blosser kohlensaurer Kalk. Das so erhaltene Kalkpulver wird *zerfallener Kalk* genannt; es ist ein Gemeng von Kalkhydrat und kohlensaurem Kalk, welches von letzterem um so mehr enthält, je länger der Kalk an der Luft gelegen hatte. Das Kalkhydrat lässt sich auch in regelmässigen 6seitigen, gerade abgestumpften Säulen krystallisirt erhalten, wenn man ein Gefäss mit Kalkwasser und ein anderes mit Vitriolöl unter eine unten zu verschliessende Glocke bringt, um das Eindringen der Kohlensäure der Luft zu verhindern, und das Vitriolöl erneuert, so bald es mit Wasser überladen ist; das von dem Kalkwasser weg-dampfende Wasser wird von dem Vitriolöl aufgenommen. Dieses krystallisirte Kalkhydrat enthält nicht mehr Wasser, als das nicht krystallisirte Hydrat, und der Kalk unterscheidet sich in dieser Beziehung von Kali, Natron, Baryt, Strontian, welche sämmtlich in ihrem krystallisirten Zustand neben Hydratwasser eine besondere Portion Krystallwasser enthalten. Auch dadurch, dass das Kalkhydrat in schwacher Glühhitze das Wasser verliert, unterscheidet es sich

wesentlich von den Hydraten des Kalis, Natrons, Baryts, Strontians, welche das Hydratwasser in der Glühhitze nicht fahren lassen.

Der Kalk ist im Wasser in geringer Menge auflöslich und zwar in kaltem mehr als in heissem: eiskaltes Wasser löst nahe doppelt so viel Kalk auf als siedendes. Das bei 0° gesättigte Kalkwasser setzt daher, wenn es in einer Retorte zum Sieden gebracht wird, viel Kalkhydrat in kleinen undeutlichen Krystallen ab. — Die Auflösung des Kalkhydrats in Wasser, *Kalkwasser*, *aqua calcis vivae*, ist eine farblose, schwach alkalisch und herb schmeckende Flüssigkeit, die sich an der Luft mit einer Rinde von kohlen-saurem Kalk bedeckt, welche zu Boden fällt, worauf eine neue sich bildet u. s. f., bis endlich reines Wasser bleibt. *Kalkmilch* nennt man ein dünnflüssiges, *Kalkbrei* ein dickflüssiges Gemeng von ungelöstem Kalkhydrat mit Kalkwasser; wegen der geringen Löslichkeit des Kalkhydrats in Wasser wendet man den Kalk häufig in einer solchen Form an.

Es ereignet sich bisweilen, dass sich der gebrannte Kalk nicht mit Wasser löscht und im Wasser unauflöslich ist. Dieser Fall kann blos dann vorkommen, wenn der kohlen-saure Kalk fremde Beimengungen enthielt und einer zu hohen Temperatur ausgesetzt worden war; dann sintert der Kalk zusammen, verbindet sich innig mit den Substanzen, und ist desswegen nicht mehr fähig, mit Wasser eine chemische Verbindung einzugehen und sich mit demselben zu erwärmen; man sagt daher: der Kalk sey *totdgebrannt*. Der rohe Kalk ist daher zum Brennen um so tauglicher, je reiner er ist, was man daran erkennt, dass er, in verdünnter Salpetersäure gelöst, nichts oder sehr wenig unauflöslich zurücklässt; ein guter Kalk erträgt für sich die stärkste Weissglühhitze, ohne sich tot zu brennen.

Die Anwendungen, welche man von dem Kalk macht, sind äusserst mannigfaltig; ich führe hier nur die wichtig-

wichtigsten an. — Die grösste Menge Kalk wird zur Bereitung des Mörtels verwendet, den man theils zu Bauten in der Luft, (*Luftmörtel*), theils zu Bauten unter Wasser (*Wassermörtel*, *hydraulischer Mörtel*) gebraucht. —

Die Natur des Kalks, welcher zur Darstellung des *Luftmörtels* brauchbar ist, ist von der Natur desjenigen sehr wesentlich verschieden, welcher hydraulischen Mörtel gibt. Der Luftmörtel wird bekanntlich aus gelöschtem Kalk, den man mit quarzigem Sand und Wasser durcharbeitet, dargestellt. Man bedient sich desselben, um die verschiedenen Steine gewöhnlicher Gebäude mit einander so zu verbinden, dass sie mittelst des Mörtels eine fest zusammenhängende Masse bilden. Zu dem Ende wird die Oberfläche der Steine nass gemacht, damit sie nicht zu schnell die Feuchtigkeit des Mörtels anschlucke, und von diesem wird ein Ueberschuss zwischen die zu verbindenden Steine gebracht, um alle Zwischenräume gehörig auszufüllen; dieser Ueberschuss wird dadurch, dass man die Steine gegen einander drückt, wieder entfernt. — Die Wirkungsart des Mörtels ist folgende. Das in ihm enthaltene Wasser sättigt sich mit Kalk; dieser wird durch die Kohlensäure der Luft als kohlenaurer Kalk, in Form von Häuten, auf den Sand und die Steine niedergeschlagen; das Wasser sättigt sich von neuem mit Kalk u. s. f. Der so niedergeschlagene kohlenaurer Kalk bildet mit dem Sand und den Steinen vermöge einer sehr innigen Adhäsion eine fest zusammenhängende Masse. Der Kalk des Mörtels verwandelt sich auf diese Weise allmählig in kohlenaurer Kalk, der aber keine pulverförmige, sondern vielmehr eine blättrige, vielleicht zum Theil sogar krystallinische Beschaffenheit hat; nie wird aber, selbst nach Jahrhunderten nicht, der ganze Kalkgehalt des Mörtels in kohlenaurer Kalk verwandelt, weil die gebildete Kruste von kohlenaurer Kalk dem Eindringen der Kohlensäure ein Hinderniss in den Weg legt. Ein scharfer Grubensand gibt, wie sich im Voraus erwarten lässt, einen besseren Mörtel, als abgerundeter Flusssand. —

*Hydraulischer Kalk* wird ein gebrannter Kalk genannt, welcher der Wirkung des Wassers widersteht, mit Wasser wenig Wärme entwickelt, welcher ferner, indem er Wasser ab-

sorbirt, sein Volumen nicht bedeutend vergrössert und einen kurzen Teig gibt, der nach einigen Tagen unter Wasser erhärtet. Ein solcher hydraulischer Kalk ist daher selbst schon ein Mörtel. Diese Eigenschaften, welche der reine Kalk nicht besitzt; der sich vielmehr ganz im Wasser lösen würde, sind durch einen Thon- oder vielmehr Kieselerde-Gehalt des Kalks bedingt. Enthält ein Kalk ungefähr 10 proc. Thon (Kieselsäure mit Thonerde theils chemisch verbunden, theils vielleicht nur gemengt), so ist er in mittlerem Grade hydraulisch; enthält er dagegen 20 — 30 proc. Thon; so bemerkt man an demselben die hydraulischen Eigenschaften auf eine ganz ausgezeichnete Weise. Es ist durch directe Versuche erwiesen, dass kein Gemenge, in welchem nicht Kieselsäure einen Bestandtheil ausmacht; hydraulische Eigenschaften erhält, dass aber ein Gehalt von Alaunerde und noch mehr von Bittererde die hydraulischen Eigenschaften erhöht; während Eisen- und Mangan-Oxyd, welche man früher als die Ursache der hydraulischen Eigenschaften des Kalks betrachtet hatte; nichts zum Festwerden des Kalks beitragen. Kieselsäure allein kann übrigens einen ausgezeichneten hydraulischen Kalk liefern (Kalk von Sénonches in Frankreich, der nichts anders als kieselsaurer Kalk mit Ueberschuss an Kalk ist); Bittererde allein aber, oder mit Eisen- und Mangan-Oxyd gemengt, gibt blös einen mageren Kalk; ohne demselben hydraulische Eigenschaften mitzutheilen. *Mager* wird ein Kalk genannt, mit welchem sich eine geringere, *fett* ein solcher; mit welchem sich eine grössere Menge von Sand incorporiren lässt. Man hat in neueren Zeiten die hydraulischen Kalke künstlich dargestellt; indem man ein sehr inniges Gemenge aus reinem kohlen saurem Kalk und der gehörigen Menge von Thon mit Wasser zu Kugeln formte, und diese in Kalköfen brannte. Würde dabei die Hitze zu sehr erhöht werden, so würde der Kalk sich todten Brennen und unbrauchbar werden. — Ein hydraulischer Kalk ist also wesentlich entweder als kieselsaurer Kalk, oder als kieselsaurer Kalk und kieselsaure Alaunerde, oder als kieselsaurer Kalk und kieselsaure Bittererde, immer mit grossem Ueberschuss von Kalk verbunden; zu betrachten. Diese kieselsauren Verbindungen scheinen dadurch; dass sie mit Wasser zu wasserhaltigen Zusammensetzungen sich verbinden, unter Wasser zu erhärten.

Ein solcher im Wasser erhärteter Kalk scheint daher eine Verbindung von wasserhaltigem kieselsaurem Kalk (häufig neben wasserhaltiger kieselsaurer Alaun- und Bitter-Erde) mit Kalkhydrat zu seyn, welches letztere wahrscheinlich durch die im Wasser gelöste Kohlensäure allmählig in kohlen-sauren Kalk sich verwandelt. Der kieselsaure Kalk, der einzige ganz wesentliche Bestandtheil des hydraulischen Kalks, kann auch, wie wir bald sehen werden, auf *nassem* Wege hervorgebracht werden. Die Römer bauten bekanntlich in der Bay von Bajä sehr viel unter Wasser, was ihnen durch die Entdeckung der *Pozzolana* möglich wurde. Die *Pozzolana* ist eine lockere, fast zerreibliche Masse von schmutziger, gelblicher, aschgrauer, bräunlicher oder röthlicher Farbe, ein vulkanischer Tuff, der durch Wasser fortgeschlämmt wurde, und sich aus diesem wieder abgesetzt hat. Glücklicherweise fand sich dieser Tuff gerade in der Nähe von Bajä bei der Stadt Puteoli; man nannte ihn daher *pulvis puteolanus*. Die *Pozzolana*, welche nichts anders ist, als ein durch vulkanisches Feuer erhärteter eisenschüssiger Thon, und welche sich in der Nähe des Vesuvs, so wie in der vulkanischen Umgegend von Rom findet, hat die Eigenschaft, sogar mit fettem (reinem) Kalk unter Wasser zu erhärten. Man hat später gefunden, dass andere vulkanische Steinarten, wie Trass, Basalt u. s. f., der *Pozzolana* ähnlich wirken. Endlich hat man sogar gefunden, dass Sandarten, die eine bedeutende Menge von Thon (30 und mehr proc.) enthalten, mit fettem Kalk gemengt, unter Wasser erhärten, wobei jedoch ein mässiges Calciniren die Wirkung verstärkt. Die Wirkung aller dieser Substanzen scheint hauptsächlich darauf zu beruhen, dass sich ein Theil Kieselerde derselben mit Kalk zu wasserhaltigem kieselsaurem Kalk verbindet, denn alle besitzen die Eigenschaft in einem mehr oder weniger ausgezeichneten Grad, dem Kalkwasser, mit welchem sie in Berührung gebracht werden, den Kalk zu entziehen. Man hat demnach gar nicht nöthig, das Gemenge von Kalk und Thon zusammen zu glühen, sondern kann einen solchen thonhaltigen Sand, mit Kalk gemengt, ohne weitere Vorbereitung, als Wassermörtel gebrauchen. In den *Pozzolanen*, dem Trass, Basalt u. s. f. findet sich ein grosser Theil der Kieselerde in einer loseren Verbindung, da diese Körper mit



Säuren gelatiniren, und sie möchte daher in diesem Zustand geneigter seyn, mit Kalk Verbindungen einzugehen. Uebrigens hat man in Beziehung auf den Wassermörtel Erfahrungen gemacht, die, wenn sie genau sind, bis jetzt auf keine Weise erklärt werden können, namentlich, dass ein an freier Luft gebrannter Thon weit kräftiger wirkt, als ein in verschlossenen Gefässen gleich stark gebrannter. Dieser in technischer Beziehung so höchst wichtige Gegenstand verdient daher immer noch mehr durch Versuche aufgeklärt zu werden.

Der merkwürdigste hydraulische Kalk ist der in neueren Zeiten unter dem Namen: *römisches Cement* bekannt gewordene, dessen Eigenschaften man nur anzugeben braucht, um den ausserordentlichen Nutzen zu erkennen, den er beim Bauen unter Wasser gewährt. Dieses Cement erhärtet in weniger als  $\frac{1}{2}$  Stunde, und zwar sowohl in der Luft, als mitten im Wasser, wenn man es zuvor mit Wasser zu einem etwas consistenten Teig angerührt hat, ohne dass man irgend eine andere Substanz damit zu mengen brauchte. Es wird fester, wenn es beständig feucht erhalten wird, als wenn es trocken bleibt, und seine Festigkeit nimmt mit der Zeit zu; es zieht sich beim Festwerden nicht merkbar zusammen, bekommt keine Risse oder Sprünge. Mit porösen Körpern verbindet es sich vollkommener als mit dichten, und es muss mit Sorgfalt aufgetragen, und wenn es einmal angerührt ist, schnell verbraucht werden. In Fällen, wo man nicht Gelegenheit hat, das Wasser völlig entfernt zu halten, ist dieses Cement von besonders grossem Nutzen. Mit Sand gemengt kann es anstatt des gewöhnlichen Luftmörtels angewendet werden, und leistet auch hier vortreffliche Dienste. — Der Kalkstein, welcher in England dieses Cement liefert, ist sehr reich an Thon, dicht, feinkörnig, zähe, von Farbe graubraun, nimmt schöne Politur an. Specif. Gew. = 2.59. Man brennt ihn wie gewöhnlichen Kalk, aber vorsichtig, damit er nicht eine anfangende Schmelzung erleide und sich todt brenne. Er besteht aus 65.7 kohlen saurem Kalk, 0.5 kohlen saurer Bittererde, 6.0 kohlen saurem Eisenoxydul, 1.6 kohlen saurem Manganoxydul, 18.0 Kieselerde, 6.6 Alaunerde, 1.2 Wasser. Auch in Russland und Frankreich hat man Kalkarten entdeckt, welche durch Brennen römisches Cement liefern.

Der

Der Kalk wird ferner in grosser Menge zur Darstellung der Seifensiederlauge gebraucht, d. h. zur Darstellung des kaustischen Kalis und Natrons; bei der Fabrikation des Glases zugesetzt, u. s. f.

Von den Kalksalzen will ich hier nur noch kurz des schwefelsauren Kalks erwähnen, weil sich diese Substanz durch ihre Eigenschaften an den Mörtel gewissermassen anschliesst. Der schwefelsaure Kalk kommt in der Natur am häufigsten in Verbindung mit Krystallwasser (Gyps), seltener in wasserfreier Form (Anhydrit) vor. Nur der wasserhaltige schwefelsaure Kalk ist zu technischen Zwecken anwendbar, indem er, nachdem man ihm sein Krystallwasser durch mässige Hitze entzogen hat, und ihn hierauf gepulvert mit Wasser anrührt, das verlorene Wasser wieder aufzunehmen und mit demselben eine feste Masse zu bilden fähig ist; während der natürliche wasserfreie schwefelsaure Kalk keine bedeutende Verwandtschaft zum Wasser besitzt, und nur höchst langsam Wasser aufnimmt. Der Gyps verliert sein Krystallwasser schon einige Grade über dem Siedpunkt des Wassers (bei  $+ 115^{\circ}$ ); erhitzt man denselben aber zu stark, macht man ihn namentlich rothglühend, so verliert er seine Verwandtschaft zum Wasser grösstentheils, erhärtet nicht mehr im Wasser, und löst sich nur äusserst langsam in demselben auf. Das Brennen des Gypses muss daher mit vieler Sorgfalt geschehen; im Kleinen verrichtet man es am besten in Pfannen, in welchen der Gyps unter Umrühren über glühenden Kohlen erhitzt wird. Der gebrannte Gyps muss an einem trockenen Ort aufbewahrt werden, weil er an einem feuchten durch Anziehung von Wasser seine Eigenschaften verlieren würde. — Man wendet den gebrannten Gyps in grosser Menge beim Bauen an, da man mittelst desselben Körper von der verschiedensten Form zu einer Masse verbinden kann. Reiner Gyps wird bei feinen Modellir-Arbeiten gebraucht, z. B. um Gypsabdrücke von Statuen

zu machen; man erhält zuerst mittelst Gummiwasser und Gyps einen hohlen Abdruck, und giesst nun in diese Form, nachdem man sie, um das Anhängen zu vermeiden, mit Oel getränkt hat, einen neuen Gypsbrei, welcher jetzt die Form des Originals wieder gibt. — Der gebrannte Gyps ist auch die Basis des sogenannten *Stuccos* und der Stubendecken. Man bereitet den *Stucco*, indem man gebrannten Gyps mit einer Auflösung von Tischlerleim anrührt; die getrocknete Masse ist hart und politurfähig. — Wichtig ist ferner die Anwendung, die man von dem Gyps, besonders dem gebrannten, als Dünger in der Landwirthschaft macht.

#### *Von dem Baryt.*

Nächst dem Kalk verdient unter den alkalischen Erden der Baryt hier noch eine kurze Erwähnung. Dieses Alkali ist vor allen übrigen Salzbasen dadurch ausgezeichnet, dass es mit Schwefelsäure eine in Wasser und in Säuren völlig unlösliche Verbindung bildet; nur allein der dem Baryt auch in andern Beziehungen sehr ähnliche Strontian, so wie das Bleioxyd bilden mit Schwefelsäure Verbindungen, die in Wasser und in Säuren ebenfalls sehr wenig löslich sind.

Der Baryt kommt in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit Schwefelsäure in dem *Schwerspath* vor; ausserdem findet er sich, jedoch viel seltener, in Verbindung mit Kohlensäure als *Witherit*; beide Verbindungen sind im Wasser, erstere, wie schon bemerkt, auch in Säuren unlöslich. Mit mehreren andern Säuren, namentlich mit Salpetersäure, Salzsäure, Hydrothionsäure, Essigsäure u. s. f. bildet der Baryt im Wasser auflösliche Salze. Dadurch, dass die Verbindung des Baryts mit Schwefelsäure in Wasser und in Säuren unlöslich ist, erhält man an dem reinen Baryt, so wie an den im Wasser löslichen Barytsalzen ein vortreffliches Mittel, die Gegenwart der Schwefelsäure in Auflösungen zu erkennen, es mag diese Säure frei oder mit Salzbasen verbunden darinn enthalten seyn. —

Aus dem schwefelsauren Baryt wird der reine Baryt und die auflöselichen Barytsalze am besten auf folgende Art dargestellt: Ein inniges Gemeng von 8 Th. geschlämmtem Schwerspath, 1 Th. Kohle und 2 Th. Harz oder Mehl wird in einem bedeckten Tiegel über eine Stunde lang einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. — Das Harz oder Mehl sind kohlehaltige Substanzen, welche schmelzen, ehe sie sich verkohlen, und dadurch wird die Kohle, welche sie liefern, mit dem Schwerspathpulver in eine innigere Berührung gebracht. — Der schwefelsaure Baryt wird so unter Bildung von Kohlenoxydgas in Schwefelbaryum verwandelt; dieses löst sich in Wasser, mit welchem es in einem Glasgefäß bei abgehaltener Luft digerirt wird, mit Zurücklassung des unzersetzten Schwerspaths und der überschüssigen Kohle zu hydrothionsaurem Baryt oder als Schwefelbaryum auf, aus welchem der reine Baryt und alle Verbindungen desselben leicht dargestellt werden können. Setzt man zu der Auflösung eine andere Säure, so entwickelt sich Hydrothionsäure und es bildet sich eine Verbindung der zugesetzten Säure mit Baryt. — War bei der Auflösung des Schwefelbaryums in Wasser die Luft nicht vollkommen ausgeschlossen, so verbindet sich der Wasserstoff eines Theils der Hydrothionsäure mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser, der mit diesem Wasserstoff verbundene Schwefel scheidet sich aber nicht aus, sondern tritt mit einem andern Theil Hydrothionsäure zu hydrothioniger Säure in Verbindung, und die Auflösung enthält nun neben hydrothionsaurem Baryt etwas hydrothionigsauren Baryt und freien Baryt. Setzt man daher eine Säure zu, so wird sowohl die Hydrothionsäure als die hydrothionige Säure ausgeschieden, welche letztere aber in Hydrothionsäure und niederfallenden Schwefel zersetzt wird \*). — Stellt man aus dem

\*) Dass beim blossen Rothglühen eines Gemenges von schwefelsaurem Baryt mit Kohle, Schwefelbaryum mit Ueberschuss von Schwefel neben Baryt gebildet werde, und hieraus allein die Fällung von Schwefel erklärt werden könne, wenn die Auflösung durch Säuren zersetzt wird, ist oben (S. 334.) angeführt worden.

hydrothionsauren Baryt salpetersauren dar, so erhält man durch Glühen dieses letzteren reinen Baryt, indem die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird; oder wenn man den wässrigen hydrothionsauren Baryt durch kohlen-saures Kali zersetzt, so erhält man, neben im Wasser löslichem hydrothionsaurem Kali, unauflöslichen kohlen-sauren Baryt, welcher sich durch heftiges Glühen mit Kohle, unter Entwicklung von Kohlenoxydgas, in reinen (kaustischen) Baryt verwandelt, denn der kohlen-saure Baryt verliert durch blosses Glühen, gerade wie kohlen-saures Kali und Natron, die Kohlensäure nicht. — Man kann auch den Schwerspath durch Glühen mit kohlen-saurem Kali oder Natron, sogar durch blosses Kochen mit kohlen-saurem Kali und Wasser, zersetzen: es bildet sich unauflöslicher kohlen-saurer Baryt und auflösliches kohlen-saures Alkali, welche durch Behandlung mit Wasser und Filtriren getrennt werden können; die Zersetzung ist aber nie vollständig, indem immer unzer-setzter schwefelsaurer Baryt mit dem kohlen-sauren Baryt gemengt erhalten wird; setzt man aber eine Säure zu, welche mit dem Baryt ein auflösliches Salz bildet, so wird bloss der kohlen-saure Baryt zersetzt und aufgelöst, während der schwefelsaure ungelöst bleibt. Ist die zugesetzte Säure Salpetersäure, so erhält man salpetersauren, und aus diesem reinen Baryt; war es eine andere Säure, z. B. Salzsäure, so lässt sich der salzsaure Baryt durch kohlen-saures Kali in kohlen-sauren Baryt verwandeln, und aus diesem durch Glühen mit Kohle reiner Baryt erhalten u. s. f. — Der Baryt ist schwierig im Zustand absoluter Reinheit zu erhalten. Silberne Tiegel halten die zur Zersetzung des salpetersauren Baryts erforderliche Hitze nicht aus, Platin aber wird angegriffen: man muss daher die Zersetzung in Porzellanretorten vornehmen, wobei der Baryt leicht durch etwas Kieselerde und Alaunerde des Porzellans verunreinigt wird.

Der reine (kaustische) Baryt, der eine graulich-weiße, leicht

zerreibliche, äusserst schwierig schmelzbare Masse von 4.0 specif. Gewicht darstellt, löscht sich mit Wasser, wie Kalk, erhitzt sich damit sehr stark und zerfällt dabei zu einem feinen weissen Pulver; die hiebei entwickelte Hitze ist oft so stark, dass das sich bildende Barythydrat in feurigen Fluss kommt. Dieses Hydrat schmilzt schon bei gelinder Glühhitze, schon unter dem Schmelzpunkt des Silbers, zu einer ölartigen Flüssigkeit und nimmt nach dem Erstarren ein krystallinisches Ansehen an, ähnlich geschmolzenem Kalihydrat. Es verliert auch in der heftigsten Glühhitze sein Hydratwasser nicht, schmeckt ätzend, laugenhaft, reagirt sehr stark alkalisch auf Pflanzenfarben, löst sich in ungefähr 20 Th. kaltem, in 2 Th. kochendem Wasser, in Alkohol in geringer Menge auf; die heisse wässrige Lösung liefert beim Erkalten Barytkrystalle, die neben Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten. Diese Krystalle lösen sich schon in ihrem Krystallwasser in der Hitze auf, ihre wässrige Lösung (Barytwasser) verhält sich, der Luft ausgesetzt, wie Kalkwasser; sie überzieht sich mit Häuten von kohlen-saurem Baryt und wird zuletzt zu reinem Wasser.

Hinsichtlich seiner Verwandtschaft zum Wasser und zur Kohlensäure schliesst sich daher der Baryt weit mehr an die eigentlichen Alkalien, Kali und Natron, als an den Kalk an, insofern er mit zweierlei Portionen Wasser sich verbindet, und sein Hydrat, so wie seine Verbindung mit Kohlensäure, durch Glühen nicht zersetzt wird.

Der Baryt ist das einzige giftige Alkali, und es ist bemerkenswerth, dass der dem Baryt in so vielen Beziehungen ähnliche Strontian nicht giftig wirkt. — In seinem Verhalten zum Sauerstoff schliesst sich der Baryt ebenfalls mehr an die eigentlichen Alkalien an, denn er bildet, wie diese, mit Sauerstoff ein Superoxyd, welches man erhält, wenn trockenes Sauerstoffgas durch schwach glühenden Baryt getrieben wird. Dieses Superoxyd ist, wie wir gesehen

haben, dadurch von hohem Interesse, dass es zur Darstellung des Wasserstoffsperoxyds angewendet werden kann. Die Superoxyde des Strontiums und Calciums sind bis jetzt bloß im Zustand von Hydrat mittelst Wasserstoffsperoxyd dargestellt worden.

Dass man die Metalle des Baryts, Strontians und Kalks bis jetzt bloß auf die Weise darzustellen vermochte, dass man diese Alkalien in Berührung mit Quecksilber der Wirkung der voltaschen Säule aussetzte, und aus den erhaltenen Amalgamen das Quecksilber abdestillirte, habe ich bereits erwähnt. Diese sämtlichen Metalle sind in hohem Grade brennbar und zersetzen das Wasser schon bei der gewöhnlichen Temperatur.

Die *Erdmetalle* trifft man, wie die Alkalimetalle, immer nur in oxydirtem Zustand, als *Erden* in der Natur an, in den meisten Fällen verbunden mit Säuren, wie Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, oder in zusammengesetzteren Verbindungen. Unter den Erden verdient die *Alaunerde* wegen ihrer allgemeinen Verbreitung und der häufigen Anwendungen, die von derselben gemacht werden, eine besondere Erwähnung.

#### *Von der Alaunerde.*

Die Alaunerde findet sich im Zustand von Reinheit als der so geschätzte Edelstein, *Sapphir*, ferner als Demantspath (Corund); in Verbindung mit Schwefelsäure, Kali und Wasser im Alaunstein, mit Phosphorsäure im Wawellit, mit Bittererde oder Zinkoxyd im Spinell, als Fluoraluminiumnatrium im Kryolith, hauptsächlich aber in Verbindung mit Kieselsäure neben andern kiesel-sauren Salzen, namentlich macht sie einen Hauptbestandtheil der Thonarten aus, die dem Wesentlichen nach als Verbindungen von Alaunerde

mit Kieselsäure, gemengt mit etwas Eisenoxyd, Kalk u. s. f. zu betrachten sind. Ist die Alaunerde mit andern Erden und Metalloxyden verbunden, so löst man alle diese Salzbasen zuerst in einer Säure auf, und schlägt sie aus dieser Auflösung durch Ammoniak nieder, welches alle Erden und die meisten schweren Metalloxyde fällt. Den Niederschlag kocht man hierauf mit kaustischer Kalilauge, welche die Alaunerde allein auflöst; diese Auflösung übersättigt man mit Salzsäure, deren Ueberschuss die anfangs niedergeschlagene Alaunerde wieder auflöst, und fällt nun die Alaunerde durch im Ueberschuss zugesetztes kohlen-saures Ammoniak. — Gewöhnlich stellt man die Alaunerde aus dem Alaun dar, der durch Behandlung des gerösteten Alaunsteins mit Wasser gewonnen werden kann und ein Doppelsalz ist, aus schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali bestehend. Die wässrige Auflösung des durch wiederholtes Krystallisiren von Eisen gereinigten Alauns wird durch überschüssiges kohlen-saures Kali oder Natron zersetzt und der Niederschlag damit digerirt, um die basisch schwefelsaure Alaunerde, welche sich niedergeschlagen haben konnte, zu zersetzen. Der wohl ausgewaschene Niederschlag, welcher kohlen-saures Alkali in chemischer Verbindung mit Alaunerde enthält, wird in Salzsäure gelöst, das Alaunerdehydrat durch Ammoniak niedergeschlagen, gut ausgewaschen und geglüht.

Die Alaunerde, wie sie im Sapphir und Demantspath vorkommt, steht nur allein dem Diamant hinsichtlich der Härte nach; auch die Härte der durch Verbrennen des Aluminiums in Sauerstoffgas dargestellten Alaunerde scheint der des Sapphirs nahe zu kommen. Specif. Gew. des Sapphirs = 4, der heftig geglühten, reinen, künstlich dargestellten Alaunerde = 4.152 bei + 4°. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt sie zu einem gelblichen, durchsichtigen Glas, bei weniger hoher backt sie zu dichten Massen zusammen. Zum Wasser hat sie eine sehr



grosse Verwandtschaft, ungeachtet sie in demselben ganz unauflöslich ist. Als Hydrat erhält man sie, wenn sie aus ihren Auflösungen in Säuren durch Ammoniak niedergeschlagen wird; sie fällt kleisterartig nieder in Verbindung mit etwas Ammoniak, welches auch durch wiederholtes Auswaschen nicht entfernt werden kann. Das trockene Hydrat stellt eine weisse, zerreibliche Masse dar, die stark an der Zunge hängt, in der Glühhitze das Wasser verliert, und dabei sehr an Umfang ab und an Festigkeit zunimmt, indem die kleinsten Theilchen, auch noch nach Verjagung des Wassers, fortfahren an einander zu backen, ungeachtet jedes einzelne Theilchen durch die Einwirkung der Hitze ausgedehnt wird. Diese Eigenschaft behält die Alaunerde auch in ihrer Verbindung mit Kieselerde, im Thon, bei, und das *Wedgwoodsche Pyrometer* ist auf dieselbe gegründet; durch dieses werden nemlich höhere Hitzgrade mittelst Thoncyliner bestimmt, deren Zusammenziehung mit dem Grad der Temperatur zunimmt. — Das Alaunerdehydrat löst sich sowohl in Säuren als in kaustischer Kali- oder Natron-Lauge leicht auf; getrocknetes Hydrat und noch mehr geglühte Alaunerde ist auch in stärkeren Säuren schwierig löslich. — Höchst merkwürdig ist die grosse Verwandtschaft, welche das Alaunerdehydrat zu Pigmenten besitzt. Digerirt man dasselbe mit in Wasser gelösten Pflanzenpigmenten, so verbindet es sich mit denselben und bildet die sogenannten Lackfarben, während die Flüssigkeit ganz entfärbt wird. Auch vermittelt die Alaunerde eine dauerhafte Verbindung der thierischen oder vegetabilischen Faser mit Farbstoffen, daher die ausgedehnte Anwendung der Alaunerdosalze, namentlich des Alauns und der essigsauren Alaunerde, in der Färberei. — Endlich ist die Alaunerde in Verbindung mit Kieselerde die Basis aller Töpferwaaren, von welchen ich hier eine allgemeine Idee geben will.

Eine *Töpferwaare* unterscheidet sich von einem *Glas* darinn,

dass erstere zwar durch Einwirkung der Hitze einen mehr oder weniger hohen Grad von Dichtigkeit und Härte erlangt hat, dass sie sogar *einzelne* geschmolzene Theilchen enthalten kann, zerstreut in einem nicht geschmolzenen Skelet, dass aber die ganze Masse nicht geschmolzen ist; daher ist die Oberfläche der Töpferwaare rau, und die Masse selbst lässt Flüssigkeiten durch sich durchdringen. Kommt die Masse in Fluss, so wird die Töpferwaare zu einem *Glas*. Soll daher eine Töpferwaare für Flüssigkeiten undurchdringlich werden, so muss ihre Oberfläche einen glasigen Ueberzug erhalten. — Kieselerde und Alaunerde sind als die wesentlichsten Bestandtheile aller Töpferwaaren, von den Ziegeln bis zum Porzellan, zu betrachten. Ein Gemenge dieser Substanzen erlangt schon, wenn es für sich allein der Einwirkung des Feuers ausgesetzt wird, eine bedeutende Härte und Festigkeit, welche aber durch Zusatz von andern Basen, wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, welche die Schmelzbarkeit befördern, bedeutend vermehrt wird. Man kann sich vorstellen, dass die Basis einer Töpferwaare kiesel-saure Alaunerde sey, die für sich unschmelzbar, aber fähig ist, durch Einwirkung des Feuers zu erhärten; ausserdem kann noch ein Ueberschuss von Kieselerde oder von Alaunerde vorhanden seyn, welche Erden bei den Hitzegraden, die in solchen Fällen einwirken, ebenfalls unschmelzbar sind, und überhaupt kaum eine Veränderung erleiden. Die leichtschmelzbaren Doppelsalze nun, welche die kiesel-saure Alaunerde mit kiesel-saurem Kali, Natron, Bittererde, Kalk, Baryt, Eisenoxyd u. s. f. bildet, durchdringen das unschmelzbare Skelet der Töpferwaare in einem mehr oder weniger vollkommen verglasten Zustand, und ertheilen der Waare grössere Festigkeit und Härte. Selbst ohne irgend einen beträchtlichen Zusatz von solchen verglasbaren Substanzen kann eine sehr dichte Waare von solcher Härte erhalten werden, dass sie mit dem Stahl Funken gibt, wenn die Masse sehr fein ist und bei einer sehr hohen Temperatur gebrannt wird. Die härtesten Thonwaaren sind das *ächte (harte) Porzellan* und das *ächte Steingut*. Das unschmelzbare Skelet des Porzellans ist die Porzellanerde (Kaolin), ein fast eisenfreier Thon; dieser Bestandtheil liefert die bindende, undurchsichtige Masse des Porzellans. Diesem Teig muss eine verglasende Sub-

stanz (Flussmittel) zugesetzt werden, wodurch zugleich die Masse einen gewissen Grad von Durchscheinheit bekommt; am häufigsten bedient man sich des Feldspaths, einer aus Kieselerde, Alaunerde und Kali bestehenden Mineralsubstanz, auch wendet man bisweilen kalkhaltigen Sand, Gyps u. s. f. dazu an. — Thonwaaren, welche dicht und hart sind, so dass sie mit dem Stahl Feuer geben, welche nicht einen erdigen, sondern halb verglasten Bruch zeigen, und undurchsichtig sind, nennt man *ächttes Steingut*. Dieses unterscheidet sich von dem Porzellan bloß durch Mangel an Durchscheinheit; in Absicht auf Härte übertrifft es sogar letzteres häufig. Man erhält solche Waare theils aus ziemlich reinen Thonarten, die viel feinen Quarzsand, aber nur wenig Kalk und Eisen enthalten, theils aus Thonarten, die eine grössere Menge von Kalk oder Baryt, Eisenoxyd u. s. f. enthalten, welche fremde Substanzen schmelzbare Silicate bilden, die eine anfangende Verglasung bewirken. — Soll das Formen der Töpferwaare leicht von statten gehen, so muss die Masse eine gewisse Zähigkeit besitzen, sie muss sich unter der Hand des Arbeiters verlängern und biegen lassen, ohne zu zerbrechen oder Risse zu bekommen. Diese Zähigkeit ertheilen ihr vorzüglich die Thonarten, Mergel und (bei dem Porzellan von Piemont) der Magnesit, der eine kieselerdehaltige kohlen saure Bittererde ist. Würde aber die Masse zu sehr bindend seyn, so würde das Wasser derselben auf eine sehr ungleichförmige Weise verdampfen, sie würde beim Trocknen nach allen Richtungen springen, wie man dieses bei einem sehr plastischen feuchten Thon wirklich bemerkt. Man muss daher diese Plasticität durch Zusatz von nicht plastischen Substanzen, wie Sand, Feldspath, Kreide, gebrannte Knochen, Schwerspath u. s. f. vermindern. Besitzt auf der andern Seite die Masse so gut wie gar keine Plasticität, so ist das Formen äusserst schwierig, es lässt sich nicht unmittelbar mittelst der Drehscheibe verrichten, sondern die Artikel müssen in Modeln geformt werden. Dieses war bei der künstlichen Composition der Fall, aus welcher ehemals das weiche Porzellan (Frittenporzellan) zu Sèvres bei Paris dargestellt wurde; eine Auflösung von Seife oder Gummi, welche zugesetzt wurde, gab der Masse nur wenig Zähigkeit.

Ich habe schon bemerkt, dass die Töpferwaaren in der Re-

gel eine Glasur erhalten müssen, wenn sie für Flüssigkeiten undurchdringlich seyn und nicht alsbald beschmutzt werden sollen. Ist die Masse selbst schmelzbar, so muss nothwendig die Glasur leichter als die Masse schmelzbar seyn. Wird die Töpferwaare bei wenig erhöhter Temperatur gebrannt, so wendet man die leichtschmelzbare Bleiglasur an, d. h. ein Gemeng von Thon mit Bleioxyd. Sucht man den Mangel an Hitze durch eine grössere Menge von Bleioxyd zu ersetzen, wodurch die Glasurmasse leichtflüssiger wird, so erhält man eine weniger dauerhafte Glasur, sie wird leichter von Säuren angegriffen, und kann dadurch der Gesundheit sehr nachtheilig werden. Wird die Glasur und die Masse des Gefässes durch die Wärme auf eine sehr verschiedene Weise ausgedehnt, so bekommt die Glasur Sprünge und vermag dann nicht mehr das Gefäss gegen das Durchschwitzen von Flüssigkeiten zu schützen. Die Glasur wird gewöhnlich auf die Weise aufgetragen, dass man sie gepulvert in Wasser aufschlämmt, und die durch ein schwaches Brennen fester und zum Einsaugen geneigter gewordenen Gefässe in diese Flüssigkeit eintaucht, wobei das Wasser von der Substanz des Gefässes verschluckt wird, und das Glasurpulver auf der Oberfläche desselben zurückbleibt. Wird die Waare sehr stark gebrannt, und dadurch in einen Zustand versetzt, in welchem sie wenig geneigt ist, Flüssigkeiten zu verschlucken, so wird die Glasur mittelst Besprengung aufgetragen. Die Glasur ist entweder durchsichtig oder undurchsichtig, farblos oder gefärbt. Die Glasur ist weit dauerhafter, wenn sie mit der Masse der Töpferwaare einen Körper bildet, als wenn sie die ganze Masse nicht durchdrungen hat, sondern als eine besondere, auf die Waare aufgesetzte Schicht erscheint. Ersteres ist bei dem Porzellan und dem ächten Steingut der Fall, letzteres bei den gemeinen Töpferwaaren und der Fayence. Die Glasur des ächten Porzellans ist nichts anderes, als das *reine* Flussmittel selbst, welches in Verbindung mit dem unschmelzbaren Thon (Kaolin) den Körper des Porzellans bildet, also in den meisten Fällen fein pulverisirter Feldspath, der im Wasser aufgeschlämmt wird u. s. w. Das ächte Steingut erlangt in der Regel durch das sehr heftige Brennen, wodurch es einem verglasten Zustand sehr genähert wird, eine solche Dichte, dass es eigentlich kei-

ner Glasur bedürfte; es wird jedoch gewöhnlich auf die Weise glasirt, dass man seine Oberfläche mit einem Alkali in Berührung treten lässt, wodurch die aus Kieselerde, Thonerde, Kalk und etwas Eisenoxyd bestehende Masse ganz oberflächlich in wirklichen Fluss kommt. Dieses wird dadurch bewirkt, dass man gegen das Ende des Brennens in den glühenden Ofen Kochsalz wirft. Die Dämpfe des Kochsalzes kommen mit den glühenden Gefässen in Berührung; die Kieselerde und Thonerde zersetzt mittelst der durch das Breunen des Brennmaterials gebildeten Wasserdämpfe das Chlornatrium, es bildet sich Salzsäure und Natron, welches letztere sich mit der Kieselerde und Alaunerde u. s. f. zu einem Glas verbindet. — Die Glasur der gemeinen Fayence ist ein undurchsichtiges, weisses Glas, welches durch Zusammenschmelzen von Sodaglas mit einem Gemeng von Bleioxyd und Zinnoxid erhalten wird. — Eine Töpferwaare, die keine Glasur erhalten hat, wird *Biscuit* genannt. Die sogenannten *Alcarazzas* sind schwach gebrannte, unglasirte Töpferwaaren aus einer groben, porösen Masse, welche in Spanien gebraucht werden, um kühles Wasser zu erhalten. Füllt man sie nemlich mit Wasser, so dringt dieses durch die zahlreichen Oeffnungen durch, bietet so der Luft eine grosse Oberfläche dar, verdampft daher schnell, wodurch das im Gefäss zurückbleibende Wasser um 4—5 Grade kälter wird als die umgebende Luft. — Schwach gebranntes (verglühites) Porzellan besitzt dieselbe Eigenschaft wie die *Alcarazzas*.