

## B. Metallische Stoffe.

## a) Leichte Metalle.

## Kalium.

Potassium; Kalimetall, Kalium. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Kalium kommt niemals rein in der Natur vor, sondern stets verbunden mit Sauerstoff und Säuren, mit Chlor und mit Kohlenstoff in der Pflanzenkohle vor. Es wurde im Jahr 1806 von H. Davy bei Versuchen des Verhaltens der Alkalien im Kreise der Voltaischen Batterie entdeckt, worauf später seine Gewinnung auf anderem Wege von Gay-Lussac, J. W. Döbereiner und Brunner ermittelt und vereinfacht wurde.

Bereitung. Als die beste Methode zur Gewinnung des Kaliums, welches übrigens immer nur in Fabriken mit Vortheil darzustellen ist, wird die Brunner'sche, von L. Gmelin und Wöhler verbesserte angesehen, welche darin besteht, daß man verkohlten Weinstein noch mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichtes Kohle innigst vermenget, in einer Retorte von geschmiedetem Eisen, deren Hals in eine zum Theil mit Steinöl angefüllte und bedeckte Vorlage von Kupfer geleitet ist, nach und nach bis zum Weißglühen erhitzt und so lange bei dieser Temperatur erhält, als sich noch Gasarten entwickeln. Hierbei tritt außer diesen und Kalium, welches sich unter dem Steinöl verdichtet, eine pyrophorische kaliumhaltige Substanz auf, welche sich in dem Hals der Retorte verdichtet und diesen sogar verstopfen kann; um dieses zu vermeiden, wird der Hals der Retorte öfters durch ein passend gebogenes Stück Eisendraht gereinigt. Eine Abänderung des zu dieser Methode dienenden Apparats hat Hare angegeben, worüber im Pharm. Centralbl., 1840, S. 750, nachzusehen ist. — Die Gay-Lussac'sche Methode der Bereitung des Kaliums besteht darin, daß man Kalihydrat in einem mit Eisenfeilspänen zum Theil angefüllten und bis zum Weißglühen erhitzten Klintenlauf, welcher an der einen Seite umgebogen ist und hiemit in Steinöl taucht, erhitzt. — Das gewonnene Kalium wird unter erhitztem Steinöl geschmolzen und durch Leinwand gepreßt oder einer nochmaligen Rectification unterworfen und dann in kleine Kugeln geformt.

Erklärung. Der verkohlte Weinstein stellt ein inniges Gemenge von kohlensäuerlichem Kali und höchst feinzerteilter Kohle dar; durch den Zusatz von mehr Kohle wird das Uebersteigen vermieden. Wird dieses Gemenge der Einwirkung der Weißglühhitze unterworfen, so wirkt die Kohle sowohl auf das Kali, als auf die Kohlensäure und verwandelt jenes in Kalium, diese aber in Kohlenoxydgas; beide verbinden sich aber in gewissen Verhältnissen mit einander zu der schwarzen pyrophorischen Masse und nur  $\frac{1}{3}$  des in dem Kali enthaltenen Kaliums und  $\frac{2}{3}$  des Kohlenoxydes werden frei; der Proceß läßt sich durch folgende Formel veranschaulichen:  $3(KO+CO_2)+6C = K+2CO+(2K+7CO)$ . — In dem zweiten Proceß wird das Kali durch die Einwirkung des weißglühenden Eisens zerlegt, indem dieses den Sauerstoff anzieht und Kalium frei wird.

Eigenschaften, Prüfung und Anwendung. Das Kalium ist zinnweiß, silberglänzend und von 0,865 spec. Gew., also leichter als Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich wie Wachs, bei niedriger

Temperatur hart und brüchig, bei  $+56^{\circ}\text{C}$  flüssig und in der Rothglühhitze in grünen Dämpfen flüchtig; es leitet gut die Electricität, überzieht sich an der Luft mit einer weißen Decke und brennt auf Wasser geworfen unter Zerlegung desselben mit einer bläulichen Flamme. Es muß hiebei vollkommen verschwinden. Das Kalium ist zum Brennen der Haut statt More vorgeschlagen worden; hauptsächlich wird es aber zu wissenschaftlichen Untersuchungen benutzt.

### N a t r i u m.

Natronium, Sodium; Natrium, Natronmetall, Sodium.

Vorkommen und Geschichte. Das Natrium findet sich verbunden mit Sauerstoff und verschiedenen Säuren in den Natronsalzen und sehr häufig mit Chlor verbunden als Kochsalz vor. Es wurde ebenfalls von Davy im Jahr 1807 entdeckt.

Darstellung. Das Natrium wird auf dieselbe Weise aus kohlenhaltigem kohlenfauren Natron gewonnen, wie das Kalium, nur daß hier ein noch größerer Zusatz von Kohle zur Verbütung des Aufschäumens angewendet werden muß und Natrium und Kohlenoxydgas in der Weißglühhitze nicht auf einander wirken. Es kann auch dadurch gewonnen werden, daß man scharf getrocknetes Kochsalz mit Kalium schichtet und das Gemenge einer hohen Temperatur aussetzt, wobei sich unter Feuererscheinung das Kalium mit dem Chlor des Kochsalzes (=Chlornatrium) verbindet und Natrium abgeschieden wird.

Eigenschaften. Das Natrium verhält sich dem Kalium ähnlich, ist jedoch schwerer, denn sein spec. Gewicht ist nach Davy 0,9348, nach Gay-Lussac 0,9722, und ist flüchtiger; auch verschwindet es auf dem Wasser selten mit Feuererscheinung. Es dient ebenfalls nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen.

### C a l c i u m.

Kalkmetall, Calcium.

Vorkommen und Geschichte. Das Calcium findet sich nie rein in der Natur, sondern entweder mit Sauerstoff und Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Kieselsäure u. s. w., oder mit Chlor, Fluor u. s. w. verbunden; es wurde im Jahr 1808 von Davy entdeckt.

Darstellung und Eigenschaften. Man gewinnt das Calcium rein, indem man schwach befeuchtetes Kalkhydrat zwischen die Pole einer starken Voltaischen Säule bringt und den negativen Pol mit einem Quecksilberfingerring verbindet, wo sich dann das durch Thätigkeit der Electricität frei werdende Calcium mit dem Quecksilber amalgamiren kann; das erhaltene Amalgam wird zur Verjagung des Quecksilbers in einer verschlossenen Röhre erhitzt. Auch soll Calcium durch starkes Weißglühen des mit Kohle vermischten kohlenfauren Kalkes gewonnen werden können und wasserfreies Chlorcalcium mit Kalium oder Natrium erhitzt, gibt unreines Calcium. In Verbindung mit Quecksilber erhält man es sehr leicht, wenn man Natriumamalgam (natriumhaltiges Quecksilber) in eine Auflösung von Chlorcalcium bringt, wobei eine sehr aufgeschwollene Masse sich bildet. — Das reine Calcium stellt ein sehr glänzendes und silberweißes Metall dar, welches in der Hitze schmilzt und erst in sehr hoher Temperatur flüchtig ist; es überzieht sich an der Luft mit einer weißen Rinde

und braust, in Wasser geworfen, unter Wasserstoffgasentwicklung heftig auf. Es hat für sich keine Anwendung.

### Strontium.

Strontiametall, Strontium.

Vorkommen, Geschichte, Darstellung und Eigenschaften. Das Strontium findet sich ebenfalls nicht rein in der Natur, sondern oxydirt und mit Schwefelsäure oder Kohlensäure verbunden, ist in Folge der vorher beschriebenen Metalle entdeckt worden, wird wie das Calcium aus befeuchtem Strontiahydrat dargestellt und verhält sich diesem ähnlich.

### Barium.

Baryum, Barytum, Plutonium; Barium, Baryum; Schwererde- oder Baryterde-Metall.

Vorkommen, Geschichte, Darstellung und Eigenschaften. Das Barium findet sich ebenfalls nur oxydirt und mit Schwefelsäure oder Kohlensäure verbunden in der Natur, wurde im Jahr 1808 von Davy entdeckt, wird wie das Calcium dargestellt und ist weniger weiß und glänzend als das Calcium, schwerer als Vitriolöl und verhält sich sonst wie Calcium.

### Magnesium.

Magnium, Falcium; Magnesium, Magnium, Talkerde- oder Bittererde-Metall.

Vorkommen, Geschichte, Darstellung und Eigenschaften. Auch das Magnium findet sich nicht rein in der Natur, sondern entweder mit Sauerstoff und Säuren oder Chlor, Brom und Jod verbunden und wurde im Jahr 1808 von Davy bei Behandlung der Bittererde zwischen den Polen der Voltaischen Säule entdeckt; später wurde von Bussy seine Bereitungsmethode vereinfacht, welche darin besteht, daß man auf den Boden eines Porcellantiegels etwas Kalium oder Natrium legt, dieses mit groben Stücken von Chlormagnium bedeckt und den Tiegel nach und nach zum schwachen Rothglühen erhitzt, bis eine schwache Verpuffung eintritt, wobei das Chlor des Chlormagniums von dem Kalium oder Natrium angezogen und Magnium abgeschieden wird, worauf man den Tiegel erkalten läßt und das gebildete Chlorkalium oder Chlornatrium fürerst mit Wasser und zuletzt mit Weingeist auswäscht. Es ist ein silberweißes, stark glänzendes Metall, weich und hämmerbar, schwerer als Wasser, in nicht sehr hoher Temperatur schmelzbar und in der Weißglühbige flüchtig, hält sich an der Luft ziemlich unverändert, überzieht sich aber an feuchter Luft mit einem weißen Pulver und verbrennt an der Luft erhitzt unter Funkenprühen mit sehr glänzendem Licht. Gegen Wasser zeigt es sich abweichend von den vorherbeschriebenen Metallen, indem luftfreies Wasser selbst beim Kochen mit Magnium nur wenige Luftblasen entwickelt.

### Aluminium.

Aluminium; Alumium, Aluminium; Thonerde- oder Alaunerde-Metall.

Vorkommen und Geschichte. Das Alumium findet sich ebenfalls

nie rein in der Natur, sondern stets verbunden mit Sauerstoff theils als reine Thonerde, theils mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselerde, Alkalien u. s. w., verschiedene Salze und viele Steine bildend. Es wurde im unreinen Zustand zuerst von Davy dargestellt und später seine Bereitungsmethode von Faraday, Wöhler und Verstedt verbessert.

**Darstellung.** Nach Wöhler werden in einem Tiegel von Platin oder Porcellan, welcher mit einem an einem eisernen Draht befestigten Deckel versehen ist, fürerst einige von Steinöl gut befreite Stücke von kohlenfreiem Kalium gelegt, diese mit ihrem gleichen Volumen Chloraluminiumstückchen bedeckt und der mit seinem Deckel fest verschlossene Tiegel über einer Weingeistlampe erst langsam und dann stärker erhitzt, bis sich die gegenseitige Einwirkung durch ein Geräusch und plötzliches Erglühen der Tiegelwände zu erkennen gibt. Nach diesem Moment ist der Inhalt des Tiegels völlig geschmolzen und schwarzgrau; man läßt den Tiegel erkalten und wirft ihn dann in Wasser, worin sich die schwarze Masse unter Entwicklung eines übelriechenden Wasserstoffgases theilweise löst und ein graues Pulver abscheidet, welches nach Absegen und Abgießen der Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und getrocknet wird.

**Eigenschaften.** Das so erhaltene Aluminium stellt ein graues, mit metallischen Glittern untermischtes Pulver dar, welches unter dem Polirstahl einen matten, zinnweißen Metallglanz annimmt, in diesem Zustand erst die Electricität leitet, unerschmelzbar ist, beim Erhitzen an der Luft mit großem Lichtglanz verbrennt und selbst auf erwärmtes Wasser nur schwach zerlegend, auf kaltes Wasser aber gar nicht wirkt. — Das Aluminium hat für sich keine Anwendung.

## b) Schwere Metalle.

### a) Uedle Metalle.

#### F e r r u m.

Mars; Eisen. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

**Vorkommen und Geschichte.** Das Eisen ist das verbreitetste Erzmetall in der Natur; es findet sich nicht allein gediegen, jedoch selten, als Meteorereisen, sondern auch verbunden mit Sauerstoff, als Drydul, Dryduloxyd und Dryd, und diese wiederum mit Säuren verbunden, mit Schwefel als Aunderthalf- und Doppelt-Schwefeleisen, mit Kohlenstoff im Graphit u. s. w., und findet sich auch in geringer Menge im Pflanzen- und Thierreich. Es ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, denn Moses schreibt schon von eisernen Messern und Waffen und Homer erwähnt gleichfalls desselben.

**Gewinnung.** Diese geschieht im Großen hüttenmännisch aus Erzen, welche aus Eisenorydul, wie der Spatheisenstein, Eisenorydorydul (Magneteisenstein) oder aus Eisenoryd, wohin der Eisenglanz, der Glasstopp u. m. a. gehören, bestehen, auf die Weise, daß man sie nöthigen Falles erst röstet, dann pocht, mit einem das Schmelzen der Erze befördernden Zusatz von Kalk, Thon u. s. w. und mit Kohle schichtet und vor dem Gebläse einschmilzt. Durch die Kohle werden die Eisenoryde reducirt und von dem Zuschlag die mit denselben verbunden gewesenen Stoffe aufgenommen;

das reducirte Eisen nimmt aber zugleich einen Theil Kohle auf und bildet damit eine leicht schmelzbare Verbindung, welche auf vorhandene Kiesel-erde, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und andere Dryde reducirend wirkt und sich mit deren metallischen Grundlagen verbindet, in diesem Zustand als sog. Roheisen oder Gußeisen auf den Grund des Ofens anfließt, und hier von Zeit zu Zeit abgelassen oder abgeschöpft wird. Es erstarrt sehr schnell zu einer spröden, mehr oder minder weißen Metallmasse, welche durch eine partielle Drydation in den sog. Frischöfen von dem Kohlenstoff und den beigemengten Metallen befreit und dann Frischeisen genannt wird. Dieses wird durch fortgesetztes Glühen und wiederholtes Hämmern nicht allein noch mehr gereinigt, sondern auch dehnbar gemacht und stellt dann in Stangen oder Stäbe von verschiedener Größe und Stärke ausgeschmiedet das Stabeisen oder Schmiedeeisen dar, welches nur noch ein halbes Procent Kohlenstoff und eine noch bedeutend geringere Menge Kiesel enthält und demnach als rein zu betrachten ist. — Ein vollkommen reines und zugleich höchst fein zertheiltes Eisen erhält man dadurch, daß man über erhitztes chemisch-reines Eisenoryd, welches sich in einer Röhre befindet, so lange über salzsaurem Kalk ausgetrocknetes Wasserstoffgas streichen läßt, als sich am andern Ende der Röhre noch Wasserdämpfe zeigen und nur reines Wasserstoffgas austritt. Ein chemisch-reines, aber zusammenhängendes Eisen erhält man auch, wenn man von gutem Schmiedeeisen erhaltene Feile mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichtes schwarzem Eisenorydul mischt, das Gemische in einen heftigen Tiegel gibt, mit einer Lage von zerstoßnem, aber metallfreiem Glase bedeckt und eine Stunde lang in einer Esse der heftigsten Hitze aussetzt.

**Eigenschaften.** Das Eisen hat eine weißlich-graue, im reinsten Zustand nach Berzelius eine fast silberweiße Farbe, ist stark glänzend und das härteste und zähste Metall, läßt sich jedoch nicht zu dünnen Platten ausdehnen, auch nicht stoßen, sondern nur feilen, hat in dem Meteor-eisen zur Kernform ein regelmäßiges Oktaeder und krystallisirt auch zuweilen in den Hochofen in Oktaedern, hat ein körnig-faseriges Gefüge, einen harten Bruch und ein spec. Gew. von 7,788, ist nur äußerst schwer schmelzbar, wird jedoch in der Rothglühhitze weich und läßt sich in diesem Zustand zusammenschmieden, was man das Schweissen nennt, wird von dem Magnet angezogen und kann selbst magnetische Eigenschaften annehmen, welche es jedoch bald wieder verliert; an feuchter Luft rostet das Eisen.

Das Eisen wird in den Apotheken für pharmaceutische und medicinische Zwecke in zwei Zuständen vorrätzig gehalten, nämlich als *Limatura Ferri s. Martis*, Eisenfeile, und als *Ferrum pulveratum*, *Limatura Ferri s. Martis praeparata s. alcoholisata*, Eisenpulver, präparirte Eisenfeile; erstere wird zwar häufig von Eisenarbeitern bezogen und durch Ausziehen mittels des Magnetes von Beimengungen befreit, dadurch aber immer nur ein unreines Präparat erhalten, da auch andere Metallspäne mit ausgezogen werden können und gerostete Eisenfeile immer mit angezogen wird. Es ist daher zu verlangen, daß in Fällen, wo die Eisenfeile zu pharmaceutischen Präparaten, zum Auflösen u. s. w. benutzt werden soll, diese entweder selbst unter der Aufsicht des Apothekers dargestellt wird oder reine Nägel u. s. w. zum Auflösen benutzt werden. Die präparirte Eisenfeile muß von dem Apotheker aus selbst bereiteter Eisenfeile durch längeres Reiben in einem eisernen Mörser dargestellt, von

den größeren Beimengungen mittels Beuteln durch Leinwand befreit und wie die gewöhnliche Eisenfeile in trocknen, gut verschlossnen Gläsern aufbewahrt werden. Das durch Reduction des Eisenorydes mittels Wasserstoffgas gewonnene, höchst fein zertheilte Eisen der präparirten Eisenfeile zu substituiren, dürfte nur auf Verordnung des Arztes statt finden.

**Prüfung.** Die für medicinische und pharmaceutische Zwecke bestimmte gewöhnliche und präparirte Eisenfeile darf nicht rostig sein und letztere muß eine grauschwarze, aber nicht matschwarze Farbe haben, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmen und beide müssen sich von dem Magnet vollkommen anziehen lassen. Kupfer oder Messing, welches unter den von Eisenerarbeitern erhaltene Eisenfeile vorkommen kann, erkennt man dadurch, daß man sie in Salpetersäure auflöst und die Flüssigkeit mit Neszammoniak in Ueberschuß versetzt; zeigt die Flüssigkeit nach dem Filtriren oder Absetzen des Niederschlages eine blaue Farbe, so ist Kupfer vorhanden und dann gewöhnlich auch Zink, vom Messing herrührend, welches aus beiden Metallen zusammengesetzt ist; das Zink läßt sich dadurch nachweisen, daß man die salpetersaure Auflösung des Eisens mit überschüssigem Neskali fällt und die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit vorsichtig mit einer Säure versetzt, wo sich dann bei Annäherung der Neutralisation Zinkoryd als ein weißer voluminöser Niederschlag abscheidet. Die präparirte Eisenfeile, wie sie aus dem Handel bezogen wird, ist mitunter nur ein fein gepulverter Hammerschlag (Eisenorydorydul) oder mit diesem vermischt oder aus Stahl oder Roheisen verfertigt worden. Ist es nur Hammerschlag, so gibt ein solches Präparat beim Uebergießen mit Salzsäure kein Wasserstoffgas aus, und ist der Feile nur Hammerschlag beigemischt, so läßt sich dieser durch Schlemmen mit Wasser von der reinen Feile entfernen und dann wie eben angegeben untersuchen. Stahlfeile oder Roheisenpulver erkennt man daran, daß sie beim Lösen in Salpetersäure eine kohlige Masse hinterlassen und beim Vermischen mit Kupferoryd und Glühen in einer an einem Ende zugeschmolzenen und mit einer rechtwinkelig-gebogenen Gasleitungsröhre versehenen Glasröhren eine Luft ausgeben, welche in Kalkwasser geleitet, dieses trübt; eine geringe Trübung ist jedoch nicht in Anschlag zu bringen, da, wie schon oben gesagt, das beste Stabeisen immer etwas Kohle enthält.

**Anwendung.** Das Eisen wirkt erhebend und kräftigend auf den gesunkenen Faserton und verbessernd auf die an bildenden Stoffen arme, zur Auflösung geneigte Blutmischung, dadurch auf die gesammte Irritabilität und vegetative Metamorphose und wird innerlich in Pulver und pulveraufnehmenden Formen gegen chlorotische Uebel, Menstruationsanomalie, Wurmsucht, Drüsenkrankheiten, englische Krankheit, Abmagerung, Wechselstieber, Magenschwäche, Magendarmverschleimung, Magensäure, Blähsucht, Diarrhöe, atonische Schleim- und Blutflüsse, Mercurialspeichelfluß und Nervenschwäche benutzt. Außerdem dient das Eisen zur Darstellung vieler Präparate und ist wegen seiner Anwendbarkeit für die menschlichen Beschäftigungen und Gewerbe ganz unentbehrlich und hinreichend bekannt.

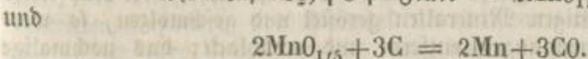
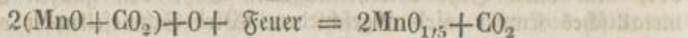
### M a n g a n u m.

Manganesium, Magnesium; Mangan, Braunsteinmetall, Braunsteinkönig.

**Vorkommen und Geschichte.** Das Mangan kommt in der Natur nicht rein, sondern sehr häufig mit Sauerstoff verbunden, als Dryd, Hyperorydul, Hyperorydulhydrat und Hyperoryd, als kiesel-saures und kohlen-saures Drydul, als Schwefelmangan u. s. w. vor und findet sich auch in geringer Menge im Pflanzen- und Thierreich. Es wurde zuerst von Kaim und Winterl, später von Scheele und Bergmann als eigenthümlich erkannt, aber erst von Gahn regulinisch dargestellt.

**Darstellung.** Das Mangan wird auf eine dem Kalium ähnliche Weise gewonnen; künstliches kohlen-saures Manganorydul wird in einem Tiegel geglüht und 40 Theile des zurückbleibenden Drydes mit 12 Theilen ausgeglühtem Kienruß innigst vermischt: oder weinsteinsaures, auch kohlen-saures Manganorydul werden zu wiederholten Malen mit Del angefeuchtet und geglüht und zuletzt mit Del oder Alkohol zu einem festen Teig angerieben; jenes Gemenge von Dryd und Kienruß oder dieser Teig wird in einen mit feuchtem Kienruß gut ausgestrichener Tiegel fest eingestampft, mit Kohlenpulver bedeckt, der Tiegel noch mit einem anstutirten Deckel versehen und dann nach vorsichtigem Erhitzen  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. Die nach dem Erkalten des Tiegels sich zeigenden verschieden großen Metallkörner werden von anhängendem Kohlenstaub gereinigt und in luftdicht verschlossenen Glasröhren oder unter rectificirtem Steinöl aufbewahrt.

**Erklärung.** Beim Glühen des kohlen-sauren Manganoryduls entweicht Kohlen-säure und Manganoryd bleibt zurück, welches den Sauerstoff, den es mehr als das Drydul enthält, aus der Luft aufgenommen hat; wird dieses nun in sehr hoher Temperatur mit Kohle behandelt, so entzieht diese dem Dryd seinen ganzen Sauerstoff und Mangan und Kohlen-orydgas wird abgeschieden, was durch die Formeln



vernünftigt werden kann. Wird kohlen-saures oder weinsäures Mangan-orydul oder auch reines Manganoryd zu wiederholten Malen mit Del geglüht, so erhält man sogleich ein inniges Gemenge von Dryd und Kohle.

**Eigenschaften.** Das Mangan ist grauweiß, nicht sehr glänzend, weich und spröde, von körnigem Bruch und erhält beim Schmelzen mit Borax einen größeren Glanz und ein blättrig-krySTALLINISCHES Gefüge. Es hat nach John ein spec. Gew. von 8,013, ist äußerst strengflüssig und vollkommen feuerbeständig, leitet die Electricität und ist nicht oder nur in geringem Grade magnetisch. An der Luft läuft es an und zerfällt bald in ein schwarzes Pulver, brennt in Sauerstoffgas erhitzt mit lebhaftem Glanz und zerlegt das Wasser.

### Cuprum.

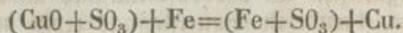
Aes, Venus; Kupfer. Pharm. bavar., hass., boruss., slev. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

**Vorkommen und Geschichte.** Das Kupfer ist ein ziemlich verbreitetes Metall; es findet sich gebiegen in großen Massen in Amerika und

Sibirien, auch in einigen Gegenden Deutschlands, oxydirt und mit Säuren verbunden, als Rothkupfererz und als schwefelsaures, phosphorsaures, arsensaures, kohlensaures und kiesel-saures Kupferoxyd und endlich geschwefelt als Graukupfererz und Kupferkies und ist auch in geringer Menge in organischen Körpern enthalten. — Das Kupfer scheint noch länger bekannt zu sein als das Eisen, denn die Waffen und schneidenden Gegenstände der ältesten Völker waren aus Kupfer, dem eine geringe Menge Zinn beigemischt war, gefertigt. Seinen Namen hat es von der Insel Cyprien (Cyprium-Cuprum), woher es die Griechen und Römer in der größten Menge erhielten und auch heute findet sich dort noch Kupfer.

**Gewinnung.** Man gewinnt das Kupfer im Großen aus dem Kupferoxydul (Rothkupfererz), kohlen-sauren Kupferoxyd, Schwefelkupfer und Kupferkies. Aus beiden ersteren Erzen wird es durch bloßes Schmelzen mit Kohle dargestellt. Schwefelkupfer und Kupferkies werden mit mehr oder weniger Schwefeleisen vermengt, zu wiederholten Malen geröstet und mit kiesel-erdehaltigen Mineralien niedergeschmolzen; der dadurch erhaltene sog. Kupferstein wird wiederum geröstet und nachher mit Kohle und quarz-haltigen Mineralien geschmolzen, wodurch das Rothkupfer oder Schwarzkupfer erhalten wird; dieses endlich wird umgeschmolzen und zugleich atmosphärische Luft auf seine Oberfläche geleitet oder Wasser darüber gepreßt, wodurch man das Saarkupfer oder Rosettenkupfer erhält. In Gegenden, wo durch die Verwitterung des Schwefelkupfers schwefelsaures Kupferoxyd gebildet und dieses in Wasser gelöst worden ist, wird sogenanntes Cementkupfer auf die Weise gewonnen, daß man in das sog. Cementwasser alte Eisenstücke legt.

**Erklärung.** Wenn Kupferoxydul oder kohlen-saures Kupferoxyd unter Mitwirkung der Kohle geschmolzen wird, so entzieht diese dem Oxydul oder dem durch Hitze entkohlen-säuerten Oxyd den ganzen Sauerstoff und metallisches Kupfer wird abgeschieden. Wird Schwefelkupfer oder Kupferkies mit Eisen und kieselhaltigen Mineralien geröstet und geschmolzen, so werden die fremden Beimengungen entfernt und verschlackt; das nochmalige Schmelzen des Schwefelkupfers (Kupferstein) bezweckt die Entfernung des Schwefels und die Oxydation des Kupfers, das nachherige Schmelzen mit Kohle die Desoxydation des Oxydes und endlich das Schmelzen mit dem Gebläse die Entfernung aller noch vorhandenen Beimengungen. Wird das Cementwasser, welches eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ist, mit metallischem Eisen in Berührung gesetzt, so bestimmt die größere Affinität des Eisens zum Sauerstoff das Kupferoxyd, diesen an jenes abzugeben, Eisenoxydul bildend, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, und Kupfer metallisch abzuschneiden; der Proceß wird durch nachfolgende Formel ver-sinnlicht:



**Eigenschaften.** Das reine Kupfer hat eine eigenthümliche, hell-bräunlich-rote Farbe, kann in Würfeln und Oktaedern krystallisiren, ist stark glänzend, sehr hart, jedoch dabei so geschmeidig, daß es sich zu sehr dünnen Blättchen ausschämmern und zum feinsten Draht ausziehen läßt, hat ein spec. Gew. von 8,723 bis 8,878, leitet die Elektricität und Wärme ausgezeichnet, schmilzt bei anfangender Weißglüh-hitze und ist in noch höherer Temperatur flüchtig; an trockner Luft verändert es sich nicht, aber wohl

in feuchter, mit sauren oder ammoniakalischen Dämpfen geschwängelter Luft; beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver.

**Prüfung.** Das Kupfer enthält zuweilen Zinn, Silber, Blei, Eisen und Zink. Um diese Beimengungen zu erforschen, löst man das geschabte oder gefeilte Kupfer in Salpetersäure, welche frei von Salzsäure sein muß; bleibt hierbei eine weiße Substanz zurück, so ist diese Zinnorydhydrat; die andere Beimengungen ermittelt man aus der salpetersauren Lösung; Kochsalzlösung gibt eine weiße Trübung oder Fällung, wenn Silber vorhanden war, und schwefelsaures Natron ebenfalls einen weißen Niederschlag bei Anwesenheit von Blei; bleibt beim Uebergießen eines Theiles der Lösung mit überschüssigem Ammoniak eine braune Substanz unlöslich, so ist Eisen vorhanden. Zink erkennt man daran, daß die ammoniakalische, aber wieder mit Säure bis zum Ueberschuß versetzte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas vollständig vom Kupfer befreit und nach Entfernung des Niederschlages mit kohlensaurem Natron geprüft wird, wo sich bei Gegenwart von Zink ein weißer Niederschlag bildet.

**Anwendung.** Das reine Kupfer wird nur selten in der Medicin angewendet, mehr seine Präparate. In pharmaceutischer Beziehung hat das Kupfer noch deshalb großes Interesse, daß es zu verschiedenen Kesseln, Blasen, Pfannen u. s. w. fast unentbehrlich, wenigstens hiezu das wohlfeilste Metall ist; auch in Küchen benutzt man es zu Kochgeschirren. Sollen aber in ihnen zum innerlichen Gebrauch bestimmte Arzneimittel oder Speisen zubereitet werden, so müssen sie stets mit einem sehr guten Ueberzug von Zinn versehen sein, wenn sie jenen keine giftigen Wirkungen mittheilen sollen. Das sog. Verzinnen kann von dem Apotheker selbst vorgenommen werden, wobei man auf folgende Weise verfährt. Man schneuert fernerst das kupferne Gefäß auf seiner zu verzinnenden Oberfläche mit feinem Sand so weit, daß diese rein metallisch erscheint; dann wird dieselbe mit einer concentrirten Auflösung von Salmiak überstrichen oder mit gepulvertem Harz überpudert oder beides zugleich angewendet und das Gefäß über freiem Kohlenfeuer so weit erhitzt, daß es auf allen Punkten die Temperatur des schmelzenden Zinnes und etwas darüber annimmt, wobei das bei dieser Temperatur sich bildende Kupferorydul von dem Salmiak aufgelöst oder durch das Harz wieder reducirt wird. Hat man die Temperatur des schmelzenden Zinnes erreicht, was man nach einiger Uebung durch das äußere Ansehen des Kupfers erkennt, so wird schmelzendes Zinn in das Gefäß gegossen und dieses mit einem groben Wischlappen so lange auf der Oberfläche umhergerieben, bis diese überall und gleichförmig mit einem dünnen Häutchen von Zinn überzogen ist, worauf das überschüssige Zinn zusammengestrichen und ausgegossen wird. Auch auf nassem Wege kann man das Kupfer verzinnen und besonders solche aus ihm gefertigte Gefäße, in welchen man mit der Hand nicht bequem arbeiten kann, wie Theekessel u. dergl. Geräthschaften; wenn dieselben auf ihrer innern Oberfläche vollkommen metallisch sind, so gibt man in dieselbe Salzsäure und eine Quantität geraspeltes Zinn zur Auflösung, wobei das Kupfer so negativ-elektrisch wird, daß es einen Theil des aufgelösten Zinnes anzieht und auf seiner ganzen Oberfläche verzinnet wird. — Außerdem sind mehrere Legierungen des Kupfers von allgemeinem Interesse. So stellt eine Legierung von Kupfer und Zink das gelbe und rothe Messing, Raufgold, unächte

Blattgold, das Bronzepulver u. s. w. und eine Legierung von Kupfer und Zinn das Kanonenmetall, Glockenmetall, Spiegelmetall und die Bronze der Alten dar.

Sehr häufig werden in den Haushaltungen Speisen in kupfernen Gefäßen ohne Zinnüberzug bereitet; herrscht eine gehörige Reinlichkeit, d. h. sind die kupfernen Geräthschaften immer vollkommen blank geschuert und haben die Speisen keine sauren Bestandtheile, so mag wenig dagegen einzuwenden sein, wenn nur die Speisen nicht darin der Erkaltung überlassen oder längere Zeit stehen bleiben. Sind hingegen die Gefäße nicht rein metallisch, die Speisen sauer oder enthalten diese Stoffe, die leicht säuren, wie Pflanzensäfte, z. B. Pflaumenmuß u. dergl., so wird eine Quantität Kupfer gelöst und die Speisen zeigen giftige Wirkungen. Diese sind gewöhnlich durch die Bildung von essigsaurem Kupfer bedingt und geben sich an dem Vergifteten kund durch blaue Ringel um die Augen, die gelbsüchtige Färbung des Gesichts, bis zur vollständigen Gelbsucht, durch den eigenthümlichen bitteren und schrumpfenden Geschmack nach Grünspan und das ähnliche Aufstoßen, ferner durch drückenden Schmerz in der Schilddrüse, häufiges Speien, heftigen Durst, starken Brechreiz, heftiges, lang anhaltendes Erbrechen mit Entleerung von grünlich-gefärbter Masse (bei Vergiftung mit Grünspan in Substanz finden sich oft darin noch kleine Theilchen desselben), schneidende, reißende Schmerzen im Magen und Darmkanale mit häufigem, oft zwängendem, grünlichem, oft mit Blut vermischem Stuhlgang und durch die Schmerzhaftigkeit des aufgetriebenen Unterleibs bei dessen Berührung. Zugleich äußern sich heftiger Kopfschmerz, Eingenommenheit der Sinneswerkzeuge und sensorischen Organe, Wadenkrämpfe, krampfartige Schmerzen in den Oberschenkeln, convulsive Bewegungen, Unempfindlichkeit, Gliederzittern, außerordentliche hinfällige Schwäche mit Muskelsteifheit, Gliedmaßenlähmung, äußerst mühsame Respiration und äußerst kleiner, sehr frequenter und aussehender Puls, bis endlich der Tod erfolgt. Als Gegenmittel sucht man zuerst das Erbrechen durch lauwarms, gebuttertes Wasser zu unterstützen und zu fördern und gibt hierauf große Mengen von Eiweiß mit Wasser, ungefähr 12 Eier mit 12 Maasß Kalzwasser zusammenschlagen und davon alle 2 — 3 Minuten ein Glas; in Ermangelung von Eiern gibt man reichliche Quantitäten von Milch und Honig- oder Zuckerwasser. Von einigen Aerzten sind Schwefelpräparate, von Duval Zucker, von Orfila eisenblausaures Kali und von Braconnot pektisch-saure Salze als Gegenmittel vorgeschlagen worden. Bei ausgebildeter Magen- und Darmentzündung werden antiphlogistische Mittel gegeben.

### Z i n c u m.

Stannum indicum; Zink, Spianter. Pharm. uti supra.

Vorkommen und Geschichte. Das Zink hat man bis jetzt noch nicht gediegen vorgefunden, sondern mit Schwefel verbunden als Zinkblende, mit Sauerstoff und Kohlenäure oder Kieselsäure verbunden als Salmey, ein Erz, welches die Griechen schon zur Darstellung des Messings benutzten und es, zu Ehren des Cadmus, Cadmia nannten, und oxydirt und mit Schwefelsäure verbunden als Zinkvitriol. Es ist schon seit vielen Jahrhunderten von den Chinesen dargestellt und in den Handel

gebracht worden und wurde im 16ten Jahrhundert von Paracelsus als ein eigenthümliches Metall erkannt.

**Gewinnung.** Das Zink wird im Großen aus dem Galmei oder der gerösteten Zinkblende gewonnen; die gepochten Erze werden mit  $\frac{1}{8}$  Kohlenpulver vermengt entweder in Retorten oder in großen konischen Tiegelu erhitzt; letztere haben unten eine Oeffnung, in welche eine eiserne Röhre gesteckt wird, die man in Wasser leitet, und werden nach der Fällung oben verschlossen. Sind die Gefäße bis zum Weißglühen erhitzt, so werden die Zinkerze durch die Kohle reducirt und zugleich das Zink bei dieser Temperatur in Dampfform verwandelt und in die kälteren Theile des Apparates getrieben, wo es sich verdichtet und abtröpfelt; zuerst geht Cadmium (s. folg. Art.) über, welches besonders aufgefangen wird. In Goslar erhält man das Zink als Nebenprodukt bei dem Ausmelzen zinkhaltiger Blei- und Kupfererze, wo sich das Zink oberhalb des Schmelzraumes auf einer schief gestellten Platte, dem sog. Zinkstuhl, sammelt und durch eine Oeffnung abgelassen wird. — Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Zink enthält gewöhnlich noch Beimengungen von Kohle, Schwefel, Eisen, Kupfer, Blei und Arsen, von denen es, wenn es zu pharmaceutisch-chemischen Zwecken bestimmt ist, entweder durch nochmalige Destillation in unter einem Winkel von  $45^\circ$  aufgestellten Retorten oder dadurch gereinigt wird, daß man es in einem Tiegel zum Schmelzen bringt und so lange Schwefelstücke und Talg unter fleißigem Rühren mit einem hölzernen Stab darauf abbrennt, als sich noch Schlacken bilden, die man entfernt. Das Zink verbindet sich nämlich nicht mit Schwefel, wie die andern oben angeführten beigemengten Metalle; der Schwefel nimmt diese aus dem schmelzenden Zink auf zu Schwefelverbindungen, die sich auf der Oberfläche sammeln; der Talg dient dazu, die sich bildenden Dryde immer wieder zu reduciren. — Das im Handel vorkommende ostindische Zink, *Zincum orientale*, ist das reinste und auch in Schlesien wird zum Theil ein sehr reines Zink dargestellt.

**Eigenschaften.** Das Zink hat eine glänzende, bläulich-grauweiße Farbe, kann in vierseitigen Säulen und Nadeln krystallisiren, hat ein strahlig-blättriges Gefüge und auf dem Bruch einen ansgezeichneten Metallglanz, ist mittelmäßig hart, klingend, zerspringt in der Kälte unter dem Hammer, läßt sich aber durch behutsamen Druck zu dünnen Blechen und Draht ausdehnen und zeigt seine größte Dehnbarkeit bei  $+100$  bis  $150^\circ$  C.; bei einer höheren Temperatur wird es wieder spröde, so daß es sich in einem bis zu diesem Grad erhitzten eisernen Mörser pulvern läßt; bei  $+360^\circ$  C. schmilzt das Zink und in schwacher Weißglühhitze findet Verflüchtigung statt; in seinem schmelzenden Zustand hat es ein spec. Gew. von 6,862 und im geschmiedeten 7,2. Das Zink leitet die Electricität und stellt in Berührung mit edlen Metallen oder Kupfer die wirksamsten elektrischen Ketten dar. Nur unreines Zink wird an warmer Luft mit einer grauen Substanz überzogen und verbrennt an der Luft erhitzt mit glänzend weißer Flamme und unter Bildung eines weißen lockeren Dryds.

**Prüfung.** Das Zink wird auf die oben angegebenen Beimengungen auf folgende Weise untersucht. Man löst etwas davon in Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. auf, wobei man freiwillige Erwärmung durch Abkühlung des Gefäßes mit Wasser vermeidet; ist Kohlenstoff vorhanden, so bleibt dieses ungelöst; hat die Auflösung ein weißes, milchiges Ansehen

und scheidet sich beim Erhitzen ein weißer Niederschlag ab, so ist Zinn vorhanden. Die von diesem befreite Flüssigkeit wird dann mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, wobei nur ein weißer Niederschlag von Schwefelzinn entstehen darf; ist hingegen der Niederschlag gelb und braun, so enthält die Flüssigkeit im ersten Fall Cadmium oder Arsen, im letztern Blei oder Kupfer. Um diese zu unterscheiden, wird ein anderer Theil der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und in mehrere Gläser vertheilt geprüft durch schwefelsaures Natron auf Blei, welches einen weißen Niederschlag gibt, mit salpetersaurem Silberoryd auf arsenige Säure und Arsensäure, welche erstere bläsiggelb, letztere braun gefärbt wird, mit einem blanken Eisenstäbchen auf Kupferoryd, welches sich an jenem metallisch niederschlägt, nach Fällung des Bleis und Kupfers mit einem blanken Zinkstäbchen auf Cadmiumoryd, welches in grauweißen, metallischen Blättchen niedergeschlagen wird, und mit Blutlaugensalz auf Eisenoryd, welches davon blau niedergeschlagen wird. Enthält das Zink Schwefel oder ein Schwefelmetall, so entläßt dasselbe beim Uebergießen mit Salzsäure ein Wasserstoffgas, welches durch den Geruch und seine Reaction auf Bleilösung anzeigt, daß es zugleich Schwefelwasserstoff enthält. Für gerichtlich-chemische Untersuchungen ist es von der größten Wichtigkeit, ein arsenfreies Zink zu haben. Die Verunreinigung mit diesem Metall wird am sichersten dadurch bewiesen, daß man in einem pneumatischen Apparat, welcher mit einer 12 Zoll langen und mit Kalihydrat angefüllten Röhre und diese mit einer ungefähr 2 Linien weiten andern Röhre luftdicht in Verbindung steht, Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, die man jedoch als frei von Arsen kennen muß, übergießt und das sich entwickelnde Wasserstoffgas an einem Theil der engern Röhre erhitzt; war Arsen vorhanden, so wird dieses vom Wasserstoffgas im Moment seines Freiwerdens ebenfalls zu einer luftförmigen Verbindung aufgenommen, aber durch Erhitzung zersetzt und das metallische Arsen mit spiegelglänzender Oberfläche an der inneren Wand der Röhre abgesetzt. Ein arsenhaltiges Wasserstoffgas brennt auch mit weißer Flamme und wird die Flamme auf eine glatte Porcellanplatte geführt, so bilden sich auf dieser runde metallischglänzende Stellen von Arsen.

Anwendung. Das Zink wird für sich nur im höchst polirten Zustand zu Augenspiegeln medicinisch benutzt, dient aber zur Darstellung einiger sehr wichtigen Heilmittel. Man benutzt es in den pharmaceutischen und chemischen Laboratorien, in den elektrischen und Platinfeuerzeugen zur Entwicklung des Wasserstoffgases und im ausgewalzten Zustand zum Dachdecken, für Dachrinnen und zu verschiedenen Gefäßen, in denen aber weder saure noch alkalische oder sauer werdende Flüssigkeit aufbewahrt werden dürfen, da das Zink unter Mitwirkung von Wasser und Säuren oder Alkalien meist in Wasser lösliche Verbindungen bildet, die brechenerregende Eigenschaften haben. Von ganz besonderem Interesse ist das Zink zur Construction galvanischer Säulen und noch deshalb von großem Nutzen, daß es andere Metalle, wie Kupfer, Eisen u. s. w. gegen die Einwirkung salziger und saurer Substanzen schützt, weshalb es auch als Schutzmittel der in Seewasser fahrenden kupferbeschlagenen Schiffe oder eisernen Dampfboote benutzt wird. Seine Legierungen s. bei Kupfer.

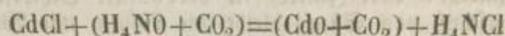
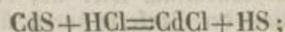
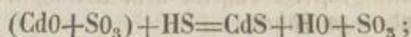
## C a d m i u m.

Klaprothium, Melinum; Cadmium, Radium. Pharm. univ.  
 Vorkommen und Geschichte. Das Radium ist bis jetzt nur in mehreren Zinkerzen aufgefunden worden und wurde in Folge einer gerichtlichen Untersuchung entdeckt, indem im Jahr 1818 Koloss in einem aus der Schönebecker Fabrik bezogenen Zinkoryd, aus dessen Lösungen in Säuren einen gelben Niederschlag erhielt, den er für Schwefelarsen erklärte; Hermann, der Besitzer jener Fabrik, wurde durch seine weiteren Untersuchungen des fraglichen Niederschlages zu der Ueberzeugung gebracht, daß derselbe ein eigenhümliches Metall enthalte und theilte seine Entdeckung Stromeyer mit, der die Entdeckung des neuen Metalles bestätigte, aber auch zugleich erklärte, schon im Jahr 1817 bei Untersuchung mehrerer Zinkoryde und verschiedener Zinkerze dasselbe neue Metall, welches er nun weiter untersuchte, gefunden zu haben.

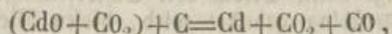
Darstellung. Das Radium wird auf die Weise dargestellt, daß man das bei der Reduction der Zinkerze zuerst übergehende Metall, cadmiumhaltiges Zinkoryd oder Zinkerz in verdünnter Schwefelsäure auflöst, so daß ein Ueberschuß von Säure bleibt, die Lösung mit Wasser verdünnt, durch dieselbe so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, als noch ein gelber Niederschlag gebildet wird, diesen Niederschlag nach dem Auswaschen in concentrirter Salzsäure löst, die überschüssige Säure durch Verdunsten entfernt, den Rückstand in Wasser löst, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak in Ueberschuß fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und mit  $\frac{1}{20}$  Kienruß innigst vermenget in einer Retorte von Glas oder Porcellan bis zum Rothglühen erhitzt, wobei sich das reducirte Radium in Dampf verwandelt und dieser entweder in eine mit Kohlensäure angefüllte Vorlage oder unter Wasser geleitet wird, wo er sich verdichtet. — Nach Wollaston wird die cadmiumhaltige Zinkverbindung in Salzsäure gelöst, die fremden Metalle aus der neutralen Lösung durch Eisen abgeschieden und dann die von diesem befreite Flüssigkeit in einer Platinschale mit metallischem Zink in Berührung gesetzt, wo sich dann das Radium an dem Platin metallisch niederschlägt. — Im Großen wird jetzt das Radium auf die Weise gewonnen, daß man den bei der Reduction cadmiumhaltiger Zinkerze zuerst übergehenden Dampf so lange für sich auffammelt, als derselbe bei der Berührung mit Luft noch braun brennt, während der nachfolgende Zinkdampf weiß brennt. Durch nochmalige Umdestillation des fast bloß aus Radium bestehenden Metalles mit kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie Papier u. s. w., wird es am leichtesten von beigemischten fremden Metallen gereinigt.

Erklärung. Wenn eine Auflösung von Radium andere Metalle, wie Zink, Kupfer und Eisen, aber zu gleicher Zeit freie Säure enthält und mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht wird, so wird das Radiumoryd auf Kosten des Schwefelwasserstoffes zerlegt und Schwefelradmium und Wasser gebildet; ein gleiches geschieht auch mit dem Kupferoryd und zum Theil mit Zink, wenn kein großer Säureüberschuß vorhanden ist, während Eisen in der Lösung bleibt. Die entstandenen Schwefelmetalle werden aber durch Behandlung mit Salzsäure in Chlormetalle verwandelt und Schwefelwasserstoff entwickelt; die gebildeten Chlormetalle werden aber bei der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak in kohlensaure Dryde

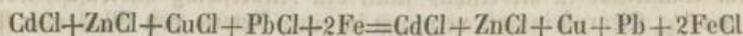
verwandelt, von denen sich die des Zinkes und Kupfers in dem überschüssig zugesetzten Ammoniaksalz lösen, während das kohlen saure Cadmiumoxyd darin unlöslich ist; dieses wird im trocknen und erhitzten Zustand durch die Einwirkung der Kohle zersezt und das freier werdende Cadmium in Dampf verwandelt, welcher, da er bei der Berührung mit Luft verbrennt, in Wasser oder Kohlen säure geleitet werden muß. — Der zweite Proceß ist ganz elektrischer Natur; das metallische Eisen schlägt das vorhandene Kupfer und Blei metallisch nieder, während sich statt ihrer das aus den Chloriden jener Metalle freier werdende Chlor mit Eisen verbindet; in dem zweiten Theil des Processes ist der Erfolg gleich, indem sich das Chlor des Chlorcadmiums mit dem elektro-positiven Zink verbindet und das Cadmium an dem elektro-negativen Platin niederschlägt. Die Proceße bei der Befolgung der ersten Bereitungsmethode lassen sich durch die Formeln



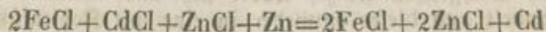
und



und bei der Befolgung der zweiten Methode durch



und



ausdrücken.

**Eigenschaften.** Das Cadmium hat eine dem Zinn und Zink ähnliche Farbe, ist stark glänzend, läßt sich gut poliren, krystallisirt in regelmäßigen Oктаëdern, hat einen faserigen Bruch, ist weich, jedoch härter als Zinn, läßt sich unter Knistern biegen und leicht mit dem Messer schneiden, ist ziemlich dehnbar, färbt wie Blei ab, hat im geschmolzenen Zustand ein spec. Gew. von 8,604 und im geschmiedeten von 8,694, schmilzt noch lange vor dem Glühen und verwandelt sich etwas über den Siedpunkt des Quecksilbers in Dampf, welcher sich an der atmosphärischen Luft entzündet.

**Prüfung.** Das Cadmium kann Zink, Blei oder Kupfer enthalten, die man daran erkennt, daß die salpetersaure und vollkommen neutralisirte Auflösung mit neutralem chromsauren Kali einen Niederschlag gibt, was reine Cadmiumlösung nicht thut. Ein einfaches Verfahren, die Gegenwart von Zink zu erkennen, besteht darin, daß das Cadmium beim Kneipen mit einer Zange sich völlig bis auf einen schwachen Rand durchschneiden lassen muß; bricht es früher ab und bildet es eine unebene Fläche, so ist Zink vorhanden.

**Anwendung.** Das reine Cadmium hat bis jezt noch keine Anwendung gefunden; seine Verbindung mit Schwefel ist als Malerfarbe vorgeschlagen worden und einige seiner Salze werden als Augenmittel benutzt.

## Stannum.

Jupiter; Zinn. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Zinn findet sich nirgends gediegen, aber verbunden mit Sauerstoff im Zinnstein und mit Schwefel und Kupfer im Zinnkies. Es ist seit den ältesten Zeiten bekannt, denn schon Moses erwähnt desselben in seinem vierten Buch, 31. Cap. 22. V. und bekannt ist, daß es die Phönicier aus Spanien und England als Handelsartikel holten.

Gewinnung. Man gewinnt das Zinn im Großen gewöhnlich aus dem Zinnstein, da die übrigen Zinnerze weit seltner vorkommen. Der Zinnstein wird zuerst durch Pochen und Schlemmen von der anhängenden Bergart gereinigt, hierauf zur Entfernung der flüchtigen Beimengungen geröstet, wobei Schwefel, Arsen und ein Theil Antimon entweicht, und dann in Berührung mit Kohle und zum Theil mit Zusatz eines kalkhaltigen Flussmittels entweder in Schachtöfen oder in Flammöfen reducirt. Das erhaltene Metall ist jedoch noch mehr oder weniger mit anderen Stoffen verunreinigt und wird zur Entfernung derselben, gewöhnlich unter Zusatz reichhaltiger Schlaken, in gelinder Hitze geseigert, wobei zuerst das reinste Zinn abfließt und eine strengflüssigere Legierung von Zinn mit Kupfer, Eisen, Arsen und Antimon zurückbleibt, welche durch Niederschmelzen bei höherer Temperatur ein weit unreineres Zinn, das sog. Blockzinn gibt, und durch Schmelzen bei unvollkommenem Zutritt der Luft, wobei sich vorzugsweise die fremden Metalle, jedoch aber auch gewisse Mengen Zinn oxydiren, reiner erhalten wird. — Zur Darstellung eines chemisch reinen Metalls wird das künstliche Zinn mit einem Ueberschuß von Salpetersäure in der Hitze behandelt, wobei sich das Zinn und die übrigen Metalle auf Kosten der Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas oxydiren, das gebildete Zinnoryd als ein weißes Pulver ausscheidet, die übrigen Metalle aber im oxydirten Zustande entweder für sich oder in Verbindung mit der Salpetersäure in der Auflösung bleiben; das Zinnoryd wird nach dem Absetzen von der übersehenden Flüssigkeit befreit, gut ausgewaschen, getrocknet und mit Kohle oder Weinstein in einem gut bedeckten Tiegel geglüht, wodurch der Dryd reducirt und das Zinn am Boden des Tiegels als ein reines Korn erhalten wird. — Das reinste Zinn kommt aus England und Malacca.

Eigenschaften. Das reine Zinn hat eine silberweiße Farbe und starken Glanz, krystallisirt beim langsamen Erkalten und Abgießen des noch flüssigen Theils in geschobenen sechsseitigen Säulen und ist so weich und geschmeidig, daß es sich mit dem Messer schneiden und zu Blättern von  $\frac{1}{1000}$  Zoll Dicke und darunter, bekannt unter dem Namen Stanniol, Zinnfolie (von Stanni solium), ausdehnen läßt; es knistert beim Biegen, was man das Zinngeschrei nennt, läßt sich nicht zu Drath ziehen, hat ein spec. Gew. von 7,291 bis 7,299, das im Handel vorkommende 7,56 bis 7,60, schmilzt schon bei + 230°C., wird kurz zuvor so spröde, daß es sich pulvern läßt und verflüchtigt sich langsam bei starker Weißglühhitze; an der Luft verändert sich das Zinn nicht, wird es aber bis zum Schmelzen erhitzt, so zieht es Sauerstoff an und verwandelt sich in eine grauweiße, pulverige Substanz, welche Zinnasche, Cinis Stanni, genannt wird, und

in sehr hoher Temperatur entzündet es sich und verbrennt zu weißem Zinnoryd.

**Prüfung.** Am einfachsten prüft man das Zinn dadurch, daß man es in der gelindesten Hitze schmilzt und in eine Form von Stein oder Metall zu einer platten Scheibe ausgießt. Ist diese nach dem Erkalten auf ihrer Oberfläche spiegelglänzend und gleichsam amalgamirt, so ist das Zinn rein; zeigt hingegen die Oberfläche der Scheibe die mindeste Krystallisation und hat sie eine matte weiße Farbe und noch mattere einzelne Flecken, so ist das Zinn mit anderen Metallen verunreinigt, die selten fehlen und die schon dadurch erkannt werden, daß sie beim Lösen des Zinnes in Salzsäure als ein schwarzes Pulver ungelöst bleiben; leitet man das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas in Sublimatauflösung und entsteht hierin ein braungelber Niederschlag, so enthält das Zinn Arsen und bei Bildung eines weißen, lange suspendirt bleibenden Niederschlages ist Antimon vorhanden; wird das über salzsauren Kalk geleitete Wasserstoffgas noch in einer engeren Röhre erhitzt, so wird bei Gegenwart von Arsen oder Antimon an der erhitzten Stelle ein metallischer Ring abgeschieden; um zu unterscheiden, ob dieser Ring aus Arsen oder Antimon oder aus beiden zugleich bestehe, befolgt man das bei dem Artikel „arsenige Säure“ angegebene Verfahren. Beim Lösen des Zinnes in Salzsäure scheiden sich bei Gegenwart von Arsen braune Flecken ab, die nach dem Auswaschen und Trocknen beim Glühen auf Kohle den bekannten knoblauchartigen Geruch des Arsens entwickeln. Um die anderen dem Zinn beigemischten Metalle zu ermitteln, wird dieses im geschabten oder gefeilten Zustand mit Salpetersäure von 1,20 bis 1,25 spec. Gew. behandelt und nach der vollkommenen Drydation die ganze Masse auf ein mit Wasser besenchtetes Filter gegeben. In der filtrirten Flüssigkeit befinden sich die fremden Metalle gelöst; um sie zu erkennen, wird ein Theil derselben mit 3—4 Theilen Wasser vermischt; entsteht dadurch ein weißer Niederschlag, so ist Wismuth vorhanden; gibt ein anderer Theil der verdünnten aber hellen Flüssigkeit mit schwefelsaurem Natron einen weißen Niederschlag, so ist Blei vorhanden; Kupfer wird dadurch erkannt, daß die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Flüssigkeit eine blaue Färbung hat oder durch Blutlaugensalz einen purpurfarbenen Niederschlag gibt; ist dieser hingegen blau, so ist Eisen vorhanden; die Gegenwart von Zink wird dadurch erkannt, daß durch kohlenfaures Kali ein weißer Niederschlag hervorgebracht wird, der sich beim Erhitzen vorübergehend gelb färbt. Arsen befindet sich in dieser Flüssigkeit ebenfalls im oxydirten Zustande und kann dadurch erkannt werden, daß die mit Kali vollkommen neutralisirte Flüssigkeit beim Zusatz von Kalkwasser einen weißen Niederschlag gibt. Die früher gebräuchliche Methode der Auffindung des Arsens im Zinn besteht darin, dieses mit Salpeter zu verpuffen, die Masse in Salpetersäure zu lösen und die neutrale Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoryd zu versetzen, wo bei Gegenwart von Arsen ein braunrother Niederschlag entsteht, in welchem am besten dadurch die Gegenwart des Arsens nachgewiesen wird, daß man ihn auf einen Kohlenpflitter bringt, eintrocknen läßt und in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, wobei sich der Arsenspiegel darstellt.

**Anwendung.** Das Zinn wird in der Medicin als wurmtreibendes Mittel angewendet und fast allgemein hält man die Wirkung für eine mechanische, indem es durch seine Schwere und wegen der rauhen Form,

in welcher es angewendet wird, wirke. Wir können nicht hierüber entscheiden, sind jedoch geneigt, der Meinung Schweigger's beizustimmen, daß der Zinn nicht als solches die Würmer abtreibe, sondern durch seinen Gehalt an Arsen, das fast immer und selbst in dem reinsten Zinn vorkommt, wirke, indem sich im Magen wegen der darin vorkommenden freien Säure Arsenikwasserstoffgas bilde, zwar nicht in solcher Menge, daß es auf den menschlichen Organismus schädlich wirken könne, aber hinreichend, um die Würmer zu tödten. Es ist daher nothwendig die Wirkungsweise des Zinns zu untersuchen und besonders zu erforschen, ob ein chemisch reines Zinn dieselben Wirkungen habe, wie ein arsenhaltiges und ob das gefeilte oder gepulverte Zinn besser wirke. In allen oben angegebenen Pharmacopöen, mit Ausnahme der österreichischen, wird nämlich gefeiltes und gefiebtes Zinn, *Stannum limatum*, *Limatura Stanni*, *Zinnseile*, als Heilmittel vorgeschrieben, die angeführte Pharmacopöe schreibt aber hierzu ein Zinnpulver, *Stannum pulveratum*, *St. granulatum* hierzu vor, welches auf die Weise bereitet wird, daß man das Zinn in einem eisernen Löffel schmilzt, in eine mit Kreide ausgestrichene hölzerne Granulirbüchse gießt, worin man es so lange heftig schüttelt, bis es wieder erkaltet ist und von den gröberern Theilen durch Sieben und von dem anhängenden Dryd und von der Kreide durch Waschen mit Wasser befreit. Auch durch Reiben des beinahe bis zum Schmelzen erhitzten Zinnes in einem bis zu derselben Temperatur erwärmten eisernen Mörser kann man Zinnpulver darstellen; nach der Pharm. belgica vom J. 1823 wird getrocknetes und feingepulvertes Kochsalz in einem erwärmten Mörser nach und nach mit geschmolzenem Zinn schnell zusammengerieben und das pulverige Gemenge nachher in Wasser geworfen, wo sich das Salz löst und das Zinn als Pulver, welches getrocknet wird, zurückbleibt. — Das Zinnpulver wird hauptsächlich gegen den Bandwurm in Latwergen oder Bissen gegeben: äußerlich wird es auch zum Einstreuen als Augenpulver und die Zinnfolle zur Ausfüllung cariöser Zähne benutzt. — Außerdem ist die Verwendung des Zinnes zu Hausgeräthen, Kochgefäßen, Kesseln, Destillirhelmen u. s. w. theils für sich, theils als Ueberzug bekannt; mit Zink verschmolzen und in höchst dünne Blättchen ausgeschlagen, stellt es das unächte Blattsilber dar; Zinn mit kleinen Mengen Antimon, Kupfer und Wismuth bildet das sogenannte *Compositionsmetall* und bloß mit Blei zusammengeschmolzen bildet es diejenige Legierung, welche von den Zinngeßern häufig zur Darstellung von Geräthschaften benutzt wird; über die Mengenverhältnisse zwischen beiden Metallen bestehen in den meisten Ländern Verordnungen.

### P l u m b u m.

Saturnus; Blei. Pharm. Hass., saxon., austriac. et univ.  
 Vorkommen und Geschichte. Das Blei findet sich sehr häufig in der Natur, selten jedoch gediegen oder als Dryd und dann immer mit Kohlenensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Chromsäure und Molybdänsäure oder als Chlorblei, sehr häufig aber mit Schwefel verbunden im Bleiglanz. Es wird, wie das Zinn, schon von Moses erwähnt.  
 Gewinnung. Das Blei wird im Großen aus dem Bleiglanz, dem kohlen-säuren Bleioryd oder aus der beim Austreiben von silberhaltigem Blei gewonnenen Glätte dargestellt. Aus dem Bleiglanz wird es auf

zweierlei Art gewonnen, nämlich entweder dieser geröstet und dann mit einem Zusatz von Kohle und Kalk eingeschmolzen, wobei das Blei abfließt und der Rückstand (Bleistein) durch wiederholtes Rösten und Einschmelzen vollkommen ausgebeutet wird; oder indem der Bleiglanz mit Guseisen, Abgängen von metallischem Eisen oder einem Eisenerz geglüht wird; das auf diese Weise gewonnene Blei heißt Werkblei. Aus der Glätte oder dem natürlich vorkommenden Bleioryd wird das Blei durch Schmelzen mit Kohle und Kalk in Flamm- und Schachtföfen gewonnen und dann Frischblei genannt. — Ganz reines Blei erhält man, wenn mehrere Male umkrystallisiertes salpetersaures Bleioryd in einem Tiegel bis zur Verjagung der Salpetersäure erhitzt und das rückständige Dryd mit Kohle und etwas Kochsalz ausgeschmolzen wird.

**Erklärung.** Wird Bleiglanz geröstet, so wird der Schwefel und ein Theil des Bleis oxydirt und in schwefelsaures Bleioryd verwandelt, während ein anderer Theil Blei metallisch sich darstellt; wird dieses Gemische mit Kohle und Kalk erhitzt, so tritt zuerst die Schwefelsäure an den Kalk und dann wirkt die Kohle sowohl auf das Bleioryd, als auch auf den schwefelsauren Kalk reducirend, indem Blei abgescieden und Schwefelcalcium gebildet wird. Wird hingegen der Bleiglanz mit Eisen erhitzt, so tritt der Schwefel an dieses und das Blei wird frei. Die Reduction des Bleis aus Glätte oder des durch Erhitzen des kohlenfauren oder salpetersauren Bleiorydes erhaltenen Bleiorydes durch Kohle beruht auf deren durch die Hitze hervorgerufenen Affinität zum Sauerstoff.

**Eigenschaften.** Das Blei hat eine eigenthümliche, bläulich graue Farbe und auf der Schnittfläche starken Metallglanz, krystallisirt beim langsamen Erkalten in vierseitigen Pyramiden, ist, wenn es nicht rasch abgekühlt worden ist, so weich, daß es sich wie nasses Leder biegen läßt, knirscht nicht dabei, ist ziemlich dehnbar, läßt sich mit dem Messer schneiden und in dünne Platten austreiben, aber nicht in feinen Drath ziehen, färbt, auf Papier gestrichen, stark ab, hat ein spec. Gew. von 11,35 bis 11,44, schmilzt bei ungefähr  $+ 324^{\circ}\text{C}$ ., kommt nur beim Weißglühen ins Kochen und verflüchtigt sich dabei. An der Luft überzieht sich das Blei bald mit einer grauen Asche und wird es unter dem Luftzutritt geschmolzen, so verwandelt es sich nach und nach in ein graues Pulver, Bleiasche (Cinis Plumbi) genannt.

**Prüfung.** Das im Handel vorkommende Blei enthält nicht selten Beimengungen von Silber, Eisen, Kupfer und mitunter auch Zinn oder Antimon; die beiden letzteren erkennt man schon daran, daß sich das Blei nicht vollständig in Salpetersäure auflöst, sondern weißes Zinnoryd oder Antimonoryd hinterläßt; wird die salpetersaure Auflösung durch schwefelsaures Natron von allem Blei befreit und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Blutlaugensalz geprüft, so gibt eine braunrothe Fällung oder Färbung Kupfer und eine blaue Eisen zu erkennen; wird die von Blei vollkommen befreite Flüssigkeit auch durch salzsaures Natron gefällt, so ist Silber vorhanden.

**Anwendung.** Das Blei hat im metallischen Zustand keine medicinische Anwendung; es dient zum Dachdecken, zu Wasserbehältern und Wasserleitungsröhren, zu Kugeln, Schrot u. s. w. und als Zusatz zu zinnernen Geräthschaften; ferner im dünngewalzten Zustand zum Einschlagen

des Tabaks und zu Fenstereinfassungen und in den Hütten zur Ausscheidung des Silbers.

Da die meisten Verbindungen des Bleis giftig wirken und dieses selbst in seinem metallischen Zustande von verschiedenen Stoffen angegriffen wird, so können sowohl absichtliche als auch zufällige Vergiftungen durch die Speisen oder Getränken beigemischten Bleiverbindungen verursacht werden. Die in Bleivergiftungen auftretenden Symptome sind: bleiches erdfahles, ins Gelbliche spielendes Gesicht, leidende und angstverkündende Physiognomie, verengte Pupillen, große Trockenheit im Munde und Schlunde, nicht zu löschender Durst, heftiger Magendruck und Magenschwäche, Würgen zum Erbrechen und mehr oder minder anhaltendes Erbrechen galliger, grünlich gefärbter Stoffe, reißende, kneifende und krampfhaft zusammenziehende Schmerzen in der Nabelgegend, nach kürzeren oder längeren freien Zwischenräumen mit erneueter Heftigkeit wieder eintretend, durch Druck meist sich mildernd und auf Rücken, Brust und die unteren Gliedmaßen sich verbreitend, Einwärtsziehen der Bauchdecken bis zur Wirbelsäule, wobei der Unterleib sich hart und höckerig anfühlt, äußerst hartnäckige Stuhlverstopfung und Abgang verhärteter, kugelförmiger, schwärzlicher, dem Schaaf- oder Ziegenkotthe ähnlicher Excremente, äußerste Abspannung, Convulsionen, kleine, krampfhaft, intermittirende Pulse, Schwindel, Verwirrung der Sinne, Blind- und Taubheit, Lähmung der Muskeln, vorzüglich der Extremitäten, Betäubung, Schlassucht, Delirien und unter den Zufällen der gänzlichen Nervenlähmung und des nervösen Schlagflusses der Tod. — Als Gegenmittel werden, wenn die Vergiftung frühzeitig erkannt worden ist, als Brechmittel schwefelsaures Zinkoryd und nach gehörigen Entleerungen schwefelsaure Salze der Alkalien oder schwefelsaure Magnesia in der warmen wässerigen Lösung und gleichzeitig als Klystiere gegeben; sowohl das Brechmittel, als auch die Abführungsmittel haben neben ihrer medicinischen Wirkung eine chemische, indem sie die löslichen Bleisalze in unlösliches schwefelsaures Bleioryd verwandeln. Die Abführungsmittel werden auch in Verbindung mit Ricinusöl und bei sehr empfindlichen Kranken in Verbindung mit kleinern Gaben von Opium gegeben. Sind alle diese Mittel nicht zur Hand, so läßt man viel Eiweiß mit Wasser, Milch, Seifenwasser und schleimige Abkochungen trinken. Später gibt man zur Milderung der heftigen Kolikschmerzen innerlich und äußerlich ölige Mittel, und herrschen die krampfhaften Zufälle vor, so wird Opium mit Calomel oder Camphor, Belladonnaextract und Kirschlorbeerwasser gegeben; bei vorherrschenden, aus dem Magendamm entstehenden Leiden und namentlich bei zu Entzündungskrankheiten geneigten Individuen werden antiphlogistische Mittel und in allen anderen Fällen Einreibungen mit narcotischen und aromatischen Substanzen, erweichende Umschläge und laue Bäder, bei Zeichen von Gehirnreizung Sinapismen auf die Waden, Blasenpflaster in den Nacken und ableitende Fußbäder, gegen die Bleilähmung die natürlichen Schwefelbäder, Frictionen des gelähmten Theiles mit alkoholischen, camphorhaltigen, ätherisch-ölgigen Substanzen, Ammoniakflüchtigkeit, Cantharidentinktur, rothmachende Mittel, Moxen und das elektrische Fluidum, und zur Regulirung der oft lange anhaltenden Störung in der Darmabscheidung Ricinusöl angewendet.

## A r s e n i c u m.

Arsenicum nativum, Cobaltum crystallisatum, Cadmia nativa; Arsen, Arsenik, Arsenikmetall, krystallisirtes Kobalt, Scherbenkobalt, Fliegenstein, Fliegengift. Pharm. Würtemb., hadens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Arsen findet sich gediegen und mit einigen anderen Metallen verbunden im Scherbenkobalt, oxydirt als arsenige Säure und Arsensäure mit alkalischen Erden und Metalloryden verbunden und geschwefelt im Realgar und Kauschgelb. Seine Verbindung mit Schwefel war schon Aristoteles bekannt und Alb. v. Bollstädt scheint schon im 13ten Jahrhundert ein Verfahren gekannt zu haben, metallisches Arsen darzustellen, doch wurde dasselbe erst genauer 1694 von Schröder und 1733 von Brandt ermittelt.

Gewinnung. Im Großen wird das Arsen durch Glühen des Arsenkieses in röhrenförmigen Retorten dargestellt; dieses Erz besteht nämlich aus Schwefel, Arsen und Eisen, das Arsen verflüchtigt sich und Schwefel-eisen hinterbleibt. Am leichtesten kann man es sich durch Erhitzung des Scherbenkobalts in gläsernen Retorten darstellen, indem sich dabei das reine Arsen verflüchtigt und im Rückstand arsenhaltiges Eisen mit anderen Metallen bleibt; oder weißer Arsen (arsenige Säure) wird mit Kohle oder schwarzem Flux vermengt in einer gläsernen Retorte erhitzt, wobei die Kohle auf die arsenige Säure reducirend wirkt und metallisches Arsen austritt. Ist die Sublimation beendigt, so wird nach dem Erkalten die Retorte zer schlagen und der sublimirte Theil des Inhaltes als reines Arsen in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Eigenschaften. Das Arsen ist im frischbereiteten Zustand stark glänzend, stahlgrau, von blättrigem Gefüge, sehr spröde und leicht pulverisierbar und krystallisirt in quadratischen Oктаedern und Säulen, Tetraedern u. s. w. Sein spec. Gew. wird von Berzelius zu 5,70, nach Guibourt zu 5,95 und nach Bergmann zu 8,31 angegeben. Das Arsen ist sehr flüchtig, so daß es schon bei  $+ 180^{\circ}\text{C}$ . verdampft ohne zu schmelzen, soll jedoch bei starkem Druck schmelzen und dann in Formen ausgegossen werden können. In der Luft oxydirt sich das Arsen sehr schnell, mitunter nur oberflächlich, mitunter aber auch durch und durch, und zerfällt zu einem schwarzen Pulver, welches von Einigen als ein Suboryd des Arsens, von Anderen als ein Gemenge von metallischem Arsen und arseniger Säure angesehen wird; beim Zerreiben des frisch bereiteten Arsens erhitzt sich dasselbe besonders in feuchter Luft mitunter so sehr, daß es sich entzündet.

Prüfung. Das metallische Arsen läßt sich leicht dadurch auf seine Reinheit prüfen, daß man es in einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, wobei es sich vollkommen verflüchtigen muß.

Anwendung. Das Arsen wird für sich nicht medicinisch angewendet; in den Haushaltungen bedient man sich desselben, mit Wasser übergossen, zum Töden der Fliegen und in der Technik ist eine Legierung von Kupfer und Arsen als Arsenkupfer oder Weißkupfer bekannt; mitunter ist es auch ein Bestandtheil des Argentans, welches dann wie das Weißkupfer gänzlich zu verwerfen ist. Da sich das Arsen, selbst in seiner Legierung mit anderen Metallen, leicht oxydirt und dann zu den stärksten

Giften gehört, so ist über seine Ermittlung, Unterscheidung von anderen Stoffen, den Symptomen seiner Vergiftung u. s. w. unter dem Artikel „arsenige Säure“ nachzusehen.

### S t i b i u m.

Antimonium, Regulus Antimonii; Spießglanz, Spießglanzkönig, Spießglas, Antimon. Pharm. Würt., hass., boruss., slesv. hols., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Antimon findet sich ziemlich häufig, jedoch selten gediegen, sondern oxydirt als Spießglanzocker und Weißspießglanzerz und am häufigsten geschwefelt als Roth- und Grauspießglanzerz. Das letztere Erz war schon lange bekannt, als Basil. Valentinus zu Ende des 15ten Jahrhunderts das Antimon metallisch darstellte.

Darstellung. Man gewinnt das Antimon durch Zersetzung des gewöhnlichen Schwefelantimons oder der Spießglanzasche nach verschiedenen Methoden.

1) Man gibt ein inniges Gemenge von 4 Theilen Schwefelantimon, 3 Theilen rohem Weinstein und  $1\frac{1}{2}$  Theilen Salpeter, welche sämmtlich pulverisirt worden sind, in kleinen Portionen und nach und nach in einen glühenden Tiegel, wobei jedesmal eine Verpuffung Statt findet, und läßt die Masse dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde oder so lange im Feuer, bis sie vollkommen geschmolzen ist, worauf man sie entweder in einen mit Kreide ausgestrichenen Sieppuckel ausgießt oder in dem Tiegel selbst erkalten läßt; man findet dann beim Zerschlagen des Tiegels unter einem starren Salzkumpen das metallische Antimon. Die Pharm. Würt. schreibt vor 24 Theile Schwefelantimon, 6 Theile Weinstein und 16 Theile Salpeter und nennt das reducirte Antimon Regulus Antimonii simplex.

2) Man glüht ein Gemische von 16 Theilen Schwefelantimon und 8 Theilen Eisenspänen in einem bedeckten Tiegel bis zum Weißglühen und setzt zu dem Gemenge, wenn es im Fluß ist, nach und nach 4 Theile (nach der Pharm. Würt. 3 Theile, nach der Pharm. Hass. aber  $5\frac{1}{2}$  Theile) trocknen und pulverisirten Salpeter, läßt die Masse erkalten und befreit nach dem Zerschlagen des Tiegels das am Boden sich befindliche metallische Antimon, welches Regulus Antimonii martialis genannt wird, von der Schlacke. Die jetzt gewöhnliche Methode zur Darstellung des Regulus Antimonii martialis besteht darin, daß man 100 Theile bleisfreies Schwefelantimon, 42 Theile Eisenfeile, 10 Theile wasserfreies schwefelsaures Natron (oder auch eben so viel kohlen-saures Natron) und  $2\frac{1}{2}$  Theile Kohle feingepulvert innigt mit einander vermengt und bei starker Rothglühhitze zusammenschmilzt, dann aber die dünn fließende Masse in einen mit Kreide ausgestrichenen Sieppuckel ausgießt, auf welche Weise man 60 bis 64% Metall erhält, während die Ausbeute bei Befolgung der ersten Methode nur 27% und bei Weglassung des Salpeters 45% beträgt. —

3) Nach Berthier soll man 100 Theile Schwefelantimon mit 60 Theilen Hammerschlag, 45 Theilen kohlen-saurem Kali (gereinigter Pottasche) und 10 Theilen Kohlenpulver vermengen und das Gemische in einen Tiegel so lange schmelzen, bis es nicht mehr schäumt, worauf man die feurig fließende Masse in einem mit Kreide ausgestrichenen Sieppuckel

gießt und nach dem Erkalten das Antimon von der Schlacke befreit; diese Darstellungsmethode ist in keine unserer angeführten Pharmacopöen aufgenommen worden, so wie auch die folgende, welche darin besteht, daß man durch Rösten des Schwefelantimons erhaltene Spießglanzasche, mit der Hälfte ihres Gewichtes pulverisirten Weinstein vermischt, in einen Schmelztiegel bringt und das Gemenge bei nach und nach verstärktem Feuer so lange erhitzt, bis es im vollkommenen Fluß ist,  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde darin erhält, dann in einen Siebpuckel ausgießt und das Metall mit Wasser behandelt.

Nach keiner der angegebenen Methoden wird ein reines Antimon erhalten, sondern dasselbe enthält immer noch Arsen, Eisen, Schwefel, Kupfer, Blei oder auch Kalium und die oben angeführten Pharmacopöen, mit Ausnahme der Pharm. boruss. und slesv. hols., welche das im Handel vorkommende Antimon für den pharmaceutischen Gebrauch vorschreiben, und der Pharm. würt., deren Verfahren angegeben ist, schreiben eine Reinigung des Antimons vor. Die Pharm. hass. läßt den nach der zweiten Methode dargestellten Regulus Antimonii im feingepulverten Zustand nochmals mit  $\frac{1}{8}$  gereinigtem und gepulvertem Salpeter und  $\frac{1}{20}$  Schwefelantimon (ungarisches) zusammenschmelzen und betrachtet den dadurch gewonnenen Regulus als rein. Besser ist jedoch das von Liebig in seiner Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie angeführte und auch von den Pharm. badens. et univ. aufgenommene Verfahren, nach welchem 16 Theile des aus Schwefelantimon mit Eisen, schwefelsaurem Natron und Kohle erhaltenen metallischen Antimons mit 1 Theil Schwefelantimon zusammengesmolzen, während des feurigen Flusses mit 2 Theilen trockenem kohlensauren Natron vermischt und 1 Stunde lang zusammen geschmolzen wird. Nach dem Erkalten wird der Regulus von der Schlacke befreit, pulverisirt und wiederum mit  $1\frac{1}{2}$  Theilen kohlensaurem Natron 1 Stunde lang geschmolzen und diese Operation nochmals mit 1 Theil kohlensaurem Natron wiederholt; das gereinigte Antimon heißt Regulus Antimonii medicinalis. Ist der Regulus sehr reich an Eisen oder Schwefel, so muß die Menge des kohlensauren Natrons vermehrt und bei sehr starkem Eisengehalt sogar verdoppelt werden. Ist hingegen das Antimon bleihaltig, so kann nach dieser Methode kein reines Metall erhalten werden und das Blei muß zuvor auf nassem Wege entfernt werden oder nach Mitscherlich auf die Weise, daß man das Schwefelantimon mit 4% Eisen vermengt zusammenschmilzt, wobei nur ein Theil Antimon und das sämmtliche Blei, so wie auch die anderen leicht desoxydirbaren Metalle reducirt werden und ein reines Schwefelantimon erhalten wird. — Eine andere Methode der Reinigung des Antimons besteht darin, daß man auf die eine oder andere Art dargestelltes Antimon, zu feinem Pulver gestoßen, mit der Hälfte seines Gewichtes Antimonoryd vermengt und das Gemische in einem Tiegel zusammenschmilzt, wobei die fremden Metalle auf Kosten des Sauerstoffs des Antimonorydes oxydirt und in die Schlacke übergeführt werden. Nach Buchner soll man das arsenhaltige Antimon durch wiederholtes Schmelzen mit Salpeter vom Arsen befreien, jedoch hierzu ein Antimon anwenden, welches nach der zweiten Methode bereitet worden ist, indem dieses gleich bei der ersten Schmelzung sämmtlich von Arsen befreit werden kann. — Nach Liebig erhält man auch ein reines Antimon, wenn man das käufliche Schwefelantimon in concentrirter Salzsäure löst, die

Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und mit Wasser fällt; der erhaltene Niederschlag (basisches Antimonchlorür oder Algorothpulver) wird gehörig ausgewaschen, getrocknet und mit Kohle und etwas kohlen-saurem Kali zusammenschmolzen. Nach Duflos soll man 1 Theil höchst feingepulvertes Antimonoryd (s. B. Spießglanzglas, Algorothpulver etc.) und  $\frac{1}{8}$  höchst feinerriebenen Flußspath in einem Plattingefäß (auch ein Porcellangefäß ist anwendbar) mit so viel concentrirter Schwefelsäure an-rühren, daß ein dünner Brei entsteht und das Gefäß an einem gut ziehenden Ort so lange erhitzen, bis alle Flußspathsäure entfernt ist, wobei zugleich das Arsen in Verbindung mit Fluor entweicht; die rückständige Masse wird dann mit Wasser ausgewaschen, von dem beigemischtem Gyps durch Schlemmen befreit und das zurückbleibende überbasische schwefelsaure Anti-monoryd vorerst durch Behandlung mit etwas kohlen-saurem Alkali säurefrei gemacht und dann auf gewöhnliche Weise zu Metall reducirt.

Erklärung. 1) Durch die Einwirkung der Salpetersäure des Sal-peters und der Statt findenden Erhitzung auf die Säure des Weinstein und den Schwefel des Schwefelantimons wird schwarzer Fluß (ein Gemenge von kohlen-saurem Kali und feinzertheilter Kohle), Schwefelsäure und etwas Antimonorydul gebildet; durch die Wärme wirkt die Kohle weiter auf das Antimonorydul und einen Theil Kali reducirend; das Antimon scheidet sich ab und das Kalium verbindet sich mit dem Schwefel zu Schwefelkalium, welches sich mit dem vorhandenen schwefelsauren und kohlen-sauren Kali zu einer Masse vereinigt, die eine nicht unbedeutende Menge unzersehtes Schwefelantimon aufnimmt, unter dem Namen Spießglanzschlacken, Scorinae Reguli Antimonii, bekannt sind und, in wohlverschlossenen Ge-fäßen aufbewahrt, zur Bereitung des Goldschwefels dienen kann. 2) Bei der Einwirkung von Eisen auf Schwefelantimon in der Hitze verbindet sich das Eisen mit dem Schwefel und metallisches Antimon wird abge-schieden; da aber Schwefeleisen und metallisches Antimon ziemlich gleiches spec. Gewicht haben und das Schwefelantimon einer sehr hohen Tem-peratur zur Schmelzung bedarf, wobei sich viel Antimon verflüchtigen würde; so dient der Zusatz von Salpeter dazu, das Schwefeleisen zum Theil zu oxydiren, eine leichtere und schmelzbarere Schlacke zu bilden und die Abscheidung des Antimons zu begünstigen. Noch besser findet dieses statt, wenn man statt des Salpeters ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Kohle zu dem Gemische von Eisen und Schwefelantimon gibt, wo sich in der Hitze Schwefelnatrium bildet, welches mit dem Schwefeleisen eine leicht schmelzbare, sehr flüssige Schlacke gibt. — 3) Wenn Schwefel-antimon, Hammerschlag (Eisenorydorydul), Kohle und kohlen-saures Kali in der Hitze auf einander wirken, so reducirt die Kohle das Eisenorydorydul, das freiwerdende Eisen verbindet sich mit dem Schwefel des Schwefel-antimons und Antimon scheidet sich ab, während das kohlen-saure Kali zur Erleichterung des Flusses dient. — Bei der Einwirkung des verkohlten Weinstein auf das Dryd der Spießglanzasche, welche schwefelantimon-haltiges Antimonoryd ist, wird dieses durch die Kohle reducirt, zugleich aber auch ein Theil des in dem Weinstein befindlichen Kali zu Kalium und beide verbinden sich zu Antimonkalium; das in der Spießglanzasche enthaltene Schwefelantimon verbindet sich aber mit dem anderen Theil Kali; wird das Antimonkalium in Wasser gelegt, so oxydirt sich das Kalium unter Entwicklung von Wasserstoffgas, welches, wenn das zur Bereitung der

Spießglanzasche angewendete Schwefelantimon arsenhaltig war, zugleich Arsenwasserstoffgas mit sich führt.

**Eigenschaften.** Das Antimon ist silberweiß (das eisenhaltige zinnweiß) und stark glänzend, hat nach langsam stattgefundener Abkühlung eine strahlig kleinblättrige, bei rasch stattgefundener Abkühlung eine großblättrige Textur, krystallisirt in Rhomboëdern und deren Abänderungen, zeigt sehr häufig auf seiner oberen Fläche eine sternförmige Zeichnung, ist mäßig hart, sehr spröde und leicht pulverisirt, hat ein spec. Gew. von 6,7 bis 6,8 (nach Marchand und Scheerer im Gemisch reinen Zustand 6,715 und künstliches krystallinisch-blättriges 6,696), schmilzt bei + 425°C., ist in starker Weißglühhitze in einem Strome von Wasserstoffgas flüchtig, verdampft aber in offenen Gefäßen schon bei der Rothglühhitze in weißen geruchlosen Nebeln. Nur an feuchter Luft überzieht sich das Antimon mit einem schwarzgrauen Pulver.

**Prüfung.** Ein reines Antimon ist schön weiß und glänzend und gibt mit Salpeter verpufft einen weißen Rückstand: ist dieser hingegen gelb, so ist Eisen oder Blei vorhanden. Diese beiden Metalle, so wie auch Kupfer und Arsen entdeckt man dadurch, daß man das feingepulverte Antimon mit mäßig starker Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt, nach der vollkommenen Drydation des Metalles die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, dieselbe filtrirt und einen Theil derselben mit Blutlaugensalz versetzt, wodurch bei Gegenwart von Kupfer ein brauner, bei Gegenwart von Eisen aber ein blauer Niederschlag entsteht; der andere Theil der Flüssigkeit wird vorsichtig mit Natron neutralisirt und mit schwefelsaurem Natron vermischt, wodurch bei Gegenwart von Blei ein weißer Niederschlag entsteht und nach Entfernung desselben bringt salpetersaures Silberoxyd in der Flüssigkeit einen gelben oder braunen Niederschlag hervor, wenn Arsen vorhanden ist. Das Arsen, als die gefährlichste Beimischung des Antimon, wird auch noch dadurch erkannt, daß ein solches Antimon auf der Kohle vor dem Löthrohr geglüht wird, wo sich im ersten Moment der bekannte knoblauchartige Geruch des Arsens einstellt. Ein anderes Verfahren der Ermittlung des Arsens besteht darin, daß man das Antimon mit Schwefel zusammenschmilzt, das gebildete Schwefelantimon fein pulverisirt und mit mäßig concentrirter Salzsäure kocht, mit dem Rückstand aber noch zu wiederholten Malen dieselbe Operation wiederholt und ihn dann mit Wasser auskocht; war Arsen vorhanden, so bleibt dieses mit Schwefelblei und Schwefelkupfer zurück und kann nach der bei dem Artikel „arsenige Säure“ angegebenen Verfahren weiter untersucht werden. Kaliumhaltiges Antimon ist grau, hat eine faserige Textur, schmeckt alkalisch und entwickelt Wasserstoffgas und bei Gegenwart von Arsen auch Arsenwasserstoffgas, wenn es in Wasser geworfen ist, weshalb man sich bei Behandlung eines verdächtigen Antimons vorsichtig benehmen muß, um nicht durch diese höchst giftige Gasart getödtet zu werden.

**Anwendung.** Das Antimon dient jetzt nur noch zur Darstellung anderer, aber für die Medicin höchst wichtiger Präparate; sonst versetzte man aus ihm die sog. Brechbecher, in welchen man über Nacht Wein stehen ließ, der als Brechmittel diente, und die immerwährenden Purgierpillen, welche aber jetzt mit vollem Recht gänzlich außer Gebrauch gekommen sind. In der Technik bedient man sich seiner, um verschiedene Metalle härter zu machen; so stellt eine Legierung von 10 bis

11 Theilen Zinn und 1 Theil Antimon das sog. Knopfmetail, eine Legierung von 100 Zinn, 8 Antimon, 2 Wismuth und 2 Kupfer das in England häufig gebräuchliche Pewter, von 9 Zinn, 1 Antimon, 1 Wismuth und 1 Blei das Queen's-Metall und von gleichen Theilen Messing, Zinn, Antimon und Wismuth und nach dem Zusammenschmelzen mit so viel Zinn noch versetzt, daß die Legierung die gehörige Härte und Farbe erhält, das Britania-Metall dar; am häufigsten dient es zu den Buchdrucklettern, welche der Hauptsache nach aus Antimon und Blei bestehen, und häufig noch etwas Zinn, Kupfer oder Wismuth enthalten.

### B i s m u t h u m.

Marcasita, Marcasita argentea; Wismuth, Bismuth, Marcasit, Aschblei. Pharm. Würt., bavar., hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Wismuth findet sich nicht sehr häufig in der Natur, aber meist gediegen, selten oxydirt als Wismuthocker und bisweilen geschwefelt als Wismuthglanz, ist eins der am längsten bekannten Metalle, wurde jedoch von den Alten oft mit Zinn, Blei und Antimon verwechselt und erst im Anfang des vorigen Jahrhunderts von Stahl und Dufay als ein eigenthümliches Metall erkannt.

Gewinnung. Das Wismuth wird im Großen von der Bergart, in welcher das gediegene Metall gewöhnlich vorkommt, durch Ausschmelzen in schräg durch einen Ofen liegenden Röhren gewonnen. Zur Darstellung des chemisch reinen Wismuthes wird das künstliche in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser vermischt, wodurch ein großer Theil des Wismuthes niedergeschlagen wird (vergl. Bismuthum oxydatum subnitricum) und die fremden Metalle gelöst bleiben, der Niederschlag nach dem Waschen mit warmem Wasser getrocknet, mit etwas schwarzem Fluß vermengt und in einem Tiegel geglüht, wobei das Wismuthoxyd reducirt wird, das Metall sich am Boden des Tiegels ansammelt und nach dem Erkalten durch Wasser von der anhängenden Schlacke befreit wird. Auch durch anhaltendes Schmelzen des künstlichen Wismuths mit einer geringen Menge Salpeter kann dasselbe fast gänzlich von Arsen, Eisen und anderen Metallen befreit werden.

Eigenschaften. Das Wismuth hat eine silberweiße, ins Röthliche spielende Farbe, und einen starken Glanz, krystallisirt beim langsamen Erkalten sehr leicht und deutlich in regelmässigen Oktaedern und Würfeln, hat einen blättrig krystallinischen Bruch, ist mittelmässig hart, spröde, leicht pulverisierbar und bei vorsichtigem Hämmern ein wenig dehnbar, hat ein spec. Gew. von 9,83 bis 9,88, schmilzt bei + 246°C., dehnt sich beim Erstarren sehr stark aus und ist in der Weisglühhitze flüchtig; bei gewöhnlicher Temperatur überzieht sich das Wismuth an der Luft mit einem grauen Häutchen und beim Schmelzen an der Luft verwandelt es sich in ein dunkelgraubraunes Pulver, Wismuthasche, Cinis Bismuthi, genannt.

Prüfung. Das Wismuth, wie es im Handel vorkommt, ist häufig mit Kupfer, Arsen und Blei verunreinigt und kann auf diese Metalle nach der beim Antimon angegebenen Weise geprüft werden; da es in den pharmaceutischen Laboratorien aber nur zur Darstellung des Wismuthweißes (vergl. Bismuthum subnitricum oxydatum) benutzt wird, wo die

fremden Metalle bei der Fällung des Wismuthoxydes durch Wasser in der Säure gelöst bleiben, so ist auf eine absolute Reinheit desselben nicht zu sehen.

Anwendung. Das Wismuth wird, wie eben angeführt, nur zur Darstellung des Wismuthweisses benutzt. In der Technik bedient man sich seiner zur Darstellung des Klemperlothes, welches aus 1 Theil Wismuth, 2 Theilen Zinn und 1 Theil Blei besteht, ferner zu einer Legierung aus 3 Theilen Blei, 2 Theilen Zinn und 5 Theilen Wismuth, die zum Abklatschen von Holzschnitten u. s. w. benutzt und endlich zur Darstellung anderer leichtflüssiger Metalle, die als Sicherheitsmittel an Dampffessel angebracht werden, damit diese über einen bestimmten, durch die Mengenverhältnisse der zusammengeschmolzenen Metalle bedingten Temperaturgrad nicht geheizt werden können; so schmilzt das Newton'sche leichtflüssige Metall, aus 8 Wismuth, 5 Blei und 3 Zinn bestehend, bei  $+94,5^{\circ}\text{C}$ . und das Rose'sche leichtflüssige Metall, aus 2 Wismuth, 1 Blei und 1 Zinn bestehend, schon bei  $+93,75^{\circ}\text{C}$ . und eine aus gleichen Mischungsgewichten Blei und Zinn und zwei Mischungsgewichten Wismuth oder aus 103,5 Blei, 59 Zinn und 142 Wismuth bestehende Legierung bei dem Siedepunkt des Wassers.

## β. Edle Metalle.

### Hydrargyrum.

Hydrargyrum, Argentum vivum, Mercurius vivus; Quecksilber, Wassersilber, Merkur. Pharm. Würt., bavar., hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriae., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Quecksilber findet sich theils gebiegen, theils verbunden mit Schwefel als Zinnober, mit Schwefelkohlenstoff als Quecksilbererz und mit Chlor als Quecksilberhornerz; ziemlich häufig bei Almaden in Spanien, bei Idria in Krain, bei Friaul in Istrien, in Oberitalien, in der Rheinpfalz, in Ost- und Westindien u. s. w., und ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, da schon Philippus Komicus und Aristoteles seiner erwähnen.

Gewinnung. Die Gewinnung des Quecksilbers im Großen geschieht, wenn es gebiegen vorkommt, entweder durch Schlämmen oder durch Destillation, wodurch es von seiner Gangart befreit wird. Aus dem Zinnober, einer Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel, wird es entweder durch bloßes Rösten in eigenen Oefen, wobei der Schwefel verbrennt, oder durch Destillation mit Kalk oder Eisen, wo entweder Schwefelcalcium oder Schwefel-eisen gebildet und Quecksilber metallisch abgeschieden wird, erhalten.

Reinigung. Da das im Handel vorkommende Quecksilber selten rein und sogar oft absichtlich mit Blei oder Wismuth verfälscht ist, so muß es nach dem unten angegebenen Verfahren geprüet und, wenn es sich als unrein erweisen sollte, gereinigt werden, was auf folgende Weise geschieht. Man gibt in eine Retorte, am besten von Glas, eine Quantität Quecksilber und bedeckt dasselbe mit dem vierten Theil seines Gewichtes grober Eisenfeile, wodurch das Aufspritzen des Quecksilbers verhindert und seine Verdampfung beschleunigt wird; dann bringt man die Retorte in eine

Sandkapselle oder noch besser auf einen Drahtkorb über freies Kohlenfeuer, umgibt den Hals der Retorte mit Papier, legt eine mit Wasser halb angefüllte Vorlage unlutirt an und bringt den Hals der Retorte nur so weit hinein, daß seine Mündung über dem Wasser steht, damit das abtröpfelnde heiße Quecksilber nicht unmittelbar auf die innere Wand der Vorlage, wodurch diese zersprengt werden würde, fällt; dann erhitzt man nach und nach vorsichtig die Retorte, bis das Quecksilber kocht, und erhält diese Temperatur so lange, bis das Quecksilber überdestillirt ist, welches man dann vom Wasser befreit und durch ein Stück sehr spizig zugekehrtes, aber unten noch eine sehr kleine Oeffnung habendes Papier laufen läßt; nach der Pharm. boruss. soll man von 24 Unzen käuflichem Quecksilber 18, nach der Pharm. slesv. hols., saxon., hannov. et univ. 20 Unzen abdestilliren; die Pharm. würt. et havar. geben gar kein Verhältniß an und die Pharm. badens. et austr. verlangen nur, daß das Quecksilber nicht zu unrein sei. — Da man jedoch die Beobachtung gemacht, daß bei der angegebenen Reinigungsmethode auch andere Metalle, wie z. B. Wismuth oder Zink, mit verdampfen und so das destillirende Quecksilber wieder verunreinigen, so entspricht sie ihrem Zweck nicht. Die Pharm. hass. schreibt, um diesem Uebelstande vorzubeugen, vor, 10 Unzen Quecksilber mit einer Unze Mercurius nitrosus, welcher in 4 Unzen Wasser gelöst worden ist, zwei Stunden lang unter fortwährendem Umrühren zu kochen, dann die Flüssigkeit abzugießen, das Quecksilber mit destillirtem Wasser zu waschen und durch zusammengelegtes Ziegenleder zu pressen. Diese Methode entspricht aber eben so wenig ihrem Zweck, nämlich die fremden Metalle auf Kosten der im Mercurius nitrosus enthaltenen salpetrigen Säure zu oxydiren, als die von Anderen gemachten Vorschläge, unreines Quecksilber mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure oder Quecksilberchlorid, in Wasser gelöst, zu behandeln, da das Quecksilber die meisten Metalle gegen die lösende oder oxydierende Wirkung der Säuren schützt. Vollkommen reines Quecksilber erhält man nur dann, wenn man reinen Zinnober mit der Hälfte seines Gewichtes Kalk oder Eisenfeile vermischt der Destillation unterwirft oder Quecksilberchlorid in einem eisernen Gefäße mit Wasser und metallischem Eisen kocht, wobei sich das Chlor mit dem Eisen verbindet und Quecksilber abscheidet, welches mit etwas Salzsäure und Wasser gewaschen wird. Das bei der Darstellung des Sauerstoffgases aus reinem rothen Quecksilberoxyd zugleich auftretende Quecksilber enthält ebenfalls keine fremden Metalle, doch soll es etwas Sauerstoffgas mechanisch verschluckt enthalten.

**Eigenschaften.** Das Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig und erstarrt erst bei  $+ 40^{\circ}\text{C}$ . zu einer weichen, geschmeidigen Masse, die zwar dehnbar, aber nicht elastisch ist und in regelmäßigen Oktaedern krystallisiren kann; im flüssigen Zustand ist es silberweiß, mit einem Stich ins Bläuliche, und spiegelglänzend, verliert aber seinen Glanz und seine tropfbare Beschaffenheit, wenn es mit pulverigen Körpern oder Fett und dergleichen anhaltend gerieben wird und verwandelt sich in ein graues Pulver (Tödten des Quecksilbers, *Mortificatio Mercurii*): werden die fremden Körper entfernt, so erhält es seinen vorigen Zustand wieder (Wiederbelebung des Quecksilbers, *Revivatio Mercurii*). Ein höchst fein zertheiltes Quecksilber erhält man, wenn gleiche Theile Zinnsalz und Sublimat, das erstere in verdünnter Salzsäure, das andere in heißem Wasser gelöst, unter Umrühren mit einander vermischt werden,

wobei sich Quecksilber in so zarter Form abscheidet, daß es mehrere Stunden zum Absetzen bedarf; wird der Niederschlag auf einem Filter mit kochendem Wasser gewaschen und nicht vollständig getrocknet, so bleibt das Quecksilber durch das seine einzelnen Kügelchen umziehende Wasserhäutchen fein zertheilt. Man könnte dieses pulverige Quecksilber zur raschen Darstellung der Quecksilbersalbe u. s. w. benutzen. Das Quecksilber hat bei  $+ 4^{\circ}\text{C}$ . 13,5886, bei  $+ 17^{\circ}\text{C}$ . 13,5569, bei  $+ 26^{\circ}\text{C}$ . 13,535 und bei der Erstarrung 13,391 spec. Gewicht, leitet die Wärme sehr gut und wird von derselben in allen Temperaturen, so lange es flüssig bleibt, gleichförmig ausgedehnt, weshalb es sich vorzüglich zum Messen der Wärme eignet; es verdunstet schon bei niedriger Temperatur und noch mehr, wenn es mit Wasserdämpfen oder faulem Wasser in Berührung kommt, und siedet bei  $+ 356$  bis  $360^{\circ}\text{C}$ , wobei es überdestillirt; wird es unter dem Zutritt der Luft lange und anhaltend gekocht, so verwandelt es sich in rothes Dryd.

**Prüfung.** Das Quecksilber muß eine spiegelglänzende Oberfläche haben und leicht beweglich und dünnflüssig sein; ist es hingegen dickflüssig und zähe, nur mattglänzend, bildet es Tropfen, welche beim langsamen Abfließen auf der trocknen Haut oder einer Porcellanfläche sich nach hinten zuspitzen oder einen Schwanz hinterlassen, gibt es beim Schütteln mit atmosphärischer Luft in einem ganz trocknen Glas ein graues Pulver und hinterläßt es beim Erhitzen einen metallischen Rückstand, so ist es mit andern Metallen verunreinigt. Um diese zu erkennen, wird das Quecksilber mit Essig digerirt oder gekocht; gibt dann die essigsaure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser oder Hahnemann'scher Weinprobe einen schwarzen Niederschlag, so ist Blei vorhanden; ein anderer Theil Quecksilber wird mit Salpetersäure digerirt, worin es sich vollkommen lösen muß; bleibt ein weißer Niederschlag, so ist Zinn oder Antimon vorhanden, und gibt die salpetersaure Flüssigkeit mit wenig Wasser einen weißen Niederschlag, so ist Bismuth vorhanden.

**Anwendung.** Das metallische Quecksilber wird zuweilen in Gaben von halben und ganzen Pfunden bei hartnäckigen Verstopfungen und einer wässrigen Abkochung gegen Würmer angewendet. Mit andern Stoffen innig vermischt, dient das Quecksilber zur Darstellung verschiedener Heilmittel, die innerlich oder äußerlich gegen syphilitische, scrophulöse und krätartige Krankheiten benutzt werden; diese sind:

*Aethiops antimonialis*; siehe bei Antimonium sulphuratum.

*Aethiops auripigmentalis*, Opermentmohr, wozu die Pharm. univ. angibt, 1 Theil Quecksilber mit 2 Theilen Operment zusammenzureiben, bis man selbst mittels der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr bemerkt.

Die vollkommene Zertheilung des Quecksilbers in pulverige oder andere Substanzen ist eine sehr zeitraubende Arbeit und es sind deshalb verschiedene Vorschläge zur Beschleunigung dieser Arbeit gemacht worden, die mehr oder weniger ihrem Zweck entsprechen. Da es aber hier auf Heilmittel ankommt, deren Wirkung nach den ursprünglichen Vorschriften ermittelt worden sind, so darf man nicht ohne gehörige Prüfung den alten Weg verlassen, und besonders in solchen Fällen, wo das Quecksilber mit solchen Stoffen zusammengerieben werden soll, die bei anderer Bereitungsweise des beabsichtigten Heilmittels zerlegt werden und vielleicht an das Quecksilber einen Bestandtheil abgeben, wodurch die Wirkungsweise des Heilmittels total

geändert werden kann. Es ist daher immer am sichersten, das Quecksilber mit dem andern Körper so lange bei gewöhnlicher Temperatur zusammenzureiben, bis die Vertheilung vollkommen ist, d. h. kein Quecksilberfögelchen mehr erkannt werden kann; sollte dabei ein Verstäuben stattfinden, so setzt man während des Reibens von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zu, wodurch in vielen Fällen auch die Arbeit beschleunigt wird.

*Aethiops graphiticus*, *Graphites hydrargyratus*, *Graphitmoehr*, *Reißbleimoehr*, wird nach der Pharm. univ. durch Zusammenreiben von 1 Theil Quecksilber und 2 Theilen Graphit erhalten.

*Aethiops mineralis*; siehe *Hydrargyrum sulphuratum*.

*Aethiops per se*, Moehr für sich bereitet, wird dadurch erhalten, daß man unreines Quecksilber in einem weiten Gefäß schüttelt oder in einem Mörser mit Wasser zusammenreibt; das sich in beiden Fällen abscheidende Pulver enthält, wie schon oben angeführt, die etwas oxydirten fremden Metalle des Quecksilbers mit diesem selbst vermengt und ist daher ein ganz unsicheres, gänzlich zu verwerfendes Präparat.

*Mercurius alcalisatus cum Creta*, *Hydrargyrum cum Creta*, *Aethiops alcalisatus*, *Pulvis Mercurii et Cretae*. Quecksilber oder Merkur mit Kreide, alkalisirter Merkur, wird erhalten durch Zusammenreiben von 3 Theilen Quecksilber und 5 Theilen präparirter Kreide (nach andern Vorschriften präparirter Krebsaugen).

*Mercurius alcalisatus cum Magnesia*, *Hydrargyrum cum Magnesia*; *Magnesiamerkur*, wird aus 1 Theil Quecksilber und 2 Theilen weißer *Magnesia* dargestellt.

*Mercurius glycyrrhizatus*, *Mercurius cum Liquiritia*, *Succus Liquiritiae mercurialis*, wird aus gleichen Theilen gereinigtem und trockenem Süßholzsafft und Quecksilber dargestellt.

*Mercurius gummosus*, *Mucilago Hydrargyri s. mercurialis*; *Plenk's Quecksilberschleim*, wird aus 1 Theil Quecksilber und 2 Theilen arabischem Gummi dargestellt, indem beide in einem steinernen Mörser mit 1 Theil Wasser so lange gerieben werden, bis alle Quecksilberfögelchen verschwunden sind.

*Mercurius melliticus*, *Hydrargyrum melliticum*; *Quecksilberhonig*, wird aus gleichen Theilen Quecksilber und weißem Honig dargestellt.

*Mercurius saccharatus*, *Hydrargyrum saccharatum*, *Aethiops saccharatus*, *Saccharum Mercurii vermifugum*, *Pulvis Mercurii saccharinus*; *Verzuckertes Quecksilber*, wird aus 1 Theil Quecksilber und 2 Theilen weißem Zucker dargestellt.

*Mercurius tartarisatus*, *Hydrargyrum tartarisatum*; *Quecksilberweinstein*, wird wie voriger bereitet.

*Mercurius terebinthinatus*, *Hydrargyrum terebinthinatum*; *Quecksilberterpentin*, wird aus 1 Theil Quecksilber und 1½ Theil venetianischem Terpentin dargestellt.

*Mercurius Zinci*, *Calx zinci hydrargyrata*; *Mercurialzinkfalk*, wird dadurch erhalten, daß 2 Unzen Quecksilber mit 1 Unze venetianischem Terpentin zusammengerieben und dann 2 Unzen Zinkblumen und so viel Zimmpulver zugesetzt werden, daß eine Pflastermasse entsteht, aus welcher 2granige Pflaster verfertigt und diese mit Zimmpulver bestreut werden.

*Emplastrum mercuriale*, *Emplastrum Hydrargyri s. Protoxydi*

Plumbi cum Mercurio s. Lithargyri cum Hydrargyro, Emplastrum hydrargyricum s. mercuriale resolvens; Quecksilberpflaster, Merkurialpflaster. Pharm. Würt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Zur Darstellung dieses Pflasters schreiben die Pharm. Hass., boruss., slesv. hols., hannov., badens. et univ. vor, 8 Theile gereinigtes Quecksilber mit 4 Theilen gewöhnlichem Terpentin zusammenzureiben und nach der vollkommenen Tödtung des Quecksilbers die Masse in ein geschmolzenes Gemenge von 24 Theilen einfachem Silberplättypflaster und 6 Theilen Wachs zu bringen. Damit die Quecksilbertheile nicht wieder zusammentreten, muß man von dem Pflasterkörper sürerst kleinere Portionen zu dem Quecksilberterpentinen und dann dieses Gemisch zu dem beinahe im Erstarren befindlichen Pflasterkörper bringen, worauf die Pflastermasse gehörig gemischt, malarirt und in Stangen gebracht wird. Nach der Pharm. Würt. werden 8 Theile Quecksilber mit 1 Theil Terpentin und  $\frac{1}{2}$  Theil flüssigem Syrrat zusammengerieben und das Gemisch wie oben mit einer Masse aus 12 Theilen einfachem Silberplättypflaster und 6 Theilen Ammoniakgummi gemischt; die Pharm. bavar. schreibt vor, 3 Theile Quecksilber mit 1 Theil Terpentin zu tödten und diese Masse mit einer Mischung von  $2\frac{1}{2}$  Theilen Bockstalg und  $5\frac{1}{2}$  Theilen gelbem Wachs zusammenzubringen; nach der Pharm. austriac. werden 3 Theile Quecksilber mit  $\frac{1}{2}$  Theil Terpentin getödtet und die Masse mit 12 Theilen gelbem Serat (nach derselben Pharmacopöe aus 1 Theil Terpentin, 1 Theil Bockstalg und 2 Theilen gelbem Harz bereitet) vermischt; nach der Pharm. saxon. endlich werden 4 Theile Quecksilber sogleich mit einem halberstarrten Gemenge von 24 Theilen einfachem Silberplättypflaster und 3 Theilen gelbem Wachs zusammengerieben, wonach aber schwerlich ein gut haftendes Pflaster erhalten werden kann.

Unguentum mercuriale, Unguentum mercuriale cinereum s. simplex, Unguentum Hydrargyri cinereum s. neapolitanum; einfache Merkurialsalbe, graue Quecksilbersalbe. Pharm. Würt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Zur Darstellung dieser Salbe schreiben die Pharm. bav., Hass., boruss., slesv. hols. und univ. vor, sürerst 12 Theile Quecksilber mit 8 Theilen Bockstalg zusammenzureiben und dann 10 Theile Schweineschmalz zuzusetzen; die Pharm. hannov. gibt dieselbe Vorschrift, läßt aber, wenn die Theile zu Unzen angenommen werden, noch eine Drachme Citronenöl zusetzen. Nach der Pharm. Würt. werden 4 Unzen Quecksilber mit  $1\frac{1}{2}$  Unze hellem Terpentin abgerieben und dann 10 Unzen Schweineschmalz und 1 Drachme Spicköl zugefetzt. Nach der Pharm. saxon. werden 10 Theile Bockstalg und eben so viel Schweineschmalz mit 16 Theilen Quecksilber vermischt und nach der Pharm. badens. werden 12 Theile Quecksilber mit  $\frac{1}{2}$  Theil schon fertiger Quecksilbersalbe abgerieben und dann mit 20 Theilen Schweineschmalz und 4 Theilen Bockstalg vermischt. Die Pharm. austriac. läßt gleiche Theile Quecksilber und Bockstalg zusammenreiben und zur Unguentum Hydrargyri Louvrierii gibt die Pharm. bavar. eine gleiche Vorschrift, nur soll Bockstalg genommen werden. Zur Unguentum neapolitanum s. Hydrargyri cum Terebinthina s. mercuriale mitius, terpentinhaltige graue Quecksilbersalbe, neapolitanische Salbe, schreibt die Pharm. Hass. vor, 2 Theile Terpentin mit 4 Theilen Quecksilber zu-

fammenzureiben und 16 Theile Schweineschmalz zuzusetzen und als Unguentum mercuriale s. Hydrargyri fortius werden nach der Pharm. hannov. 20 Gran Sublimat, 6 Unzen Quecksilber, 2 Unzen Bockstalg und 4 Unzen Schweineschmalz zusammengerieben.

Zur sogenannten Tödtung des Quecksilbers bei Bereitung der Quecksilberfalbe hat die Pharm. badens. die beste und am schnellsten auszuführende Vorschrift gegeben und sie gelingt noch besser, wenn sie nicht wie gewöhnlich in einem concaven Gefäße, sondern auf einem glatten Malerreibstein vorgenommen wird. Die Arbeit ist aber immer zeitraubend, weshalb von Th. Martius und später von Scheidemannel vorgeschlagen worden ist, sie nicht von menschlichen, sondern mechanischen Kräften bewerkstelligen zu lassen und zwar auf die Weise, daß man 12 Unzen Quecksilber und 2 Unzen Baumöl in eine starke, 16 Unzen Wasser fassende Flasche gibt, diese gut verschließt und in ein Kästchen mit Sägespänen verpackt an eine in Thätigkeit begriffene Sägemühle befestigt, wo nach 36 Stunden das Quecksilber so vertheilt ist, daß es zur raschen Darstellung der Salbe benutzt werden kann. Jedenfalls ist das aus Sublimatlösung und saurer Zinnlösung niedersinkende Quecksilber im möglichst getrockneten Zustande zur Bereitung der Quecksilberfalbe tauglicher, da dadurch die Salbe nicht so sehr erweicht wird, wie es bei dem öligen Quecksilbergemisch der Fall ist. — Die frisch bereitete Quecksilberfalbe ist ein bloßes Gemisch von Quecksilber und Fett, mit der Zeit aber wird das Quecksilber oxydirt und das Fett in Fettsäuren verwandelt, welche seine Drydation noch begünstigen und sich mit dem Quecksilberoxydul verbinden; wird eine lange aufbewahrte Quecksilberfalbe in mäßiger Wärme geschmolzen und in dieser Wärme einige Zeit gelassen, so fällt das noch vorhandene metallische Quecksilber zu Boden, aber das davon abgegossene Fett besitzt nach dem Erkalten eine helle graue Farbe und enthält fettsaures Quecksilberoxydul, welches der hauptsächlich wirkende Bestandtheil der Salbe sein soll, weshalb Donovan vorgeschlagen hat, die graue Quecksilberfalbe aus 1 Theil schwarzem Quecksilberoxydul und 24 Theilen Fett zu bereiten. Auch sollen sich bei den Einreibungen mit der gewöhnlichen Quecksilberfalbe die höchst fein zertheilten Quecksilberkügelchen auf der Haut oxyduliren, durch die Säuren (und das Ammoniak) der Ausscheidungen aufgelöst und in den Körper übergeführt werden.

Das Quecksilberpflaster sowohl, wie auch die Quecksilberfalbe müssen eine gleichförmige Beschaffenheit haben und dürfen keine Quecksilberkügelchen dem bewaffneten Auge zeigen; ist Kienruß oder Schwefel zugesetzt worden, so haben sie eine schwarze Farbe, indem der Schwefel sich mit dem Quecksilber zu schwarzem Schwefelquecksilber verbindet; vermuthet man an der Salbe Mangel an Quecksilber, so entzieht man aus einer bestimmten Menge derselben durch absoluten Alkohol oder Aether die fettigen Bestandtheile, wo dann das Quecksilber zurückbleibt, welches sich vollkommen metallisch darstellen und das vorgeschriebene Gewicht haben muß.

Das Quecksilber dient noch in der Technik zum Ausziehen des Goldes und Silbers aus ihren Erzen, bei der Feuervergoldung, beim Spiegelbelegen, als leitender Körper bei elektrischen und magnetischen Apparaten, zur Darstellung von Thermometern und Barometern und liefert in seinen Verbindungen mit vielen andern Stoffen eine große Reihe Präparate von medicinischem und technischem Interesse. Seine Verbindungen mit andern Metallen heißen Amalgame; ein solches aus 100 Quecksilber, 175 Zinn,

310 Blei und 500 Wismuth ist noch bei  $+70,5^{\circ}\text{C}$ . vollkommen flüssig, erstarrt erst bei  $+60^{\circ}\text{C}$  und eignet sich zum Ausprägen anatomischer Präparate; die Spiegelbelegung ist ein Amalgam von Zinn und Quecksilber; das Riemayer'sche Amalgam, welches für die Reibekissen der Elektrifizirmaschinen benutzt wird, stellt man aus 1 Theil Zink, 1 Theil Zinn und 2 Theilen Quecksilber dar; ein Amalgam aus 1 Theil Zink und 12 Theilen Quecksilber dient zur sogenannten falschen Vergoldung des Kupfers, wenn letzteres nachher mit Weinstein und Salzsäure gesotten wird. Amalgame mit Gold oder Silber dienen zur Vergoldung und Versilberung im Feuer, zu welchem Zweck die zu vergoldenden oder versilbernden Gegenstände, wie Messing, Tombak u. s. w. erst mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bestrichen werden, damit die Amalgame besser und gleichförmiger daran haften können.

### Argentum.

Luna, Diana; Silber, Mond der Metalle. Pharm. Würt., bavar., hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Silber ist auf unserem Erdball ziemlich verbreitet und findet sich theils gediegen und ziemlich rein oder in Verbindung mit Gold, Quecksilber, Antimon oder Arsen, theils verbunden 1) mit Schwefel als Silberglanz, oder Glaserz, entweder allein oder mit anderen Schwefelmetallen vermischt als Silberkupferglanz, Rothgültigerz, Sprödglasserz, Polybastit und als Fahlerz, und 2) mit Chlor als Hornsilber, und ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Gewinnung. Das Silber wird im Großen auf zweierlei Weise gewonnen, nämlich durch Abtreiben und durch Amalgamation. — 1) Durch Abtreiben gewinnt man das Silber auf die Weise, daß man silberhaltige Erze, nachdem sie gepocht und geschlämmt worden sind, mit Blei, Bleioxyd, Bleierzen oder Bleiglantz und Eisen zusammenschmilzt, oder silberhaltige Bleierze nach der beim Blei angegebenen Weise reducirt, oder silberhaltiges Kupfer mit Blei zusammenschmilzt und das Bleikupfer anfangs gelinde, dann nach und nach stärker erhitzt; auf die eine oder andere Art wird immer ein silberhaltiges Blei erhalten, welches nun auf Treibherden abgetrieben wird, indem man es in den Treiböfen auf Herden, welche etwas ausgehöhlt und mit ausgelaugter Knochenmasse ausgeschlagen sind, unter beständigem Zutritt der Luft erhitzt, wobei durch den Sauerstoff derselben das Blei und die noch vorhandenen fremden Metalle, wie Kupfer, Eisen und Zink oxydirt werden und als sogenannte Silberglätte abfließen, während das Silber fast rein auf der Kapelle zurückbleibt. — 2) Durch Amalgamation mit Quecksilber, wobei zwei Methoden befolgt werden, nämlich der Freiburger und der amerikanischen Amalgamationsproceß. In Freiberg werden nur solche Erze durch den Amalgamationsproceß auf Silber bearbeitet, welche außer Schwefelsilber geschwefeltes Antimon, Arsen, Kupfer, Blei, Eisen, Zink und Wismuth enthalten und deren Gehalt an Blei nicht über 5 und der an Kupfer über 1% steigt, da diese Metalle sich ebenfalls im Quecksilber lösen, die Trennung des Amalgams erschweren und das Kupfer verloren geht; der Gehalt dieser Erze an Silber muß im Centner 2—50 Loth betragen und sie werden so vermischt, daß sie einen

Durchschnittsgehalt von 6 bis 7 Loth Silber im Centner haben. Sie werden im gepochten Zustande mit ohngefähr 10% Kochsalz vermischt in einem Flammofen bei nach und nach gesteigerter Hitze geröstet, wobei anfangs Wasser, Arsen und Antimon, theilweise oxydirt, dann aber schwefelige Säure und noch später Salzsäure und Dämpfe von Eisenchlorid entweichen, indem sich das geschwefelte Kupfer und Eisen in schwefelsaure Drydsalze, diese das Schwefelsilber in schwefelsaures Silberoxyd und sich selbst in Drydsalze verwandeln, das vorhandene Kochsalz (Chlornatrium) aber das gebildete schwefelsaure Silberoxyd und Eisenoxyd zerlegt und Chlor Silber mit Eisenchlorid und schwefelsaures Natron gebildet wird; die Wasserdampfenthaltende Flamme wirkt auf einen andern Theil Kochsalz und das Eisenchlorid und entwickelt so die Salzsäure; das unzersezte schwefelsaure Eisenoxyd gibt bei dieser Temperatur wasserfreie Schwefelsäure aus, die aber im Moment ihres Freiwerdens ebenfalls auf das Chlornatrium wirkt, das Natrium desselben auf Kosten eines Theiles ihres Sauerstoffes unter Bildung schwefeliger Säure oxydirt und das freiwerdende Chlor wirkt auf Silber und Schwefelsilber, wodurch Chlor Silber entsteht, dessen Bildung der Hauptzweck des Rösthprocesses ist. Ist dieser beendigt, so werden die gröberer Theile des Erzes durch Sieben entfernt und unter Zusatz von etwas Kochsalz nochmals geröstet, die feineren Theile aber zwischen Mählsteinen zu einem feinen Pulver gemahlen, dieses mit einer gewissen Menge Wasser und zerstückeltem Eisen in um ihre Ase drehbare Fässer gethan und hier zwei Stunden lang in langsame Umdrehung gebracht; hierbei werden sowohl das Chlor Silber, als das vorhandene Chlorkupfer und Chlorantimon reducirt, indem sich das Eisen mit dem Chlor derselben verbindet, und die Metalle in höchst fein zertheiltem Zustand abgeschieden, das vorhandene Eisenchlorid aber durch das überschüssige Eisen in Eisenchlorür verwandelt. Sind diese Zersezungen und besonders die des Eisenchlorides in Chlorür vollständig beendigt, so wird Quecksilber in die Fässer gebracht und diese nun 14 bis 16 Stunden in einer rascheren Umdrehung erhalten, wobei das Silber, Kupfer, Antimon u. s. w. von dem Quecksilber gelöst und ein dünnflüssiges Amalgam gebildet wird; setzt man das Quecksilber früher zu, ehe das Eisenchlorid in Chlorür verwandelt worden ist, so entsteht Quecksilberchlorür, was einen bedeutenden Verlust an Quecksilber verursachen würde, da aus jenem das Metall durch Eisen nicht abgeschieden wird. Um das entstandene Amalgam abzusondern, werden die Fässer mit Wasser angefüllt und nochmals einige Zeit, aber sehr langsam, umgedreht, wobei sich die zerstreuten Theilchen des Amalgams zu einer größeren Masse vereinigen, welche man durch eine Oeffnung abfließen läßt und auf Spitzbeutel von Zwillich bringt, von denen das überschüssige Quecksilber mit einer geringen Beimengung von Silber abläuft und ein mächtig hartes Amalgam hinterläßt, das in eigenthümlichen Oesen von dem Quecksilber befreit wird; das zurückbleibende Silber, welches noch mehrere Metalle enthält, wird durch Umschmelzen an der Luft von einem Theil Kupfer und von den übrigen unedlen Metallen vollständig gereinigt und enthält in 16 Loth gegen 11—13 Loth Silber und 5—3 Loth Kupfer. War das Erz sehr bleihaltig, so bildet sich auch Bleiamalgam, welches wegen seiner minder flüssigen Beschaffenheit an den Wänden der Fässer und in der Masse zerstreut zurückbleibt, wenn das flüssigere Amalgam abgelassen wird; durch nachheriges Auswaschen wird es erhalten und hinterläßt nach der Entfernung des Quecksilbers eine

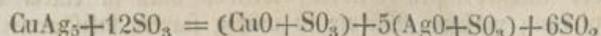
Legierung, welche außer Blei und Kupfer 10—30% Silber enthält. Die salzige Flüssigkeit gibt beim Eindampfen und Krystallisiren unreines Glaubersalz, und die Mutterlauge nach dem vollständigen Verdunsten eine Masse, welche außer Gyps noch Eisenorydhydrat, Kochsalz, kohlensauren Kalk, Thon und Sand enthält und als Düngesalz benutzt wird. — In Amerika werden die silberhaltigen Erze erst für sich, dann mit Wasser auf eigenen Mühlen sehr fein gemahlen; der so viel wie möglich abgetrocknete Brei wird auf einen gepflasterten Hof gebracht und hier unter Zusatz von Kochsalz durch Menschen und Pferde getreten. Nach einigen Tagen, in welcher Zeit die Masse ruhig gelegen hat, wird gerösteter Kupferkies oder kupferhaltiger Schwefelkies, durch Treten ebenfalls innigt darunter gebracht, und hierauf ein Drittheil des zu verwendenden Quecksilbers, nach 10—20 Tagen das zweite und endlich nach ohngefähr 8 Tagen das letzte Drittheil Quecksilber mittels eines regenartigen Aufstießens und fortwährendes Treten in die Masse innigt vermischt; nach der vollständigen Amalgamirung des Silbers, welche sich dadurch kund gibt, daß Silberamalgame in den verschiedenartigen Formen an der Oberfläche der Masse zum Vorschein kommt, wird die ganze Masse dem Schlämmen unterworfen und das abgetriebene Amalgam durch Destillation zerlegt. Die Erklärung der bei dieser Methode stattfindenden Proceße ist nach Boussingault folgende: Der geröstete Kupferkies oder kupferhaltige Schwefelkies enthält schwefelsaures Kupferoryd, welches beim Vermischen der mit Kochsalz vermengten Erze eine Umänderung in schwefelsaures Natron und Kupferchlorid erleidet; letzteres wirkt aber im Moment seines Entstehens auch sogleich auf das vorhandene Silber und Schwefelsilber; es bildet sich Chlor Silber, Kupferchlorür und Schwefelkupfer mit überflüssigem Schwefel; das für sich unlösliche Kupferchlorür löst sich in dem überflüssigen Kochsalz und vollendet in dieser Form die Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlor Silber unter Bildung von Schwefelkupfer; das Chlor Silber löst sich ebenfalls in der überflüssigen Kochsalzlösung und wird darin durch Quecksilber zersezt, indem sich Quecksilberchlorür und Silberamalgame bildet. Bei der Freiburger Methode findet ein großer Aufwand von Brennmaterial, aber wenig Verlust an Quecksilber statt, während die amerikanische Methode mit wenig Feuerung ausgeführt wird, aber dabei so viel Quecksilber verloren geht, als in dem gebildeten Quecksilberchlorür enthalten ist, was auf 1 Theil Silber 1,3 Theile Quecksilber oder zehnmal mehr als bei der Freiburger Methode beträgt.

Reinigung. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Silber ist noch nicht rein; das durch Abtreiben erhaltene enthält in 16 Th. nur  $\frac{1}{2}$  —  $1\frac{1}{2}$  Th. fremde Metalle; es wird auf einer Kapelle entweder in der Muffel, oder vor dem Gebläse oder im Flammofen, bei Gegenwart von Kupfer unter Zusatz von Blei, nochmals abgetrieben, wobei man ein Metall erhält, welches beinahe 99% reines Silber enthält; bei durch den Amalgamationsproceß erhaltenem Silber, welches sehr kupferhaltig ist, muß man eine größere Menge Blei anwenden. — Eine im Großen jetzt sehr gebräuchliche Methode, das Silber rein darzustellen und zugleich dessen Gehalt an Gold zu gewinnen, besteht darin, daß man das granulirte kupferhaltige Silber in einem Kessel von Platin oder Gusseisen mit concentrirter Schwefelsäure so lange kocht, bis alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes, oxydirt und in schwefelsaure Salze verwandelt worden sind;

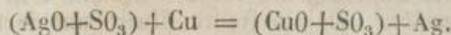
das unlöslich bleibende Gold mit etwas Schwefel Silber und Schwefelkupfer wird durch Schlämmen von der Salzmasse befreit, die dabei erhaltene Flüssigkeit aber in bleiernen Trögen mit metallischem Kupfer in Verührung gesetzt, das sich abscheidende schwämmige Silber ausgewaschen und in einem Tiegel mit etwas kohlen saurem Kali zusammengesmolzen. — Um für pharmaceutische und chemische Zwecke reines Silber darzustellen, bedient man sich des ausgeprägten Silbers, welches man in einem Glas Kolben unter Mitwirkung mäßiger Wärme in mäßig starker salzsaurefreier Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit der 6—8fachen Gewichtsmenge destillirtem Wasser vermischt, nöthigen Falles filtrirt und so lange unter fortwährendem Umrühren mit einer filtrirten warmen Auflösung von Kochsalz vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welchen man von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen befreit, gehörig mit kochendem Wasser auswäscht und trocknet, worauf man ihn in eine gleiche Menge in glühendem Fluß sich befindlichem kohlen sauren Kali in kleinen Portionen so einträgt, daß er immer in die Mitte des letzteren kommt, nach dem Eintragen noch eine halbe Stunde lang bis zum Schmelzen des reducirten Silbers erhitzt, dabei einige Male an den Tiegel klopft, damit sich die einzelnen Silbertheile vereinigen, und nachher das regulinische Silber durch Waschen mit Wasser von der adhären den Salzmasse befreit. Diese Methode der Reinigung des Silbers wird von der Pharm. hannov. et austriac. vorgeschrieben, während die übrigen, oben angeführten Pharmacopöen, mit Ausnahme der hessischen, das gewöhnliche feine Silber des Handels für die Bereitung der Präparate vorschreiben und bei dieser selbst erst die Reinigung vorgenommen haben wollen. Die Pharm. hass. schreibt vor, die Lösung des geprägten Silbers einzudampfen und den salzigen Rückstand in einem eisernen Gefäß so lange bei vorsichtigem Feuer zu erhitzen, bis eine kleine Probe derselben, in Wasser gelöst, durch Blutlaugensalz nicht mehr bräunlich, sondern rein weiß niedergeschlagen wird; ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird die Salzmasse in Wasser gelöst und filtrirt, zur Trockne verdunstet und in einem hessischen Tiegel bei nach und nach verstärktem Feuer soweit erhitzt, bis das Silbersalz vollkommen reducirt ist. Das reinste Silber erhält man, wenn man die Lösung desselben in Salpetersäure mit Kochsalz fällt, den wohl ausgewaschenen Niederschlag in dem 20fachen Volumen Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, aufnimmt und in den Drei reine Eisenbleche so stellt, daß sie ganz davon bedeckt werden; ist der Drei durch seinen ganzen Inhalt schwarz, so ist der Proceß beendigt, die Bleche werden herausgenommen, das anhängende Silber abgospült, dieses mit dem übrigen gehörig ausgewaschen, getrocknet und gegläht oder zusammengesmolzen.

Erklärung. Wenn kupferhaltiges Silber mit Schwefelsäure erhitzt wird, so zersetzt sich ein Theil der letzteren in schwefelige Säure, welche entweicht, und in Sauerstoffgas, welches sich mit dem Kupfer und Silber verbindet und diese so in dem andern Theil Schwefelsäure löslich macht; das dem Silber beigemischte Gold, so wie die Schwefelverbindungen des Silbers und Kupfers werden nicht von der Schwefelsäure gelöst und können daher durch Wasser von der Salzmasse getrennt werden. Wird diese Masse, welche aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Silberoxyd besteht, in ihrem in Wasser gelösten oder aufgeschwemmten Zustand mit metallischem Kupfer in Verührung gesetzt, so tritt der Sauerstoff des Silberoxydes und die da

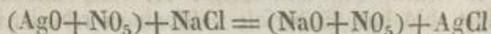
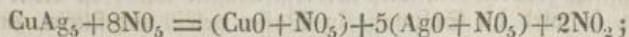
mit verbunden gewesene Schwefelsäure an das Kupfer zu schwefelsaurem Kupferoryd, welches durch Eindampfen krystallisirt erhalten wird, und Silber scheidet sich ab, das durch Schmelzen mit kohlen-saurem Kali von noch anhängenden Unreinigkeiten befreit wird. Nimmt man an, daß das kupferhaltige Silber der Formel  $\text{CuAg}_5$  entsprechend zusammengesetzt ist, so lassen sich die angeführten Prozesse durch die Formeln



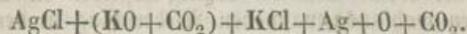
und



ausdrücken. — Ein gleicher Proceß findet statt, wenn kupferhaltiges Silber in Salpetersäure gelöst wird; ein Theil der Salpetersäure zersetzt sich, indem deren Sauerstoff an die Metalle tritt und sie in dem andern Theil Salpetersäure löslich macht; damit kein Verlust statt findet, muß die Salpetersäure frei von Salzsäure sein, indem sich bei Gegenwart dieser Säure unlösliches Chlorsilber bildet; wird die salpetersaure Flüssigkeit mit Kochsalz (Chlornatrium) vermischt, so verläßt der Sauerstoff und die Säure des aufgelösten Silber-salzes das Silber, treten mit dem Natrium zu salpetersaurem Natron zusammen und das freiwerdende Chlor verbindet sich mit dem gleichfalls freiwerdenden Silber zu Chlorsilber, welches in Wasser unlöslich ist, während das Kupfer als salpetersaures Kupferoryd aufgelöst bleibt. Wird das trockene Chlorsilber mit schmelzendem kohlen-sauren Kali (oder kohlen-sauren Natron) zusammengebracht, so tritt das Chlor an das Kalium (oder Natrium) des letzteren, wodurch Chlorkalium (Chlornatrium) gebildet und Silber wird metallisch und der Sauerstoff und die Kohlen-säure gasförmig abgeschieden. In Formeln lassen sich diese Prozesse nachstehend ausdrücken:



und



Auch gebrannter Kalk wirkt auf das Chlorsilber wie das kohlen-saure Kali, nur daß sich Chlorkalium bildet und bloß Sauerstoff abgeschieden wird, denn  $\text{AgCl} + \text{CaO} = \text{CaCl} + \text{Ag} + \text{O}$ , und wirkt auf in Wasser vertheiltes Chlorsilber metallisches Eisen, so wird Eisenchlorür gebildet und Silber abgeschieden, denn  $\text{AgCl} + \text{Fe} = \text{FeCl} + \text{Ag}$ ; der Zusatz von Säure dient bloß dazu, die Bildung von unlöslichem basischen Chloreisen zu vermeiden. — Wird ein kupferhaltiges salpetersaures Silberoryd gelinde erhitzt, so entweicht fürerst die mit dem Kupferoryd verbundene Salpetersäure und dieses wird unlöslich in Wasser, weshalb es dann nicht mehr auf Blutlaugensalz wirken kann; wird das Kupferoryd durch Auflösen und Filtriren entfernt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und die rückständige Salzmasse stärker erhitzt, so entweichen auch die Salpetersäure und Sauerstoff, welche mit dem Silber verbunden waren.

Eigenschaften. Das reine Silber hat die weißeste Metallfarbe und ist der höchsten Politur fähig, krystallisirt in Octaedern und Würfeln

und stellt sich auch dentritisch dar, ist weicher als Kupfer und härter als Gold, jedoch nach diesem das geschmeidigste Metall, indem es sich zu den feinsten Blättchen (bekannt als ächtes Blattsilber, *Argentum soliatum*) und 1 Gran zu einem 400 Fuß langen Draht ausdehnen läßt; sein spec. Gew. variirt zwischen 10,474 bis 10,542; es schmilzt in heller Rothglühige, verflüchtigt sich in der Flamme des Knallgasgebläses oder in dem Focus eines Brennsiegels und nimmt im schmelzenden Zustand aus der atmosphärischen Luft oder aus darauf geworfenem Salpeter Sauerstoffgas auf, welches es jedoch beim Erkalten wieder entläßt, wobei mitunter ein Aufspritzen erfolgt, was das Spritzen des Silbers genannt wird; an der Luft ist es ganz unveränderlich.

**Prüfung.** Reines Silber muß sich in reiner Salpetersäure ohne Rückstand lösen; bleibt ein weißer Niederschlag, so ist Zinn vorhanden; Blei und Kupfer erkennt man dadurch, daß die salpetersaure Lösung des Silbers bei Gegenwart von Blei mit schwefelsaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag und bei Gegenwart von Kupfer mit überschüssigem Ammoniak eine blaue Flüssigkeit gibt; oder man fällt alles Silber durch Kochsalz und prüft die helle Flüssigkeit mit Blutlaugensalz auf Kupfer und mit Schwefelsäure auf Blei; überhaupt darf sie kein Metall weiter enthalten.

**Anwendung.** Das Silber dient in der Pharmacie zur Darstellung mehrerer Präparate und in chemischen Laboratorien zur Darstellung von Ziegeln oder Schalen, in welchen Salpeter oder ägende Alkalien geschmolzen werden, da diese nicht darauf, wohl aber auf das sonst so beständige Platin wirken. Das Blattsilber dient zur Verfilberung der Pillen, die aber keine Schwefelpräparate oder *Asa foetida* enthalten dürfen, weil dadurch die Verfilberung unscheinbar wird, und als Zusatz zu manchen Pulvern. Seine wichtigste Verwendung ist die zu Münzen, Geräthschaften und Schmucksachen, in welchen es immer mit gesetzlich bestimmten oder anzugebenden Mengen von Kupfer vermischt wird, da es für sich zu weich und zu leicht abnußbar ist; auch werden andere metallene Gegende entweder auf trockenem oder auf nassem Wege mit Silber überzogen, um sie gegen die Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit zu schützen.

### A u r u m.

Sol, Rex metallorum; Gold, Sonne oder König der Metalle. Pharm. würt., havar., hass., boruss., slev. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

**Vorkommen und Geschichte.** Das Gold findet sich zwar fast überall, aber an den meisten Orten nur in geringer Menge gewöhnlich gediegen, theils rein, theils mit Schwefel- und Arsenmetallen gemischt, vor; jetzt kommt es in der größten Menge im mittleren und südlichen Amerika und am Ural vor; es ist, wie das Silber, seit den ältesten Zeiten bekannt.

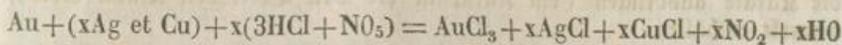
**Gewinnung.** Das gebiegene Gold wird bloß durch Pochen und Schlämmen von seiner Bergart befreit und mit flußbefördernden Mitteln, wie Borax, Salpeter u. s. w. geschmolzen; ist hingegen die Bergart sehr arm an Gold und könnte gegen das Ende des Schlämmens etwas Gold mit fortgeführt werden, so wird der größte Theil des von der Bergart befreiten Metalls entweder mit Blei eingeschmolzen und dieses dann abgetrieben, oder mit Quecksilber behandelt und dieses dann abdestillirt, oder mit Königswasser

ausgezogen. Da die goldhaltigen Kupfer- und Bleierzge gewöhnlich auch Silber enthalten, so werden, um beide edle Metalle zu gewinnen, die Erze mit Blei ausgeschmolzen, das Blei abgetrieben und das Gold von dem Silber durch Behandeln mit Schwefelsäure geschieden, wie beim Silber angegeben worden ist.

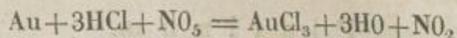
Reinigung. Früher wurde das Gold vom Silber entweder auf trockenem oder auf nassem Wege geschieden; die erstere Methode, die Scheidung durch den Guß mit Schwefel oder Schwefelantimon, besteht darin, daß man entweder das silberhaltige Gold mit Schwefel zusammenschmilzt und der geschmolzenen Masse etwas Bleiglätte zusetzt, um einen Theil des Silbers aus dem gebildeten Schwefelsilber wieder abzuscheiden, und den nach dem Erkalten unter dem Schwefelsilber befindlichen goldreicheren Regulus auf nassem Weg scheidet, oder mit Schwefelantimon zusammenschmilzt, wobei sich Schwefelsilber und Antimongold bilden, welches letztere durch Glühen an der Luft vom Antimon befreit wird. Die andere Methode, die Scheidung durch die Quart, die Quartation oder Quartirung, besteht darin, daß man das Silber von dem Gold durch Salpetersäure scheidet; da aber alles Silber aus seiner Legirung mit Gold nur dann vollständig durch Salpetersäure ausgezogen wird, wenn der Goldgehalt nicht über 20% beträgt, so wird, bei größerem Gehalt an Gold, so viel Silber durch Schmelzung zugesetzt, daß das Gewicht des letzteren etwa das vierfache des Goldes ist. — Um vollkommen reines Gold darzustellen, löst man das im Handel vorkommende Gold, welches mit Silber oder Kupfer oder mit beiden zugleich verzetzt ist, in Königswasser mit Hilfe der Wärme; sind alle metallischen Theile gelöst, so verdünnt man die Auflösung mit Wasser, filtrirt dieselbe, wenn ein Niederschlag vorhanden, und vermischt sie hierauf so lange mit einer Auflösung von frisch bereitetem schwefelsauren Eisenorydul (Eisenvitriol), als noch ein Niederschlag entsteht, der nach dem Abgießen mit schwacher Salzsäure digerirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit etwas Borax und Salpeter zusammengeschnitten wird. Diese Vorschrift hat auch die Pharm. hess. aufgenommen, während alle übrigen oben angeführten Pharmacopöen zur Bereitung des Figuier'schen Goldsalzes nur ein reineres geprägtes Gold vorschreiben, dieses Präparat aber dann fast immer kupferhaltig werden muß. — Die filtrirte Auflösung des Goldes kann auch dadurch zersezt werden, daß man dieselbe mit Dralsäure in einem geräumigen Glaskolben kocht; wenn die Flüssigkeit nach Entfernung des Kolbens vom Feuer von selbst anscheinend fortkocht, so hat die Zersezung begonnen und fährt ohne weitere Erwärmung fort, bis alles Gold ausgeschieden ist.

Erklärung. Wird silber- und kupferhaltiges Gold mit Königswasser, einem Gemische von Salpetersäure und Salzsäure, erhitzt, so wird durch den nicht fest gebundenen Sauerstoff der ersteren der Wasserstoff der Salzsäure angezogen, Wasser gebildet und Salpetergas und Chlor abgeschieden; das letztere verbindet sich im Moment des Freiwerdens mit den Metallen und Chlor-silber scheidet sich ab, wenn Silber vorhanden ist, während Chlorgold und Chlorkupfer gelöst bleiben; wird das Gemische beider mit schwefelsaurem Eisenorydul vermischt, so entzieht das Eisenorydul dem Chlorgold das Chlor, wodurch das Gold metallisch abgeschieden und das Eisenorydul in Eisenoryd und Eisenchlorür verwandelt wird, aber keine Veränderung mit dem Chlorkupfer statt findet. Wird statt des schwefelsauren Eisenoryduls Dralsäure zur Zerlegung der kupferhaltigen Goldlösung angewendet, so wird ein

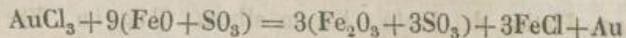
Theil des vorhandenen Wassers zerlegt, indem sich sein Wasserstoff mit dem Chlor des Chlorgoldes verbindet, der freiwerdende Sauerstoff aber die Drähsäure höher oxydirt und in Kohlensäure verwandelt, welche gasförmig entweicht und das Aufschäumen verursacht. In Formeln lassen sich diese Prozesse nachstehend ausdrücken:



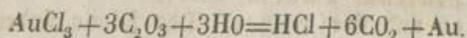
oder besser



und



oder



**Eigenschaften.** Das Gold hat eine eigenthümliche gelbe Farbe und sehr starken Glanz, krystallisirt in Rautendodekaëdern, Oktaëdern, Würfeln und deren Abänderungen, stellt sich beim Fällen durch Eisenvitriol als ein braunes, mattes, beim Druck aber Metallglanz annehmendes Pulver dar und ist beim Fällen mit Drähsäure gewöhnlich ebenfalls pulverig, aber heller, schlägt sich aber dabei mitunter so dicht und zusammenhängend an die Wände des Gefäßes nieder, daß es die Form derselben annimmt; es ist im reinen Zustand fast so weich wie Blei und von allen Metallen das geschmeidigste, denn 1 Gran läßt sich zu einem 500 Fuß langen Draht ausziehen und zu einem Blättchen (ächtes Blattgold, Aurum foliatum) von 57 Quadratzoll ausschlagen; sein spec. Gewicht schwankt, je nachdem es mehr oder minder durch Schlagen oder Walzen zusammengedrückt ist, zwischen 19,4 und 19,65; es schmilzt schwieriger als Silber und Kupfer und zeigt dann einen meergrünen Lichtschein, so wie auch das Blattgold mit meergrüner Farbe halb durchsichtig ist; vor das Knallgasgebläse oder zwischen die Pole einer starken elektrischen Batterie gebracht, verwandelt es sich in Dampf, welcher in die Nähe gebrachte Gegenstände verguldet; es erleidet sonst weder an der Luft noch im Feuer eine Veränderung, wird es aber mit Borax geschmolzen, so wird es blaßgelb und mit Salpeter geschmolzen hochgelb.

**Prüfung.** Das Gold prüft man auf Silber und Kupfer in der Weise, daß man es in Königswasser löst, wo bei Gegenwart des ersteren Silberchlorid sich abscheidet; gibt die Lösung, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, eine blaue Färbung der Flüssigkeit, so ist Kupfer vorhanden.

**Anwendung.** Das Gold wird medicinisch in Form des Blattgoldes zum Vergolden der Pillen und als Zusatz zu einigen Pulvern, aber auch zur Bereitung einiger Präparate benutzt; sonst dient es noch in den chemischen Laboratorien zur Darstellung von Löffeln oder Tiegeln, ferner zum Vergolden verschiedener Schmucksachen und solcher Gegenstände, die sorgfältig gegen Oxydation geschützt werden sollen, wie z. B. zu Bligableitern. Auch dient es wie bekannt, als Ausgleichungsmittel im Handel und wird hiezu nicht allein im ausgeprägten Zustand, sondern auch in Barren benutzt. Da das reine Gold sehr weich ist und durch die dadurch bewirkte Abnutzung der Goldmünzen, goldenen Geräthschaften, Schmucksachen u. s. w. ein großer Verlust an Gold herbeigeführt werden würde, so wird es für diesen Gebrauch nach gesetzlichen Bestimmungen mit Kupfer oder Silber,

oder mit beiden zugleich ausgeprägt und verarbeitet; die Legirung des Goldes mit Silber heißt die weiße Karatirung, die mit Kupfer die rothe Karatirung und die mit beiden die gemischte Karatirung. Diese Legirungen sind sämmtlich härter als Gold und müssen ihren Gehalt an Gold auf den daraus bereiteten Gegenständen in Zahlen, welche die Karate ausdrücken (ein Karat ist der 24te Theil von reinem Gold), bemerkt enthalten.

### Platinum.

Platina, Platina del Pinto, Aurum album; Platin, Weißgold, Kleinsilber, Platina. Pharm. univ.

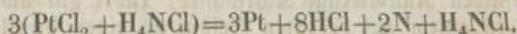
Vorkommen und Geschichte. Das Platin findet sich stets gediegen in mechanischer oder chemischer Vermengung mit Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium (Pluran?), Metalle, die erst später als das Platin entdeckt wurden, und mit Eisen, Kupfer, Gold, Quecksilber (?), Chrom, Titan, Blei u. s. w. Es wurde zuerst in dem goldführenden Sand des Flusses Pinto in Peru, dann aber noch an mehreren Orten in Brasilien, Columbien, Mexiko, auf St. Domingo und Hayti, im Jahr 1822 am Ural und im Jahr 1838 von Fr. Döbereiner in dem goldführenden Sand des Rheins in geringer Menge aufgefunden. Das Platin oder vielmehr sein Erz wurde im Jahr 1741 durch Wood nach Europa gebracht, von dem Spanier Ulloa beschrieben und von Scheffer und Lewis näher untersucht und als ein eigenthümliches Metall erkannt; noch mehrere andere Chemiker beschäftigten sich zu Ende des vorigen Jahrhunderts mit der Untersuchung dieses Metalles, aber erst im Anfange dieses Jahrhunderts wurden die das Platin begleitenden eigenthümlichen Metalle durch die Forschungen von Descotiles, Tennant und Wollaston entdeckt denen im Jahr 1826 Osann das jedoch noch problematische Pluran beifügte. Die chemischen Verhältnisse des Platins erforschten Proust, Vauquelin, Edm. Davy, Tennant, Berzelius und J. W. Döbereiner, die dynamischen aber besonders der letztere.

Gewinnung. Das Platinerz, welches jetzt in sehr großen Mengen am Ural gefunden wird, findet sich gewöhnlich in mehr oder weniger großen Stücken, meist aber in Körnern, in Lagern von verwitterten Gebirgsarten und wird aus diesen auf Schlämmereien geschieden. Das reine Erz zu zerlegen und das Platin abzuschneiden, gelingt nur durch Lösung in Königswasser und Fällen der Lösung mit Salmiak. Nach Wollaston wird überschüssiges Platinerz in einer Retorte mit Königswasser digerirt, welches aus der stärksten Salzsäure und einfachem Scheidewasser zusammengesetzt ist; an die Retorte setzt man eine Vorlage, um die Säure, welche beim Sieden des Inhalts der Retorte übergeht, nicht verloren gehen zu lassen. Die Erhitzung darf nicht höher sein, als daß der Inhalt der Retorte nur schwach siedet und ein langsames Abtröpfeln in die Vorlage statt findet; bei größeren Mengen (1 — 2 Pfund) Platinerz muß die Digestion 3 — 4 Tage fortgesetzt werden. Hört die Entwicklung rother Dämpfe auf und zeigt bei etwas stärkerer Erhitzung ein reines Sieden der Flüssigkeit ohne Entwicklung von Gas, so ist eine der Säuren so weit zersetzt, daß kein Chlor mehr frei werden und auf das Erz wirken kann. Man gießt dann die Lösung von dem ungelösten Erz ab, stellt sie zur Absehung des in ihr

schwimmenden Triberys hin und vermischt dann die abgegossene Flüssigkeit mit einer Auflösung von 1 Th. Salmiak in 5 Th. Wasser (auf 100 Th. Platinerze sind gegen 1000 bis 1500 Th. Königswasser und 41 Th. Salmiak nöthig); der dadurch erhaltene Niederschlag wird nach dem Absetzen mit Wasser gut ausgewaschen, dann stark ausgedrückt, getrocknet und in einem Graphittiegel mit der größten Sorgfalt nur so weit erhitzt, daß der Salmiak und das mit dem Platin verbundene Chlor entweicht, aber die reducirten Platintheilchen nur wenig zusammenintern. Die von dem Niederschlag abgegossene Mutterlauge, so wie das Waschwasser enthalten noch Platin, welches man durch eine blanke Eisenstange metallisch ausscheidet, dann in der gehörigen Menge Königswasser löst, zu 32 Volumentheilen 1 Volumentheil starke Salzsäure setzt und dann mit Salmiaklösung fällt, den Niederschlag ebenfalls gut auswäscht und glüht. — In Rußland wird nach Sobolewskoy in dem Laboratorium des Bergcorps zu Petersburg, wo alles Platinerz verarbeitet wird, dasselbe in Porzellanschalen von 25—35 Pfund Inhalt, von denen 30 in einem Sandbad unter einem Glasdach mit Abzugsöffnungen aufgestellt sind, mit Königswasser aus 3 Theilen Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht und 1 Theil Salpetersäure von 1,34 spec. Gewicht 8 bis 10 Stunden lang digerirt, die Lösung nach dem Klären in Zuckergläsern mit Salmiaklösung vermischt und der erhaltene Niederschlag nach dem Abgießen der Mutterlauge gehörig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht; die Mutterlauge, so wie das erste, dunkel gefärbte Waschwasser wird in Glasretorten bis  $\frac{1}{2}$  des Volumens verdampft, worauf sich nach dem Erkalten Tribisalmiak als ein dunkelpurpurothes, fast schwarzes Pulver niederschlägt; die übrigen Waschwässer werden in Porzellanschalen eingedampft, geglüht und der Rückstand wieder wie Platinerz mit Königswasser behandelt. — Nach Fr. Döbereiner wird die Platinerzlösung erst mit Kreide vermischt, so lange ein Aufbrausen erfolgt; ist die freie Säure hierdurch gesättigt, so vermischt man die Lösung an einem dunklen Orte mit Kalkmilch, so lange als ein dunkelgefärbter Niederschlag erhalten wird und die Flüssigkeit nach dem Umrühren und längerer Ruhe noch alkalische Reaction zeigt; man vermischt sie dann noch mit den 3—4fachen Raummengen Kalkwasser, rührt gut um und läßt sie einige Stunden in einem gut bedeckten Gefäße an einem dunklen Ort stehen, gießt dann die helle Flüssigkeit ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter oder, bei größeren Mengen, auf einen Spitzbeutel, wäscht ihn gehörig aus, vereinigt das Waschwasser mit der abgegossenen Flüssigkeit, vermischt diese mit Salzsäure, daß eine deutliche saure Reaction hervorritt und dampft sie so weit ab, als der ursprüngliche Raum der Platinerzlösung war, worauf man sie mit der Salmiaklösung vermischt, den Niederschlag gut auswäscht, trocknet und glüht, aus dem Waschwasser aber mit Zink oder Eisen und etwas Salzsäure das aufgelöste Platin abscheidet.

Erklärung. Bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser (vergl. Gold) werden Platinchlorid und Chloride von Palladium, Rhodium und Iridium gebildet, die sämmtlich in Wasser löslich sind; wird die Lösung mit Salmiak (Chlorammonium) vermischt, so bilden sich Verbindungen der Chloride mit Chlorammonium, von denen die des Platins in Wasser am wenigsten löslich ist und sich daher als ein gelbes Pulver mit Beimengungen der anderen Doppelsalze, die aber durch sorgfältiges Waschen mit Wasser möglichst entfernt werden. Wollaston beseitigt die Gegenwart dieser die Güte des Platins störenden Salze dadurch, daß er überschüssiges Platinerz

und nur schwache Salpetersäure anwendet, Sobolewsky aber dadurch, daß die Platinerlösung mit einem großen Ueberschuß von Salzsäure versehen ist, da die übrigen Doppelsalze in salzsäurehaltigem Wasser nicht so leicht abgeschieden werden, als in reinem Wasser. Abgesehen davon, daß bei der Befolgung des Wollaston'schen Verfahrens zuletzt ein Erz hinterbleibt, welches immer noch bedeutende Mengen Platin enthält, aber immer reicher an Iridium wird und so die späteren Lösungen desselben in Königswasser immer reicher an Irid werden, so ist eine absolute Trennung der Doppelsalze durch Waschen mit Wasser unausführbar, da sich immer Platinsalmiak in dem Waschwasser löst und Minima von Iridsalmiak zurückbleiben, wovon man sich dadurch überzeugen kann, daß man den geglähten Platinsalmiak in überschüssigem, aber schwachem Königswasser löst, wo zuletzt immer ein schwarzer, Irid und Rhodium haltiger Rückstand bleibt. Nach des Verfassers Methode aber wird diese Verunreinigung beseitigt, wird nämlich eine neutrale Platinerlösung mit in Wasser zertheiltem Kalkhydrat oder Kalkwasser vermischt, so werden sowohl die Chloride von Rhodium, Iridium und Palladium (letzteres nur theilweise), als auch die des Eisens, Kupfers, Bleies u. s. w. zerlegt; es bilden sich Chlorcalcium und Dryde, welche sich mit dem überschüssig zugesetzten Kalk als Niederschlag absondern; das Platinchlorid aber wird nur dann durch Kalkmilch gefällt (jedoch nicht als Dryd, sondern als eine Verbindung von platinfaurem Kalk mit Chlorcalcium), wenn die Flüssigkeit der Einwirkung der Sonnenstrahlen oder des starken Tageslichts ausgesetzt wird, oder (als Platinoryd) wenn sie erwärmt wird, weßhalb Licht und Erwärmung vermieden werden müssen. Würde die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit für sich eingedampft, so müßte Platinoryd niedergeschlagen werden, was aber vermieden wird, wenn man Salzsäure zusetzt; der durch Salmiak darin hervorgebrachte Niederschlag ist reiner Platinsalmiak, dem durch gehöriges Waschen mit Wasser das Chlorcalcium und der überschüssig zugesetzte Salmiak entzogen werden muß. Wird der Platinsalmiak ( $=\text{PtCl}_2 + \text{H}_4\text{NCl}$ ) für sich erhitzt, so zerfällt er in Salmiak, Salzsäure und Stickgas, welche entweichen und leichte Platintheilchen mit fortreisen, wenn die Erhitzung zu heftig ist, und metallisches Platin, denn



Das durch Glühen des Platinsalmiaks erhaltene Platin stellt eine schwach zusammenhängende, graue, glanzlose, schwammige Masse dar und heißt Platinschwamm, Platinum spongiosum, Spongia-Platini; da es aber selbst in dem stärksten Feuer eines Porcellanofens nicht zum Schmelzen gebracht werden kann, aber wie das Eisen schweißbar ist und sich durch Druck, Hämmern u. s. w. in eine dichte, zusammenhängende schmiedbare Metallmasse verwandeln läßt, so wird in Petersburg der Platinschwamm in einem messingenen Mörser mit messingenen Pistill zerrieben, durch ein feines Sieb gestiebt, das Pulver in eine gußeiserne cylindrische Form gebracht, hierin mittels eines fest einpassenden stählernen Stempels und einer mächtigen Schraubenpresse stark zusammengedrückt und wenn bei wiederholten Schlägen der Presse keine weitere Verdichtung statt findet, der gebildete Platincylinder herausgenommen; mehrere solche Cylinder werden in einen Porcellanofen gesetzt und hierin gegen  $1\frac{1}{2}$  Tag der stärksten Hitze ausgesetzt, wodurch sie sehr schmiedbar und zu jedem Gebrauch tauglich werden; sie werden

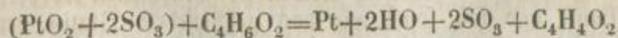
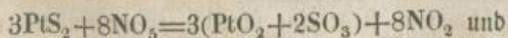
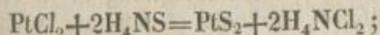
zu Barren ausgeschmiedet oder in Blätter von verlangter Größe und Dicke ausgewalzt. Ein anderes Verfahren befolgte Wollaston zur Schmiedbarmachung des Platins; der Platinschwamm wird zwischen den Händen zu Pulver zerrieben; die größeren Theile werden durch Sieben durch feine Leinwand getrennt und durch Reiben in einem hölzernen Mörser mit einem hölzernen Pistill zerkleinert; das dabei sich bildende Pulver kann durch Schlemmen mit reinem Wasser ausgezogen werden; durch wiederholtes Auswaschen, Umrühren und Abgießen können die zarteren Theile des Platinpulvers ebenfalls rein erhalten werden. Nach dem Absetzen des gereinigten Platinpulvers wird das Wasser abgegossen und der Brei in Formen gebracht, welche Messingcylinder von  $6\frac{3}{4}$  Zoll Länge darstellen, die oben 1,12 Zoll, unten  $\frac{1}{4}$  Zoll vom Boden 1,23 Zoll Durchmesser haben und unten mit einem  $\frac{1}{4}$  Zoll hineingehenden Stahlstöpsel verschlossen werden. Die Form ist zuvor mit Speck ausgestrichen und der Stöpsel mit Fließpapier umgeben, weil er sich dann besser herausnehmen und auch Wasser entweichen läßt; sie wird aufrecht in Wasser gesetzt, mit Wasser angefüllt und dann der Platinbrei hineingegeben; ist sie davon gefüllt, so wird der Brei erst mit weichem Papier und dann mit wollenem Zeug bedeckt und das Wasser theilweise mittels einer hölzernen Keule herausgedrückt, worauf man eine Kupferplatte auslegt und die Form unter eine mächtige Presse bringt, wo das Platin so viel wie möglich zusammengedrückt wird; dann wird der gebildete Platinkuchen herausgenommen und zur Entfernung der noch anhängenden Feuchtigkeit und fettigen Theile und zur Erreichung eines höheren Grades von Cohäsion über Kohlenfeuer bis zum Rothglühen erhitzt und endlich in einem gut ziehenden Windofen geglüht, wo man ihn auf eine,  $2\frac{1}{2}$  Zoll über dem Roß befindliche irdene, mit einer Lage reinem Quarzsand bestreute Unterlage legt und mit einem umgekehrten cylindrischen Topf von feuerfester Tiegelmasse so bedeckt, daß dieser mit seinem offenen Ende auf der Sandlage ruht und nirgends das Platin berührt; hier muß die stärkste Hitze ohngefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gegeben werden, worauf man noch 4—5 Minuten schwächer erhitzt und dann den Platinkuchen noch heiß herausgenommen auf einen Ambos stellt, wo er mit einem schweren Hammer von oben herab geschlagen wird; biegt sich der Cylinder hierbei, so darf er nicht von den Seiten her gehämmert werden, weil er dann zerbrechen würde, sondern muß durch gehörig geführte Schläge auf die Enden wieder gerade geschlagen werden. Das so vorgerichtete Platin wird dann von den eisenhaltigen Schüppchen auf die Weise befreit, daß man seine Oberfläche mit einem befeuchteten Gemenge von gleichen Theilen krySTALLISIRTEM BORAX und gemeinem Weinstein bestreicht und es auf einer Platinmulde unter einem umgestürzten Topfe wiederum der Hitze des Windofens aussetzt und unmittelbar nach dem Herausnehmen in verdünnte Schwefelsäure wirft, welche den anhängenden Fluß in wenigen Stunden wegnimmt und reines Platin hinterläßt. — Diese Methode gibt ein viel besseres Platin, als die in Petersburg gebräuchliche. — Schon der Graf von Sickingen stellte aus Platinschwamm schmiedbares Platin zu Ende des vorigen Jahrhunderts und Leithner im Anfang dieses Jahrhunderts dar. Auch wurde in Paris nach Charb's Angaben von Jeannetty ein schmiedbares Platin auf die Weise dargestellt, daß 3 Theile ausgesuchtes Platinerz, 6 Theile arsenige Säure und 2 Theile gereinigte Potasche mit einander vermengt nach und nach in einem wohlherhitzten Tiegel gebracht und unter öfterem

Umrühren einem so starken Feuer ausgesetzt wird, daß Alles gehörig im Flusse ist, wodurch das in dem Platinerz enthaltene Eisen und Kupfer und wahrscheinlich auch der größte Theil des Rhodiums und Osmiums auf Kosten der arsenigen Säure oxydirt und in die Salzschlacke übergeführt wird, während sich das Platin mit dem theilweise reducirten Arsen verbindet, welches eine gutschmelzende Legierung von Arsenplatin bildet, das noch ein- oder zweimal mit arseniger Säure und Potasche umgeschmolzen, zu einem dünnen Kuchen ausgegossen und dieser dann in einem Muffelofen so lange geröstet und gehämmert wird, bis das Arsen oxydirt und das Platin gehörig dicht ist.

Eine dritte Form des Platins ist die im so fein zertheilten Zustand, daß es schwarz erscheint und deshalb auch Platinmohr, Platinschwarz, Platinkohle, Platinatrum, Aethiops Platinae (Pharm. univ.) genannt wird. Der Platinmohr kann auf verschiedene Weisen dargestellt werden. 1) Nach der ursprünglichen Vorschrift von Edm. Davy, welcher das Präparat für Platinsuboxydul erklärte, bis Liebig nachwies, daß es höchst feinzertheiltes metallisches Platin sei, wird eine neutrale Auflösung von Platinchlorid durch Schwefelwasserstoffgas, Schwefelammonium oder schwefelwasserstoffsaures Schwefelnatrium niedergeschlagen, das erhaltene Schwefelplatin auf einem Filter mit Wasser gehörig ausgewaschen, getrocknet und hierauf in einer Porcellanschale mit rauchender Salpetersäure so lange und so oft erhitzt, bis Alles in eine durchsichtige braune Masse verwandelt ist, welche aus schwefelsaurem Platinoryd und Salpetersäure besteht und durch fortgesetztes Erhitzen von der Salpetersäure befreit wird; der Rückstand wird dann in 4—6 Theilen Wasser gelöst, die Auflösung mit ihrem gleichen Volumen schwachem Weingeist vermischt und dann entweder gelinder erwärmt oder dem Sonnenlicht ausgesetzt, bis alles Platin ausgefällt ist und die überstehende Flüssigkeit ganz farblos erscheint; das niedergeschlagene Platin wird einige Male mit kochendem Wasser ausgewaschen, dann mit schwacher Kalilauge ausgekocht und hierauf wieder mit Wasser ausgekocht und getrocknet. 2) Nach Liebig wird reines Platinchlorür mit starker Aetkalilauge bis zur Auflösung erhitzt und die vom Feuer entfernte Flüssigkeit in kleinen Portionen mit Weingeist vermischt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und alles Platin als Mohr abgeschieden ist. 3) Nach J. W. Döbereiner wird Zink in einem heissischen Tiegel bei nach und nach bis zum Weißglühen gesteigerter Temperatur mit der Hälfte oder seinem gleichen Gewicht reinem Platin zusammenschmolzen, nach dem Erkalten pulverisirt und so oft mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, als noch Wasserstoffgas entwickelt wird; die zurückbleibende schwarze pulverige Masse wird nach dem Auswaschen mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, durch Kalilauge entfäuert und zuletzt mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. 4) Ebenfalls nach J. W. Döbereiner werden 166 Theile wasserfreies und möglichst neutrales Platinchlorid mit 143 Theilen krystallisirtem kohlenensäuerlichem Natron, 60—70 Theilen wasserfreiem ameisensauren Natron (oder 286 Theile krystallisirtes kohlenensäuerliches Natron und 46 Theile Ameisensäurehydrat) und der gehörigen Menge Wasser vermischt und sehr gelinde erwärmt, wo sich bald unter sehr stürmischer Entwicklung von Kohlenäuregas das Platin reducirt, welches mit Wasser gereinigt und getrocknet wird. 5) Gleichfalls nach J. W. Döbereiner wird Chlorplatinalkalium mit einer heißen Auflösung von Aetkali in Branntwein

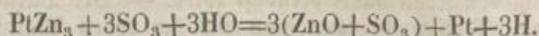
übergossen und 8—10 Tage lang dem Sonnen- oder Tageslicht ausgesetzt, wobei sich ebenfalls das Platin reducirt. — 6) Oder ebenfalls nach J. W. Döbereiner werden 16 Theile Platinchlorid in 80 Theilen Wasser gelöst, mit 40 bis 48 Theilen krystallisirtem kohlenfauren Natron vermischt und zu der Lösung 4 bis 8 Theile Zucker oder Alkohol gesetzt; man erhitzt dann die Flüssigkeit bis zum Sieden und erhält sie hierbei so lange, bis die Entwicklung von Kohlenensäure beendigt wird. — Bei Darstellung großer Quantitäten von Platinmohr kann man sich der rohen Platinerzlösung bedienen, diese mit so viel kohlenfäuerlichem Natron vermischen, daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, die dadurch gefällten Dryde von Iridium, Rhodium, Eisen, Kupfer, Blei u. s. w. durch Filtriren entfernen und die Flüssigkeit in einen gehörig großen Glasballon geben, der in einem Kessel auf einem Strohfranz steht und mit Wasser umgeben ist; man gibt dann die gehörige Menge kohlenfaures Natron und Zucker oder Alkohol hinzu und erhitzt den Kessel über Kohlenfeuer oder dergleichen bis zum Sieden des Wassers, welches seine Temperatur auch der in dem Ballon befindlichen Flüssigkeit mittheilt; diese wird dabei anfangs trübe, dann dunkelbraun und zuletzt schwarz; das Wasser wird, wenn diese Veränderung eingetreten ist, noch ungefähr 10 Minuten im Sieden erhalten, bis die Entwicklung des ziemlich lebhaft aufstretenden Kohlenfäuregases beendigt ist. Das abgeschiedene Platin wird gehörig ausgewaschen und auf vielfach zusammengelegtem Löschpapier in warmer Luft getrocknet. 7) Nach Fr. Döbereiner wird die durch Fällen der rohen Platinerzslüfung mit Kalkmilch und Filtriren erhaltene Flüssigkeit entweder in der Wärme mit ameisenfaurem Kalk behandelt oder mit Salzfäure angefäuert und so lange mit Zink in Berührung gesetzt, bis alles Platin als Platinmohr niedergeschlagen ist, der aber, wenn er mittels Zink dargestellt worden ist, erst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Kallauge und endlich mit vielem Wasser behandelt werden muß.

Bei der angegebenen Verfahrungsweise zur Darstellung des Platinmohrs sind verschiedene Erklärungen nothwendig: 1) Wird Platinchlorid mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium behandelt, so bildet sich Schwefelplatin und Salzfäure oder Salmiak; durch Behandlung des Schwefelplatin mit Salpetersäure wird diese zerlegt, indem sie einen Theil ihres Sauerstoffes sowohl an das Platin als an den Schwefel gibt und schwefelsaures Platinoryd bildet, während Salpetergas entweicht; kommt das schwefelsaure Platinoryd mit Alkohol in Berührung, so wird das Platin reducirt, indem sich sein Sauerstoff mit einem Theil Wasserstoff des Alkohols verbindet und diesen in Sauerstoffäther verwandelt; die hier thätigen Proceffe lassen sich durch die Formeln

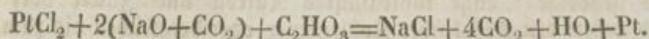


ausdrücken. 2) Wenn Kali mit Platinchlorür in Berührung kommt, so wird Platinorydul mit Chlorkalium gebildet, das Platinorydul wie bei 1. durch den Alkohol in der Wärme reducirt. 3) Wird eine Legierung von

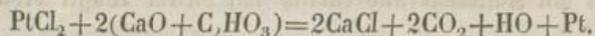
Platin und Zink mit wässriger Schwefelsäure in Berührung gebracht, so wird durch das Bestreben der Schwefelsäure, sich mit einem basischen Oxyd zu verbinden, das Zink bestimmt, Wasser zu zerlegen, sich mit dessen Sauerstoff und dann mit Schwefelsäure zu verbinden, während Wasserstoff gasförmig und Platin pulverförmig abgeschieden wird, was nachstehende Formel ausdrückt



4) Wirken Platinchlorid, kohlen-saures Natron und Ameisensäure auf einander, so verbindet sich das Chlor mit dem Natrium des Natron und der freiwerdende Sauerstoff mit der Ameisensäure zu Kohlen-säure und Wasser, was durch die Formel



ausgedrückt wird; richtiger mag aber die Theorie sein, daß das Chlorplatin erst in Platinoryd und dieses durch Ameisensäure in Platinmohr verwandelt werde. 5) Durch das Kali wird das in dem Chlorplatinfallium enthaltene Chlorplatin in Platinoryd und dieses durch den Alkohol in Platinmohr verwandelt, also wie bei 2. mit der Abänderung, daß hier Platinoryd ins Spiel kommt. 6) Die Theorie dieser Methode ist der von 4. analog, nur daß hier der Zucker ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) in Kohlen-säure und Wasser ( $\text{CO}_2$  und  $\text{HO}$ ) verwandelt wird. 7) Wirkt Zink auf Platinchlorid, so verbindet sich das Chlor mit dem Zink, und Platin wird abgeschieden; bei Anwendung des ameisen-sauren Kalkes kommt die Theorie von 4. in Anwendung, denn



Eigenschaften des Platins in seinen verschiedenen Aggregatzuständen. Das geschmiedete Platin ist fast silberweiß, nimmt beim Poliren vollkommenen Spiegelglanz an, ist weicher als Silber, höchst geschmeidig, fast eben so zähe wie Eisen und so dehnbar, daß es sich zu sehr feinem Draht ausziehen und zu äußerst dünnen Blättchen ausschlagen läßt; es hat nach Berzelius ein spec. Gewicht von 21,45, nach Wollaston 21,53, nach Klaproth aber 21,74 und ist in Ofenfeuer nicht schmelzbar, erweicht sich aber in strenger Hitze und ist dann schweißbar; vor der durch Sauerstoffgas belebten Alkoholflamme, in dem Knallgasgebläse und zwischen den Polen einer starken elektrischen Säule ist es unter Funkenprühen schmelzbar; seine Ausdehnung ist in der Wärme nicht viel stärker als die des Glases, weshalb es sich mit diesem zusammenschmelzen läßt, ohne beim Erkalten abzuspringen.

Der Platinschwamm stellt eine schwach zusammenhängende graue und glanzlose Masse dar, welche durch Reiben zwischen harten Körpern Metallglanz annimmt und sich sonst wie das geschmiedete Platin verhält; er zeichnet sich aber noch dadurch aus, daß er, in Knallgas oder in der atmosphärischen Luft vor ausströmendes Wasserstoffgas gebracht, fast augenblicklich weißglühend wird und das Wasserstoffgas entzündet. Die Natur dieser Eigenschaft ist bis jetzt noch nicht genügend erforscht, doch scheint sie

darauf zu beruhen, daß sich der Platinschwamm mit verdichtetem Sauerstoffgas mechanisch verbindet; sie hängt auch nicht von der Masse, sondern von der Textur ab, so daß faseriger Platinschwamm besser wirkt als mehr verdichteter oder mit erdigen Theilen vermengter, welcher aber, selbst wenn er z. B. mit dem achtfachen seines Gewichtes Löpferthon vermengt und gegläht worden ist, dann immer noch die Eigenschaft besitzt, das Wasserstoffgas zu bestimmen, sich mit vorhandenem Sauerstoffgas zu verbinden, selbst wenn eines dieser Gasarten in solcher Menge vorhanden ist, daß der elektrische Funken nicht mehr darauf wirkt. Die das Wasserstoffgas entzündende Kraft des Platinschwammes wird vernichtet, wenn er mit ammoniakalischer Luft in Berührung steht, wird aber durch die Dämpfe rauchender Salpetersäure oder schwaches Glühen wieder hervorgerufen. — In erhitzter Temperatur hat der Platinschwamm noch folgende, der vorigen ähnliche Eigenschaften: mit atmosphärischer Luft gemengtes Ammoniak vollständig in wasserhaltige Salpetersäure, mit atmosphärischer Luft vermengtes Ammoniak in Salpetersäure und Kohlenensäure, die verschiedenen Drydationsstufen des Stickstoffes mit hinreichendem Wasserstoffgas vermengt, oft ohne Hülfe von Wärme und mit häufig eintretenden Explosionen in Ammoniak, Cyan mit Wasserstoff in cyanwasserstoffsaures Ammoniak, ölbildendes Gas mit überschüssigem Stickstoffoxydgas in Wasser, Stickstoff, Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure und Kohlenensäure, Stickstoffoxydgas mit überschüssigem Aetherdampf unter gleichzeitiger Bildung von Wasser und ölbildendem Gas und Absetzen von Kohle in Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure, alle gasförmigen oder verdampfbaren Metalloide in Vermischung mit Wasserstoff in Wasserstoffverbindungen, mit Wasserstoff vermengte Essigsäuredämpfe in Essigsäure und Wasser, und mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas vermengte schwefelige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, während dadurch freier Stickstoff weder mit Sauerstoff noch mit Wasserstoff verbunden werden kann.

Der Platinmohr stellt ein feines, stark abfärbendes, sammet schwarzes Pulver von 16,0 bis 17,0 spec. Gewicht dar, welches beim starken Erwärmen blühend verpufft und die merkwürdige Eigenschaft hat, das Knallgas, den Holzgeist und den Alkohol zu entzünden oder letzteren in seinem wasserhaltigen und mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft vermengten Zustand nach und nach, so wie auch ölbildendes Gas in Essigsäure, schwefelige Säure unter Gegenwart von Sauerstoffgas in Schwefelsäure und Mannit in seinem in Wasser gelösten Zustand in eine unlösliche, gummiartige Säure, Glycerin aber in eine in Alkohol lösliche, nicht krystallisirbare Säure und Ameisensäure und Dralsäure in Kohlenensäure zu verwandeln. Diese Eigenschaft ist durch das mechanisch absorbirte Sauerstoffgas bedingt und ist fortdauernd, wenn der Platinmohr mit atmosphärischer Luft in Berührung bleibt, d. h. der zur Umwandlung jener Substanzen verbrauchte Sauerstoff wird immer aus der Luft wieder angezogen, weshalb der Platinmohr von J. W. Döbereiner's einer Dryrrhophon, Sauerstoffsauger, genannt worden ist. Die Menge des von dem Platinmohr verschluckten Sauerstoffgas ist nach seiner Bereitung sehr verschieden, indem nach J. W. Döbereiner's Untersuchungen

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 10 Gr. des durch Zink gefällten Platinmohrs | 0,210 Kub. Zoll Sauerstoffgas |
| 10 " " " Zucker                             | 0,375 " " "                   |
| 10 " " nach Davy dargest.                   | 0,550 " " "                   |

ober, wenn man das spec. Gewicht des Platinmohrs zu 16,0 annimmt, wonach 1 Kubizoll 4608 Gran wiegen,

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1 Kub. Z. des durch Zink gefällten Platinmohrs | 96,768 Kub. Z. Sauerstoffg. |
| 1 " " " "                                      | 172,800 " "                 |
| 1 " " nach Davy bereitetem " "                 | 253,440 " "                 |

enthalten, daß also in dem Davy'schen Präparat der Sauerstoff ungefähr bis zu  $\frac{1}{4}$  Kub. Zoll verdichtet ist und das Präparat gegen letzteren eine verdichtende Kraft ausübt, die etwas mehr als dem Druck von 1000 Atmosphären gleich ist. Der durch Ameisensäure aus Platinchlorid dargestellte Platinmoor enthält nur wenig mehr Sauerstoff verdichtet, als der durch Zucker dargestellte, wirkt aber so energisch auf den Alkohol, daß dieser oft bei erfolglicher Berührung augenblicklich entzündet wird, was selbst das Davy'sche Präparat nicht in dem Maß vermag. — Bei Behandlung des Platinmoors, er mag frisch bereitet oder mit Wasserstoffgas, Ameisensäure u. s. w. in Thätigkeit, aber wieder im gereinigten Zustand mit Luft in Berührung gewesen sein, mit Salzsäure wird Platinchlorür und Platinchlorid gebildet, indem der Sauerstoff den Wasserstoff der Salzsäure anzieht und das freigewordene Chlor sich mit Platin verbindet; das Platinchlorür ist unlöslich und veranlaßt, daß das Platin keinen Sauerstoff mehr absorbiert; wird das so unthätig gemachte Platin aber mit einer alkoholhaltigen Kalilösung behandelt, so wird das Chlorür zerlegt und das Platin erhält seine Sauerstoff einsaugende Eigenschaft wieder.

Anwendung. Das geschmiedete Platin wird jetzt zur Verfertigung großer und kleiner Kessel, Schmelztiegel, Retorten, großer und kleiner Schalen, zur Verfertigung von verschiedenen starken Blechen und Drähten benutzt, Gegenstände, welche sich ganz unentbehrlich gemacht haben, da sie sich gegen Feuer und die meisten chemischen Agentien ganz refraktär verhalten (über Vorsichtsmaßregeln beim Gebrauch der Platinegefäße siehe Bd. 1. S. 56.; haben sie jedoch Löcher oder Risse bekommen, so können sie entweder nach Berzelius mit Gold zugelöthet werden, was jedoch nicht von langer Dauer ist, oder man soll nach Marr kleine Platinstreifen mit Platinstiften aufnageln, bis zum Weißglühen erhitzen und die bedeckte Stelle gelinde hämmern, ohne eine Formveränderung zu veranlassen, und Glühen und Hämmern mehrere Male wiederholen, oder endlich und am zweckmäßigsten nach Leuthner wird angegeben, das Loch oder den Riß mit einem Brei aus gepulvertem Platinschwamm und Terpentinöl mehrere Male auszufüllen und zu überziehen, nach dem Trocknen der verschiedenen Ueberzüge das Gefäß in einer Muffel oder einem Schmelztiegel bis zum Weißglühen zu erhitzen, dann zu hämmern und das Glühen und Hämmern so oft zu wiederholen, bis die schadhafte Stelle ganz unsichtbar geworden ist). In Rußland werden seit mehreren Jahren Münzen von 3 Silberrubel an Werth ausgeprägt. — Der Platinschwamm dient als solcher vorzüglich zur Darstellung der sog. Platinschwämmchen, welche in den Zündmaschinen zur Entzündung des Knallgases dienen, zu eudiometrischen Untersuchungen in Form der sog. Döbereiner'schen Platinpillen mit Thon vermenget, zur Darstellung des geschmiedeten Platins, zur Verwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure u. s. w. und der Platinmoor vorzugsweise zur Umwandlung des Alkohols in Essigsäure, theils Behufs der Fabrikation derselben im Großen, theils zur bloßen Entwicklung und Verbreitung derselben in

der atmosphärischen Luft in den sog. Döbereiner'schen Essiglämpchen. Man richtet dieselben auf die Weise vor, daß man auf einem kleinen, sehr flachen Trichter 4—6 Fäden Garn, welche durch die Röhre des Trichters gezogen sind, nach allen Seiten auslegt, den Trichter und die Fäden mit befeuchtetem Platinmoor bedeckt und die Röhre des Trichters mittels eines durchbohrten Korkes in ein Gefäß befestigt, in welchem sich reiner Weingeist befindet; dieser wird durch die Capillarität der Fäden in die Höhe gezogen, kommt mit dem Platinmoor in Berührung und verwandelt sich in Essigsäure, welche durch die stattfindende Erwärmung verdampft und sich der atmosphärischen Luft mittheilt. — Eine anderweite Anwendung gab J. W. Döbereiner dem Platin dadurch, daß er ein Verfahren ermittelte, dasselbe im höchst feinertheilten Zustand, aber mit spiegelglänzender Oberfläche, so fest auf Glas oder Porcellan zu befestigen, daß es durch mechanische Mittel nicht abgelöst werden kann. Das hierzu erforderliche vorbereitende Verfahren besteht darin, daß man wasserfreies und vollkommen chemisch-reines Platinchlorid mehrere Male in seinem gleichen Gewicht absolutem Alkohol auflöst und die Auflösung bei sehr gelinder Wärme abdampft, bis sie nicht mehr von Salmiak gefällt wird; das Platinchlorid verwandelt sich dabei in Platinchlorür und der Alkohol in Chloräther, welche, wenn der Proceß beendigt ist, mit einander eine dunkelbraune Masse bilden, die sich schon bei zu raschem Verdampfen bis zur Trockne leicht verkohlt; diese Masse wird, wenn sie nicht mehr auf Salmiak wirkt, in der 10 bis 20fachen Gewichtsmenge Weingeist gelöst und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäß und an einem dunklen Ort aufbewahrt. — Zur Ueberziehung des Glases oder Porcellans mit Platin werden jene zuvor sorgfältig gereinigt und dann einige Augenblicke mit der Fläche, welche mit Platin überzogen werden soll, in die erwähnte Auflösung getaucht; man läßt die überflüssige Auflösung abtropfen, dreht dann den nur noch mit einer dünnen Lage derselben bedeckten Gegenstand nach allen Richtungen, damit sich die Flüssigkeit gleichmäßig vertheilt und eintrocknen kann und erhitzt ihn hierauf in der Flamme einer Spirituslampe oder im Muffelofen bis zum Glühen; erscheint der Gegenstand nach dem Erkalten nicht vollkommen mit Platin überzogen, so wird die Operation wiederholt. — Ein matter Ueberzug von Platin wird erhalten, wenn man die hierzu bestimmten Stellen mit einer Mischung aus schwefelsaurem Platinoryd und der erwähnten Platinchlorürauflösung mittels eines Pinsels bestreicht und nach dem Trocknen glüht. Dieser Ueberzug verhält sich gegen Alkoholdampf, wie fein zertheiltes Platin, er verwandelt ihn nämlich unter fortwährendem Glühen in Lampensäure. J. W. Döbereiner hat dieses Verhalten benutzt, um sog. Glüh- oder Duftlämpchen einzurichten, welche auf die Weise dargestellt werden, daß man eine zugeschmolzene, am oberen Ende mit mehreren Kugeln versehene Glasröhre auf die angegebene Weise mit Platin spiegelglänzend und dann ungefähr in der Mitte an einer Stelle matt überzieht, diese Röhre nach dem Erkalten in eine mit einem Docht versehene Hülse bis an die matte Stelle eindrückt, die Hülse in ein anderes Gefäß stellt, in welchem sich mit angenehm riechenden ätherischen Oelen gemischter Weingeist oder kölnisches Wasser befindet, und dieses, wenn sich der Docht damit geschwängert hat, an der äußeren Seite des Dochtes entzündet und so lange brennen läßt, bis die matt überzogene Stelle glüht, worauf man die Flamme so vorsichtig auslöscht, daß die matte Stelle

nicht abgekühlt wird, welche unter Verbreitung eines ätherisch-säuerlichen Geruches so lange fortglüht, als noch flüchtige Flüssigkeit in dem Gefäß enthalten ist.

Diese vielseitige Anwendung des Platins, denen noch manche andere minder wichtige beigefügt werden könnten, haben die Ahnung wahr gemacht, die schon in dem Macquer'schen chemischen Wörterbuch vom Jahr 1779, also wenige Jahre nach seiner Entdeckung, ausgesprochen worden ist, nämlich „man hat Ursache zu hoffen, daß wenn man dieselbe (die spanische Regierung, welche den Gebrauch oder die Ausbeute des Platins entweder wegen einer aus ihm verfertigten, dem Gold ähnlichen Legirung, wodurch Betrügereien verursacht wurden, oder wegen der schweren Bearbeitung der platinhaltigen Goldjerze verboten hatte) überzeugt haben wird, die menschliche Gesellschaft nicht lange mehr einer Materie beraubt werde, die ihr sehr vortheilhaft werden, und die insbesondere der Krone Spanien, als der (zu jener Zeit) einzigen Eigenthümerin eines so kostbaren Schatzes, neue Quellen des Reichthums verschaffen kann.“

**Analyse der Platinerze.** Die Zerlegung des Platinerzes gehört zu denjenigen chemischen Arbeiten, welche nur von geübten und mit der größten Genauigkeit arbeitenden Chemikern mit Zuverlässigkeit ausgeführt werden können, und darf von angehenden Chemikern nur versuchsweise ausgeführt werden. Sie ist ihnen aber in dieser Beziehung zu empfehlen, da eine Mannichfaltigkeit chemischer Operationen zur Ausführung dieser Analyse erforderlich ist, wodurch Uebung im chemischen Experimentiren erlangt wird.

Die Analyse des Platinerzes beginnt mit mechanischen Mitteln, indem man durch einen Strom von Luft oder Wasser die beigemengten fremdartigen Stoffe entfernt, diejenigen Körner des Erzes, welche sich durch ihr Aussehen von einander unterscheiden, durch Aussuchen von einander trennt und zuletzt mittels des Magnetes versucht, metallische Glitter von Eisen oder einer magnetischen Legirung von Eisen und Platin auszuziehen.

Hierauf behandelt man die scharf getrocknete, aber nicht geglühete Probe des ausgesuchten Erzes mit verdünnter Chlornasserstoffsäure, wodurch sie von einem mitunter vorkommenden Ueberzug von Eisenoryd befreit wird. Nach Entfernung der salzsauren eisenhaltigen Flüssigkeit kann die Probe nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen werden, um die Menge des Eisens aus dem Verlust sowohl, als auch durch Fällung, aus der Flüssigkeit zu bestimmen; sie wird dann bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeitlang mit verdünntem Königswasser in Berührung gesetzt, wodurch adhären- des Quecksilber und Gold (welches letztere man großen Theils schon durch Aussuchen entfernen kann) gelöst werden.

Die Auflösung des so gereinigten und wiederum gewogenen Platinerzes wird in einer mit einer immer kühl zu erhaltenden Vorlage versehenen Retorte mit Königswasser vorgenommen, bei einer Temperatur, daß die saure Flüssigkeit nur schwach waltet und das Destillat nur langsam abtröpfelt; wird das Königswasser unwirksam, d. h. findet keine weitere Lösung des Erzes statt, was man an dem Ausbleiben der rothen Dämpfe von salpetriger Säure bemerkt, so läßt man die Flüssigkeit klären, gießt auf den Rückstand so oft Wasser, bis dieses farblos abgegossen werden kann, und versucht durch eine neue, aber minder große Portion Königswasser, lösliche Theile aus dem Rückstand auszuziehen; wird das Königswasser nach mehrstündiger Digestion nicht mehr merklich gefärbt, so ist die Einwirkung

beendigt und die Lösung wird nach dem Klären abgegossen, der Rückstand mehrere Male mit Wasser ausgewaschen und gewogen. Die Lösung der in dem Platinerz enthaltenen löslichen Theile in Königswasser geschieht auf diese Weise zwar langsam, aber vollständig und es bleibt nur etwas Iridosmium zurück, während dasjenige Irid und Osmium, welches mit Platin verbunden war, ebenfalls in dem aufgelösten Zustand übergeführt worden ist, ersteres als Iridchlorid in der Lösung der anderen Metalle, letzteres oxydirt in dem Destillat befindlich.

Größere Stücke von Platinerz, wie sie jetzt häufig am Ural gefunden werden, können auf diese Weise nicht sogleich gelöst werden, da die Einwirkung des Königswassers zu lange Zeit fortgesetzt werden muß, ohne eine vollkommene Auflösung aller löslichen Theile zu bewirken. Sie werden zuvor mit der 3 — 4 fachen Gewichtsmenge Zink in einer nach und nach bis zur Weißglühhitze gesteigerten Temperatur zusammenschmolzen, das erkaltete Metallgemisch zerstoßen, und so lange und so oft mit Schwefelsäure, die mit der 3 — 5 fachen Gewichtsmenge Wasser vermischt worden ist, behandelt, als noch eine Einwirkung und Entwicklung von Wasserstoffgas wahrnehmbar ist. Die mit dem Zink verbunden gewesenen Metalle des Platinerzes hinterbleiben als ein schwarzes Pulver, welches sich schon in der vierfachen seines Gewichtes Königswasser löst.

Proust empfiehlt zur Lösung des Platinerzes ein Königswasser anzuwenden, welches aus 1 Theil Salpetersäure von 1,314 spec. Gewicht und 3 Theilen Salzsäure von 1,114 spec. Gewicht zusammengesetzt werden soll, in der Weise, daß man erst die Salzsäure auf das Erz gibt und die Salpetersäure in kleinen Portionen zusetzt, jedesmal, wenn die Entwicklung von Salpetergas beendigt ist. Auch empfiehlt er ein Gemische von 16 Theilen Salpetersäure von 1,314 spec. Gewicht, und 7 Theilen Kochsalz als weit wirksamer; hier wird nämlich durch die Salpetersäure und eines Theiles ihres Wassers aus dem Kochsalz Salzsäure gebildet, welche durch den ungebundenen Theil der Salpetersäure entwasserstofft wird.

Fr. Döbereiner befolgt das umgekehrte Verfahren; er übergießt nämlich das Platinerz erst mit der erforderlichen Menge Salpetersäure und setzt er jedesmal dann kleine Portionen Salzsäure zu, wenn der Inhalt der Retorte anfängt zu stoßen, was anzeigt, daß die Salzsäure zerlegt ist. Um hierbei keinen Verlust an Osmiumoxyd zu erleiden, welches beim Öffnen des Korkes mit den Dämpfen ausströmen würde, muß man in die Tubelatur der Retorte mittels eines durchbohrten und mit Wachs getränkten Korkes einen langröhrigen, bis in die Flüssigkeit tauchenden Trichter befestigen.

Die Auflösung des Platinerzes hat eine mehr oder minder intensiv braun-gelbe Farbe und enthält alle Metalle dieses Erzes mit Chlor verbunden als Chloride. Der ausgewaschene Rückstand des Platinerzes ist schwarz und besteht nur aus Iridosmium, wenn das Erz zuvor den angegebenen mechanischen Reinigungen unterworfen worden ist, mitunter enthält er aber auch geringe Mengen von Chlorsilber, die nach Fr. Döbereiner durch Ammoniak ausgezogen werden.

Die Untersuchung des bei der Lösung erhaltenen Destillats ist sehr einfach, da es nur oxydirtes Osmium enthält; zuweilen schwimmen auch in ihm mechanisch übergerissene Flocken von Iridosmium, und mitunter ist es durch ebenfalls mechanisch übergerissene Platinslösung mehr oder min-

der gefärbt. Ist dieses der Fall, so gießt man das Destillat auf den von der klaren Lösung durch Abgießen und Waschen mit Wasser gereinigten unlöslichen Theil des Platinerzes zurück und rectificirt es nochmals ab, wobei durch die in ihm enthaltene Salzsäure und Salpetersäure noch etwa vorhandene lösliche Theile des Rückstandes aufgenommen werden, welche man aus der bis zur Syrupdicke abdestillirten Flüssigkeit durch Wasser auszieht und zu der ersten Auflösung gibt.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt und entweder mit Ammoniak oder, wenn dieses zu kostspielig sein sollte, mit Kalhydrat gesättigt. Die neutrale Flüssigkeit wird dann entweder nach Berzelius in einer beinahe davon voll werdenden Flasche so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis dieses überschüssig darin enthalten ist, dann die Flasche zur Klärung, wozu mitunter 24 — 48 Stunden erforderlich sind, bei Seite gesetzt, dann das Klare mit einem Stechheber abgenommen, das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filter gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen, oder, nach Fr. Döbereiner, mit ameisensaurem Kali so lange gekocht, bis die gegenseitige Einwirkung beendigt ist, wobei das Osmium reducirt und als ein blaues Pulver abgeschieden wird. Letztere Methode ist deßhalb vorzuziehen, weil man hiernach sogleich das absolute Gewicht des Osmium erhält, während bei Befolgung der ersteren Methode eine Schwefelverbindung erhalten wird, die der Rechnung nach 60,6 pr. Gr. Osmium enthalten sollte, der Wirklichkeit aber nach nur 50 bis 52 pr. Gr. enthält.

Die quantitative Bestimmung der in der Platinerzlösung enthaltenen Metalle kann nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt, jedoch ist es schwierig, dieselben vollständig von einander zu scheiden und jedes derselben so zu isoliren, daß man bei einer strengen chemischen Kritik mit dem summarischen Resultate der Analyse zufrieden sein kann.

1) Nach Wollaston: Die abgeklärte oder filtrirte und durch Abdampfen concentrirte Platinerzlösung wird so lange mit Salmiaklösung vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, dieser ausgewaschen, getrocknet und entweder gewogen und aus dem Gewicht die in ihm enthaltene Menge Platin berechnet oder vorsichtig bis zur vollständigen Entfernung aller flüchtigen Theile geglüht und gewogen. Die von dem Platinisalmiak abfiltrirte Flüssigkeit und das Waschwasser werden mit einer Zinkplatte in Berührung gesetzt, wodurch nicht nur der letzte Antheil des noch aufgelösten Platins, sondern auch zugleich Palladium, Rhodium, Iridium, Kupfer und Blei metallisch gefällt werden. Um diese von einander zu scheiden, werden nach beendigter Einwirkung des Zinkes der entstandene schwarze Niederschlag erst mit Wasser ausgewaschen und dann mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, wodurch das Kupfer und Blei aufgelöst werden; um diese beiden Metalle von einander zu trennen und quantitativ zu bestimmen, vermischt man die Auflösung entweder mit überschüssiger Schwefelsäure, trocknet die Flüssigkeit bis zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure ein und trennt das unlösliche schwefelsaure Bleioxyd durch Wasser von dem schwefelsauren Kupferoxyd, welches dann aus seiner Lösung durch Natrium in der Wärme gefällt wird, oder mit überschüssiger Salzsäure, trocknet die Flüssigkeit beinahe zur Trockne ein und zieht aus dem Rückstand das Chlorkupfer durch starken Alkohol. — Derjenige Theil des durch Zink gebildeten Niederschlages, welcher sich nicht in Salpetersäure gelöst

hat, wird so lange mit schwachem Königswasser behandelt, als dieses etwas löst; hierdurch werden Palladium, Platin und Rhodium gelöst und Iridium bleibt ungelöst; es wird ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen. Um die drei vom Königswasser gelösten Metalle von einander zu scheiden, wird die Flüssigkeit mit etwa dem fünfzigsten Theil des Gewichts des in Arbeit genommenen Platinerzes Kochsalz vermischt, bei gelinder Wärme bis zur Trockne verdunstet und das erhaltene Salzgemische von Chlorplatinatrium, Chlorpalladiumnatrium und Chlorrhodiumnatrium so lange mit Alkohol behandelt, als dieser etwas löst, wobei das letztere Doppelsalz zurückbleibt, welches in Wasser gelöst und das Rhodium aus der Lösung durch Zink niedergeschlagen wird. Die alkoholische Lösung des Platin- und Palladiumdoppelsalzes wird durch gelindes Abdampfen in eine sehr concentrirte wässerige Lösung verwandelt, aus welcher zuerst durch Cyanquecksilber das Palladium und dann durch Salmiak das Platin gefällt wird; der Platinsalmiak kann ebenfalls gegläht werden und das Cyanpalladium wird durch Calciniren zersetzt.

2) Nach Berzelius wird die Platinlösung, wenn sie nach Chlor riechen sollte, was von einer Zersetzung des Palladiumchlorids herrührt, zuvörderst in Digestion gestellt, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Trübung entstehen, so rührt diese von Palladiumoxyd her, welches man dann auflösen muß. Die Lösung filtrirt man durch ein gewogenes Filter, worauf die ungelösten Theile zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Iridosmium, aus den erwähnten Glittern derselben Metallverbindung, aus Sandkörnern und dergl., die man vor der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erhält man außerdem ein schwarzes, wie Kohle aussehendes Pulver, welches bei dem Waschen durch das Filter gehen will. Dieses ist Iridiumoxyd und man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält, denn bei der Concentration der Lösung oxydirt sich dann das Iridium durch die Salpetersäure und es geht Chlor fort. Daraus entsteht der Nachtheil, dem jetzt schwer abzuhelfen ist, daß man das Iridium von dem Iridosmium nicht abscheiden kann, weil beide in allen Flüssigkeiten unlöslich sind, weshalb man vom Anfang an dahin sehen muß, diesem Uebelstand vorzubeugen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol von 0,833 spec. Gewicht vermischt, wodurch sie ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60% ihres Volumens kommt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange, als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kaliumchloridsalzen von Platin und Iridium, verunreinigt mit denen von Rhodium und Palladium, welche ungefähr auf gleiche Weise gefällt werden, wie überhaupt alle Krystalle von der Mutterlauge etwas mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nuancen von Roth, Dunkelgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filter gebracht und mit 60 procentigem Weingeist, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt worden ist, ausgewaschen, so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die analytische Operationen zerfallen nun in die Behandlung des gewaschenen Niederschlages (A) und die der weingeistigen Flüssigkeit (B),

die jedoch ineinander greifen müssen, wenn die Untersuchung nicht zu viel Zeit in Anspruch nehmen soll.

A) Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und höchst genau mit seinem gleichen Gewicht kohlensaurem Natron vermengt. Das Filter, mit dem, was nicht davon abgefordert werden kann, wird verbrannt, und die Asche, nachdem sie mit etwas kohlensaurem Natron vermischt worden ist, dem Uebrigen hinzugelegt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gelegt und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch im Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, daß, was sehr leicht geschieht, die Ziegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's, Chlorür mit den Chloridsalzen gibt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Ueberschuß erhält.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze durch das Alkali zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzuscheiden. Wenn man statt dessen, wie sehr häufig geschieht, die Fällung mit Salmiak bewirkt, so wird, bei Erhitzung des Niederschlages in einem Tiegel, sowohl das Rhodium, als auch das Iridium, neben dem Platin, reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um aus dem Irid- und Rhodiumoryd das darin enthaltene Alkali auszuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Man kann das Filter verbrennen und die Asche desselben abrechnen; allein es ist dabei zu bemerken, daß man dasselbe besonders verbrennen muß, damit die Oxyde nicht von den aus den Papieren sich entwickelnden brennbaren Gasarten reducirt werden. Darauf wägt man die Masse.

Nachdem dieses geschehen ist, schmelzt man sie in einem Platintiegel mit dem 5 — 6 fachen ihres Gewichtes an saurem schwefelsauren Kali zusammen, was man einigemal wiederholt, bis der Fluß ganz ungefärbt erscheint.

Die Menge des Rhodiums läßt sich auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Platin waschen, glühen und wiegen, wo sich dann das aufgelöste Rhodiumoryd, welches 71 % Metall enthält, aus dem Verlust ergibt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlensaurem Natron im Ueberschuß, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auflösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoryd zurück, welches man nun auf eine Filter bringt, wäscht, mit dem Filter verbrennt und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Am besten ist es, beide Methoden anzuwenden. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Dieses zieht man mit Königswasser aus und fällt es aus der neutralisirten Auflösung durch Cyanquecksilber. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, behandelt man die Metallmasse zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Auflösung sieht von aufgeschlämmtem Iridiumoryd ganz dunkel aus; nachdem sie sich aber gesetzt hat, besitzt sie

eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgegossen. Jetzt gießt man concentrirtes, mit Chlornatrium gesättigtes Königswasser auf den Rückstand und dunstet die Flüssigkeit zur Trodne ab. Das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Bildung von Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde eine merkbare Menge von Platin im Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse bleibt das Iridoryd zurück. Wenn man sie mit reinem Wasser wäscht, geht es fast immer mit durch den Filter; man muß es daher zur Absonderung der Platinlösung mit einer schwachen Chlornatriumlösung waschen, und, um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Salmiaklösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filter verbrennt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen.

Die iridhaltige Lösung vom Natronsalze wird mit kohlensaurem Natron vermischt, eingetrocknet und gegläht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin- und Iridiumoryd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoryd zurückbleibt. — Aus der Lösung fällt Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoryd, welches jedoch nicht ganz frei von Platin ist. — Das Iridiumoryd wird reducirt und das Metall zu dem früheren addirt. Um nun das Gewicht des Platins zu erhalten, hat man von dem gemeinschaftlichen Gewichte des Platins, Rhodiumorydes und Iridiumorydes das Gewicht des Rhodiumorydes abzuziehen. Dann muß man zu dem erhaltenen Iridiummetall 12% seines Gewichtes addiren, um das Gewicht des Iridiumorydes zu erhalten, welches man nun von dem übrigen Gewichte des Platins abzieht. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

B) Die weingeistige Flüssigkeit wird in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel gegeben, und so lange Schwefelwasserstoffgas in dieselbe geleitet, bis sie gefättigt ist. Man verschließt alsdann die Flasche und läßt sie 24 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen sein werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium oder von Iridium-Sesquichlorid. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedunstet, wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen, ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäß ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fortspülen kann. Nachdem die Lösung gänzlich von demselben abgospült worden ist, gießt man etwas Ammoniak in die Schale, wodurch es gelöst wird. Die Lösung wird nun in einen Platintiegel gegossen und zur Trodne verdunstet; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als noch etwas schwefelige Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergießt man die Masse mit concentrirter Chlornatriumwasserstoffsäure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch-schwefelsaures Kupferoryd und basisch-schwefelsaures Palladiumoryd auflöst. Rhodium- und Iridiumoryd, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt und darauf zur Trockne verdunstet; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 spec. Gew. löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filter gebracht, und mit Alkohol gewaschen. Es enthält 28,84 pr. Gr. Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heißem Wasser lösen, mit Cyanquecksilber fällen und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indeß den Vorzug, wenn zuviel Chlorkalium vorhanden ist.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indeß ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet und das Kupfer entweder mit reiner Kalilösung oder, nach einem Zusatz von Schwefelsäure, mit Eisen gefällt. Will man das Palladium aus diesem Kupfer ziehen, so löst man es in Salpetersäure, neutralisirt die Lösung und vermischt sie mit Cyanquecksilber, wodurch zuweilen ein äußerst geringer Niederschlag von kupferhaltigem Cyanpalladium entsteht, welchen man abfiltrirt, mit dem Filter verbrennt und auf diese Weise seinem Gewicht nach bestimmt. Gewöhnlich ist die Menge desselben so gering, daß sie nicht dem Gewichte nach bestimmt werden kann.

Die gerösteten Schwefelmetalle, welche von der Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst wurden, werden mit saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen, so oft, als sich dieses noch färbt. Sie enthalten weit mehr Rhodium als das zu Anfang der Analyse gefällte Kaliumplatinchlorid, und mit ihnen wird eben so verfahren, als wie dort angegeben ist, auch in Bezug auf einen Hinterhalt von Palladium, welcher hier gewöhnlich ist. Die mit saurem schwefelsauren Kali ausgezogene Masse wird mit Königswasser behandelt, welches ein wenig Platin auflöst und Iridiumoryd zurückläßt.

Die eingekochte Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle gefällt wurden, enthält nur Eisenchlorür, eine geringe Menge Iridium und Rhodium nebst einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Drydation des Eisens aufgekocht, worauf man das Eisenoryd mit Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht und wiegt. Dieses Eisenoryd enthält Iridium und Rhodium, beide in einem solchen Zustande, daß sie mit dem Eisenoryd von der Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Bei dieser Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kieselhaltigen Minerals, von dem das Platinerz einige Körner enthält, etwas Kieselsäure ungelöst zurück, doch gewöhnlich in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen werden zu können. Das Eisenoryd wird durch Wasserstoffgas reducirt und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die man zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück. Dieses enthält die Metalle in einem noch nicht recht ausgemittelten Zustande, weil es bei einer äußerst geringen Hitze mit einer Feuererscheinung decrepirt. In einem bedeckten Gefäße gibt es viel Wasser aber keine Feuererscheinung. Nach dem Glühen an offener Luft wird es gewogen und es hat nun denselben Drydationsgrad, wie im Eisenoryd. Man zieht hierauf sein Gewicht

von dem des Eisenoxydes ab und berechnet aus dem Gewicht des letzteren das des Eisens.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch Iridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zersetzung der Ammoniaksalze mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt ist, zur Trockne verdunstet und der Rückstand bis zum gelinden Glühen erhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb und sie enthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebelstand ist indes durch eine mäßige Hitze zuvorzukommen. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden ist kaum größer, als zur Erkennung desselben erforderlich ist und bei einer Probe von 2 Grammen durchaus unwägbar. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogen.

Um die große Menge von kleinen Operationen zu umgehen, werden die Oxyde von Rhodium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyde und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwefelmetalle mit saurem schwefelsauren Kali aufgehoben, wo sie dann diesen hinzugefügt und mit ihnen analysirt werden.

3) Hr. Döbereiner hat einfachere Methode der Zerlegung und quantitativen Bestimmung der Bestandtheile der Platinerzlösung ermittelt. Die Lösung des Erzes wird sürerst zur Entfernung der überschüssigen Säure, zuletzt im Wasserbad, eingedampft, dann wieder in Wasser gelöst und hierauf an einem dunklen, nur durch Kerzenlicht erleuchteten Orte und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung so lange mit Kalkmilch versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit selbst nach einiger Zeit noch merklich alkalisch reagirt, worauf man sie mit einem großen Ueberschuß von Kalkwasser vermischt, und in einem verschlossenen Gefäß 6—12 Stunden, unter öfterem Umschütteln, an einem kühlen, dunklen Ort stehen läßt; verschwindet in dieser Zeit die alkalische Reaction, so muß eine frische Quantität Kalkwasser zugesetzt werden, bis jene konstant bleibt. Man gießt dann die helle Flüssigkeit ab und bringt den Niederschlag auf eine Filter, wo er sürerst mit Kalkwasser und zuletzt mit reinem aber kaltem Wasser ausgewaschen wird. Er enthält die Oxyde von Palladium, Rhodium, Iridium, Kupfer und Eisen, während in der Flüssigkeit Platin und zuweilen etwas Palladium bleibt. — Um das Platin aus der Flüssigkeit abzuschneiden, wird diese mit Salzsäure angesäuert, mit Alkohol vermischt und mit Zink in Berührung gesetzt, wo es sich bald als ein schwarzes Pulver abscheidet; der Zusatz von Weingeist bewirkt, daß das Zink immer eine ganz glatte Oberfläche behält, von welcher nach Beendigung der Reduction das Platin leicht abgespült werden kann. Dieses wird sürerst nochmals mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das eingemischte Zink zu entfernen, dann gewaschen und zuletzt mit concentrirter Salpetersäure das Palladium ausgezogen; der Rückstand ist Platin, welches vor dem Wiegen gegläht werden muß.

Der durch Kalkmilch erhaltene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die helle Flüssigkeit mit etwas Weingeist vermischt und dann mit Salzsäure in Berührung gesetzt, wodurch das Palladium, Kupfer, Rhodium und Iridium abgeschieden werden. Der schwarze Niederschlag, welcher sich meistens an dem Zink befindet, wird abgespült und ausgewaschen. Man

bringt ihn mit her, bei der Scheidung des Platins, erhaltenen Palladiumlösung und, wenn es nöthig ist, mit mehr Salpetersäure in Berührung, wodurch Palladium und Kupfer gelöst werden. Diese scheidet man dadurch, daß man die Flüssigkeit neutralisirt und mit ameisen-saurem Kali und etwas Essigsäure so lange kocht, als noch ein Aufbrausen entsteht; hierbei scheidet sich Palladium ab und Kupfer bleibt gelöst; dieses wird durch Kali in der Wärme niedergeschlagen.

Das in Salpetersäure Unlösliche besteht aus Iridium und Rhodium, welche durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali u. s. w., wie es von Berzelius angegeben worden ist, getrennt werden. Das Iridium, welches zurückbleibt, kann noch mit verdünntem Königswasser auf einen Hinterhalt von Platin untersucht werden.

Der Eisengehalt wird entweder aus dem Verlust berechnet, oder man vermischt die zinkhaltige, aber neutrale Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt und schüttelt das Gemische fleißig in der Kälte eine Stunde lang; der barythaltige Niederschlag von Eisenoryd wird ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und letzteres durch Ammoniak niedergeschlagen.

## Zweiter Abschnitt.

Von den Verbindungen des Sauerstoffes mit den einfachen Stoffen: Dryde.

### Erste Abtheilung.

Von den Dryden der nicht metallischen Stoffe.

#### 1) Indifferente Dryde.

##### A q u a.

Oxydum Hydrogenii, Hydrogenium oxydatum; Wasser, Wasserstofforyd: pharm. Benenn. Aqua destillata s. destillata simplex s. stilatitia. Destillirtes Wasser. Pharm. bavar., Hass. bo-russ., sles. hols., hass., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Geschichte. Das Wasser wurde von den alten Naturforschern als eines der vier Elemente, von dem die Entstehung aller irdischen Materie abgeleitet wurde, betrachtet und diese Ansicht nicht allein im Anfang des 17. Jahrhunderts durch das Resultat eines merkwürdigen, von van Helmont ausgeführten Versuches unterstützt, sondern auch so lange aufrecht erhalten, bis die Entdeckung der Gasarten und die mit denselben von Cavendish im Jahr 1781 angestellten und von Lavoisier und vielen