

P.

**P**alladium. Palladium. *Palladium*. Im Monat April des Jahres 1803 wurde in London durch eine öffentliche Anzeige bekannt gemacht, daß ein neues Metall bei Forster's (Gerard Street Soho) zu verkaufen sey, welches man Palladium nannte, und welches für den hohen Preis, 25 Gran für eine Guinee, veräußert wurde.

Chenevix, welcher den ganzen Vorrath davon an sich brachte, gab in einer Abhandlung (Chenevix on Palladium) folgende Eigenschaften desselben an:

Es war durch Kunst bearbeitet worden, und wurde in dünnen Blättchen verkauft. Polirt ähnelte es vollkommen dem Platin. Die Blättchen waren sehr biegsam, und hatten ein spezifisches Gewicht, das von 10,972 bis 11,482 wechselte.

Vor dem Lbthrohre wurde die von der Flamme am meisten entfernte Seite blau. Zum Schmelzen desselben wurde eine sehr erhöhte Temperatur erfordert. Durch das Schmelzen verlor das Metallkorn etwas von seinem absoluten Gewichte; das spezifische Gewicht hingegen nahm von 10,972 bis 11,871 zu. Es war härter als Eisen, schien krystallisirt zu seyn, und hatte einen faserigen Bruch.

Wurde es stark erhitzt mit Schwefel in Berührung gebracht, so schmolz es und blieb so lange, als die Verbindung glühte, flüßig. Das schwefelhaltige Palladium war spröde und weißer als das reine. Durch Kohle wurde es nicht verändert. Mit den verschiedenen Metallen ließ es sich zusammenschmelzen, und bildete verschiedene geartete Metallgemische.

Das schmelzende Kali entzog dem Palladium den metallischen Glanz und etwas von seinem Gewichte. Natrium wirkte weniger energisch. Ammonium, welches mehrere Tage mit diesem Metalle in Berührung war, erhielt davon eine blaue Farbe.

Wurde Schwefelsäure mit Palladium gekocht, so nahm die Säure eine schönrothe Farbe an. Ein Theil des Metalles wurde aufgelöst, die Wirkung der Säure war jedoch nicht sehr kräftig. Lebhafter war der Angriff, welchen die Salpetersäure hervorbrachte. Das Metall wurde oxydirt und aufgelöst. Die Farbe der Auflösung war schönroth. Salzsäure, welche lange Zeit mit dem Palladium gekocht wurde, nahm davon eine schönrothe Farbe an. Salpetrige Salzsäure griff das Palladium mit großer Lebhaftigkeit an, und bildete damit eine Auflösung von schönrother Farbe.

Alkalien und Erden schlugen aus diesen Auflösungen ein orangefarbenes Pulver nieder; wurde zur Fällung Ammonium angewendet, so nahm die überstehende Flüssigkeit zuweilen eine grünblaue Farbe an.

Schwefelsaures, salpetersaures und salzsaures Kali bewirkten wie in den Auflösungen des Platins orangefarbene Niederschläge. Salzsaures Zinn machte die Auflösung des Palladiums gewöhnlich undurchsichtig, und es fiel ein dunkelorangefarbener oder brauner Niederschlag zu Boden. Werden die Auflösungen aber genau in dem Ver-

hältniß zusammengemischt, daß die Flüssigkeit durchsichtig bleibt, so wird, nach Wollaston, ihre Farbe in ein schönes Smaragdgrün verändert. Schwefelsaures Eisen fällte Palladium im metallischen Zustande. Blausaures Kali verursachte einen olivenfarbenen, und mit schwefelhaltigem Wasserstoff versetztes Wasser einen dunkelbraunen Niederschlag.

Flußsäure, Arseniksäure, Phosphorsäure, Klee säure, Weinstein säure, Zitronensäure, und ihre Salze, fällten einige Auflösungen des Palladiums, und bildeten damit verschiedene Zusammensetzungen.

Eine vorgefaßte Meinung, daß dieses Metall kein Naturprodukt, sondern ein Kunstprodukt sey, veranlaßte *Chenevix* auf mehreren Wegen die Zusammensetzung desselben zu versuchen. Durch folgendes Verfahren glaubte er auch wirklich diesen Zweck erreicht zu haben:

Er löste 100 Theile Platin, die, um sie zu reinigen, vorläufig in salpetriger Salzsäure aufgelöst und durch Salmiak gefällt worden waren, in salpetriger Salzsäure auf. Zu dieser Auflösung setzte er 200 Gran rothes Quecksilberoxyd. Da dieses Quantum nicht hinreichte, die Säure zu sättigen, so wurde so lange rothes Quecksilberoxyd zugefetzt, bis eine völlige Sättigung erfolgte. Er schüttete hierauf eine Auflösung des schwefelsauren Eisens in einen langhalsigen Kolben, goß hiezu die Auflösung des Platins und Quecksilberoxyds, und erwärmte die Mischung in einem Sandbade. Es fiel ein häufiger Niederschlag zu Boden, und die innere Fläche des Kolbens wurde mit einer dünnen metallischen Rinde belegt. Diese Rinde wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und in einem Kohlentiegel einem heftigen Feuer ausgesetzt. Auf diesem Wege erhielt *Chenevix* ein Metallkorn, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem Palladium übereinkam. Aus der verhältnißmäßigen Menge der Bestandtheile folgerte er,

daß das Palladium aus zwei Theilen Platin und einem Theile Quecksilber bestehe.

Diese Behauptung von Chenevix erregte die Aufmerksamkeit aller Chemiker. Das Palladium sollte eine Zusammensetzung aus zwei Metallen seyn, welche die Kunst nicht aufzuheben vermochte. Von dieser Zusammensetzung war der eine Bestandtheil, das Quecksilber, so äußerst flüchtig, und in dieser Verbindung sollte es seine Flüchtigkeit ganz verloren haben, und vermdgend seyn, den heftigsten Feuergrad auszuhalten, ohne verflüchtigt zu werden.

Noch auffallender war das specifische Gewicht des Palladiums, welches beträchtlich geringer gefunden wurde, als das der beiden Bestandtheile, aus welchen es bestehen sollte. Setzt man das specifische Gewicht des Platins gleich 22, das des Quecksilbers gleich 13,5, so findet man nach der Formel  $\frac{PM(p+m)}{Pm+pM}$  (in welchen P das specifische Gewicht des Platins, p seine Menge, M das specifische Gewicht des Quecksilbers, m die in der Mischung befindliche Menge bezeichnet)  $= \frac{891}{47}$ ; das specifische Gewicht der Mischung 18,16. Das specifische Gewicht des Palladiums wurde aber nur gleich 11,2 gefunden; mithin müßte eine Ausdehnung, welche mehr als den dritten Theil des Ganzen beträgt, statt gefunden haben.

Tennant, Wollaston, Thomson, Rose, Richter, Gehlen u. a. m., welche die Zusammensetzung des Palladiums auf dem von Chenevix angegebenen Wege versuchten, bemüheten sich vergebens durch Synthesis Palladium darzustellen. Wollaston zeigte in der Folge, daß das Palladium einen Bestandtheil des rohen Platins ausmache, und wahrscheinlich rührte das von Forster verkaufte Palladium von ihm her; denn schon mehrere Jahre früher, als das Palladium bekannt wurde, erwähnte

er des Daseyns desselben im rohen Platin gegen Che-  
 nevix (Neues allgem. Journ. der Chem. B. VI. S. 727);  
 auch sagt er selbst: er habe diesem Metalle den Namen  
 Palladium (unter dem es auch gleich anfänglich be-  
 kannt gemacht wurde), von dem um eben diese Zeit von  
 Olbers entdeckten Planeten Pallas gegeben (Journ.  
 für Chem. und Phys. B. I. S. 232).

Das Verfahren, dessen sich Wollaston zur Abschei-  
 dung des Palladiums bedient, ist folgendes:

Das rohe Platin wird aufgelöst, das was sich durch  
 Salmiak niederschlagen läßt, als gelbes dreifaches Salz  
 gefällt, und dann ein reines Eisenstäbchen in die Auflo-  
 sung gestellt, wodurch der Rückhalt von Platin ausgeschie-  
 den wird.

Diesen Niederschlag, welcher im Grunde aus mehre-  
 ren Metallen bestehet, nennt Wollaston den ersten  
 metallischen Niederschlag.

Dieser Niederschlag wird wie das rohe Platin be-  
 handelt. Er wird ebenfalls aufgelöst und ein Theil des  
 Platins durch Salmiak gefällt. Die Auflösung wird  
 durch Natrum neutralisirt, und durch schwefelsaures oxy-  
 dulirtes Eisen das etwa vorhandene Gold niedergeschla-  
 gen; dann wird durch einen Eisenstab der noch aufge-  
 löste Antheil Platin zugleich mit denen Substanzen, welche  
 dasselbe begleiten, gefällt.

Den dadurch erhaltenen Niederschlag, welcher eine  
 dunklere Farbe als der erste hat, und ein feineres Pul-  
 ver ist, bezeichnet Wollaston mit dem Namen des  
 zweiten metallischen Niederschlages.

In fünf Unzen Salzsäure, die mit gleichen Theilen  
 Wasser verdünnt worden waren, wird eine Unze Salpe-  
 ter aufgelöst, und mit diesem Auf Lösungsmittel der zweite  
 Niederschlag so lange digerirt, als eine Wirkung statt fin-

det. Das Verdunsten der Flüssigkeit gab Krystalle, welche einen merkwürdigen Farbenwechsel zeigten. Betrachtete man sie nach der Richtung der Achse, so erschienen sie roth; von der Seite betrachtet hingegen hellgrün. Im Allgemeinen erscheinen größere Krystalle dunkelbraun.

Diese Krystalle, welche ein dreifaches, aus Palladium, Salzsäure und Kali bestehendes Salz sind, können durch ein zweites Krystallisiren gereinigt und dann aus ihnen das Palladium fast rein gefällt werden; oder man kann es doch dadurch rein darstellen, daß man es nachher mit Salzsäure digerirt.

Noch kürzer ist folgendes Verfahren: In eine Auflösung des rohen Platins (dieselbe mag durch Verdunsten der überflüssigen Säure, oder durch einen Zusatz von Kali, Natrum, Ammonium, Kalkerde, Talkerde, Quecksilber oder Eisen neutral gemacht, oder das Platin mag aus der Auflösung durch Salmiak gefällt worden seyn oder nicht) schüttet man, um das Palladium zu fällen, eine Auflösung des blausauren Quecksilbers. Gewöhnlich bemerkt man nach einigen Sekunden, zuweilen nach einigen Minuten noch keinen Anschein des Niederschlages; allein in kurzer Zeit wird die ganze Auflösung schwach trübe, und es fällt nach und nach ein flockiger Niederschlag von blaßgelblichweißer Farbe zu Boden. Derselbe bestehet gänzlich aus blausaurem Palladium, und liefert, wenn er erhitzt wird, dieses Metall in einem reinen Zustande. Seine Menge beträgt  $\frac{1}{1000}$  bis  $\frac{1}{2000}$  von der Menge des aufgelösten rohen Platins.

Die Fällung des salzsauren Palladiums durch blausaures Quecksilber wird nicht allein durch die stärkere Verwandtschaft des Quecksilbers zur Salzsäure, sondern auch durch die größere Verwandtschaft des Palladiums zur Blausäure bewirkt; denn wenn gefälltes Palladiumoxyd

mit einer Auflösung des blausauren Quecksilbers gekocht wurde, so wurde blausaures Palladium erhalten.

Das blausaure Quecksilber giebt demnach ein vorzügliches Mittel an die Hand, die Gegenwart des Palladiums in irgend einer Säure zu entdecken; dieses darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, daß der erhaltene Niederschlag nicht in allen Fällen dieselben Eigenschaften besitzt.

Im Allgemeinen wirkt die Hitze auf diese Zusammensetzung, wie auf alle andern blausauren Salze. War aber das Palladium in Salpetersäure aufgelöst, und aus der neutralen Auflösung durch blausaures Quecksilber gefällt worden, so besitzt der dadurch erhaltene Niederschlag die Eigenschaft, wenn er erwärmt wird, zu detoniren. Das Geräusch ist nicht sehr heftig, und dem ähnlich, welches bei der Entzündung einer gleichen Menge Schießpulver bemerkt wird; es sey denn, daß man der detonirenden Substanz durch Einschließen einen Widerstand entgegensetzte. Die Detonation erfolgt bei einer Temperatur, welche ungefähr 500° Fahr. beträgt. Das sich dabei entwickelnde Licht ist nur schwach, und kann nur im Finstern wahrgenommen werden.

Starke farbenlose Salpetersäure nimmt, wenn sie mit dem Palladium in Verührung gebracht wird, in kurzer Zeit eine rothe Farbe an, die Wirkung der Säure ist jedoch äußerst langsam, und das Metall wird ohne Entwicklung von Salpetergas aufgelöst. Wurde ein Theil des Auflösungsmittels vorher mit Salpetergas geschwängert, so erfolgte ein ungleich lebhafterer Angriff, ungeachtet dieser Versuch in der Kälte angestellt werden mußte, weil bei Anwendung der Wärme das Gas ausgetrieben worden wäre.

Weder Salmiak noch Salpeter fällen das Palladium

aus seinen Auflösungen in Salpetersäure. Blausaures Kali bewirkt einen gelben oder vielmehr oranienfarbenen Niederschlag, und in der Ordnung seiner Verwandtschaften wird es vom Quecksilber, nicht aber vom Silber gefällt.

In einigen andern Eigenschaften kommt das Palladium mit dem Platin überein. Beide Metalle besitzen die Eigenschaft, die Farbe einer großen Menge Gold zu zerstören. Die Legirung von 6 Theilen Gold und einem Theile Palladium ist fast weiß. Auch in der Bildung dreifacher Salze verhält sich das Palladium wie das Platin. Nur unterscheiden sich die dreifachen Platinsalze und Palladiumsalze wesentlich in der Farbe und in der Form der Krystalle. Das natrumhaltige salzsaure Palladium ist zerfließlich; hingegen ist das Salz, welches das Platin mit dem Natrum und der Salzsäure bildet, an der Luft beständig. Die dreifachen Salze, welche das Platin mit Salzsäure und Kali oder Ammonium bildet, sind Oktantern von reiner gelber Farbe, welche im Wasser wenig auflöslich sind. Hingegen die Salze, welche das Palladium mit der Salzsäure und jenen Alkalien darstellt, sind im Wasser sehr leicht auflöslich, in Alkohol unauflöslich, und sind vierseitige Prismen, welche den oben bemerkten Farbenwechsel zeigen.

Auch in Ansehung der wärmeleitenden Kraft kam das Palladium mit dem Platin überein. Wollaston, der Versuche über diesen Gegenstand angestellt hat, ließ Silber, Kupfer, Palladium und Platin zu Blechen schlagen, so daß der Quadrat Zoll von jedem 10 Gran wog. Von diesen schnitt er Streifen, welche  $\frac{4}{10}$  Zoll breit und 4 Zoll lang waren, überzog ihre Oberfläche mit Wachs, erhitzte das eine Ende derselben so, daß es bemerkbar glühte, und bemerkte jetzt die Entfernung, bis auf welche das Wachs geschmolzen war. Sie betrug beim Silber  $3\frac{1}{2}$ ,



beim Kupfer  $2\frac{1}{2}$ ; hingegen sowohl beim Platin als Palladium nur 1 Zoll.

Wenn gleich das Palladium als Bestandtheil des rohen Platins abgetrennt worden ist, so ist dadurch doch noch nicht dargethan, daß es ein einfaches Metall sey. Chenevix wird einwenden, daß die Natur eben sowohl diese Zusammensetzung bilden könne, als die Kunst; daß selbst die Amalgamation, welcher man das Platin unterwirft, ehe es nach Europa versendet wird, die Bildung einer so kleinen Menge Palladium, als im Platin vorgefunden wird, bestimmen könne.

Auf der andern Seite ist es doch auch Chenevix so wenig als einem andern Chemiker gelungen, die Zusammensetzung des Palladiums aufzuheben und es in seine Bestandtheile, Platin und Quecksilber, zu zerlegen. Dieses wäre demnach der einzige bis jetzt bekannte Fall, daß zwei Körper, welche so mächtige Verwandtschaften einzeln zu verschiedenen Körpern besitzen, sich so mit einander verbinden können, daß keines der uns bekannten Mittel diese Verbindung wieder aufzuheben vermag.

Wollaston, welcher Palladium mit mehreren Metallen: als Platin, Gold, Silber, Kupfer und Blei versetzte, fand, wenn er aus diesen Metallgemischen das Palladium wieder ausschied, daß es alle seine charakteristische Eigenschaften behalten hatte. Es löste sich in Salpetersäure auf, wurde aus der Auflösung durch Quecksilber, grünes schwefelsaures Eisen, salzsaures Zinn, blausaures Kali, durch jedes der reinen Alkalien, und durch die schwefelwasserstoffhaltigen Verbindungen gefällt, und der Niederschlag ähnelte in jeder Rücksicht dem ursprünglichen Metalle.

Auch bemerkt Wollaston: daß in der Chemie kein Fall bekannt sey: daß in einem deutlich krystallisirten

Salze, mehr als zwei Grundlagen mit einer Säure verbunden angetroffen würden; hieraus schließt er, daß die mit salzsaurem Kali verbundene Substanz ein einfaches Metall sey.

Nimmt man diese Thatsachen zusammen; so kann man nicht umhin, das Palladium (eben so wie das Rhodium, Osmium, Iridium (welche im rohen Platin angetroffen werden), für ein einfaches Metall zu erklären; wenigstens reichen unsere bisherigen Erfahrungen nicht hin, die Zusammensetzung desselben darzuthun.

Trommsdorff (Journ. der Pharm. B. XIV. St. II. S. 74) erhielt bei seiner Zerlegung des rohen Platins gleichfalls Palladium.

Man sehe: Neues allgem. Journ. der Chem. B. I. S. 174 ff. S. 529 ff. S. 547 ff. B. II. S. 238 ff. B. III. S. 226 ff. S. 450 ff. B. IV. S. 222. B. V. S. 175 ff. B. VI. S. 697 ff. Journ. für Chem. und Physik B. I. S. 231 ff. B. II. S. 672 ff.

Papayasaft, Saft der Frucht des sogenannten Melonenbaums. *Succus Caricae Papaya. Suc de Papayer.* Bauquelin hat diese merkwürdige vegetabilische Substanz in verschiedenen Zuständen untersucht, und folgende Resultate erhalten:

Der an der Sonne eingedickte Papayasaft hat eine gelblichweiße Farbe; an einigen Stellen ist er rein weiß und durchsichtig. Wenn er recht trocken ist, ist er brüchig; läßt sich leicht pulvern, schmilzt schnell im Munde und bewirkt einen besonderen Reiz, welcher den Zufluß des Speichels befördert. Aus der Luft zieht er begierig Feuchtigkeit an, und wird zu einer leimigten Masse, die an einem dunkeln Orte aufbewahrt, sich mit Schimmel bedeckt.

Kaltes Wasser löst ihn leicht, noch leichter laues

Wasser auf. Die zum Sieden erhitzte concentrirte Auflösung trübt sich und gerinnt; es scheidet sich jedoch nicht alles aus, weil die Säuren, nach dem Sieden, noch einen beträchtlichen Niederschlag hervorbringen. Alkohol fällt das Aufgelöste vollständig und unverändert. Die Mineralsäuren bringen in der Auflösung einen reichlichen Niederschlag zuwege.

Lackmuspapier wird von derselben nicht geröthet.

Auf glühenden Kohlen brennt der eingetrocknete Saft unter gelindem Knistern, wobei er sich zusammenzieht und wie thierische Substanzen einen stinkenden, ammoniakalischen Geruch ausdunstet.

Bei der Destillation giebt er viel kohlensaures Ammonium und ein dickes, schwarzes Del, welches zum größten Theil in einer zugleich übergehenden braunen Flüssigkeit zu Boden sinkt. Es bleibt eine schwer einzusähernde Kohle zurück, welche beim Einäschern etwas Kalkerde und phosphorsaure Kalkerde giebt.

Beim Auflösen des eingetrockneten Saftes in Wasser bleibt eine kleine Menge einer weißen, flockigen Substanz zurück, welche der Auflösung durchaus widersteht, in der Wärme aber leicht schmilzt und mit Verbreitung eines brenzlichen Fettgeruches brennt.

An der Luft nimmt die Auflösung des Papayasaftes, indem sie sich zersetzt, einen stinkenden Geruch, wie eine thierische Substanz an.

Durch siedenden Alkohol wird eine geringe Menge Papayasaft aufgelöst; Wasser macht diese Auflösung milchicht, und schlägt das Aufgelöste (welches die oben erwähnte fettige Substanz zu seyn scheint) wieder nieder.

Bei der Destillation des trockenen Papayasaftes mit schwacher Salpetersäure, entwickelte sich eine beträchtliche

Menge kohlenfaures Gas und Stickgas; die Säure löste ihn auf und erhielt davon eine gelbe Farbe und einen bittern Geschmack. Nach einigem Sieden zeigte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schichte geschmolzenes Fett. Auch wurde bei dieser Operation eine bedeutende Menge oxygenisirter Blausäure und Keesäure gebildet.

Aus dem flüssigen Papayasaft, welcher in einer Flasche ohne Zusatz aufbewahrt worden war, drang beim Oeffnen des Pfropfens eine beträchtliche Menge kohlenfaures Gas heraus. In der Flüssigkeit schwamm eine weiße Substanz, frischem Käse ähnlich. Jene verbreitete einen stinkenden, höchst widrigen Geruch, hatte einen sauren, bitteren, und zusammenziehenden Geschmack und röthete das Lackmuspapier. Filtrirt war sie klar, behielt aber denselben Geruch und Geschmack. Säuren brachten sie zum Gerinnen, in diesem Zustande hatte sie mit gekochtem Eiweiß viel Aehnlichkeit. Dyrbirte Salzsäure zuerst in geringer Menge zugesetzt, ertheilte ihr eine sehr reine Rosafarbe, die durch eine größere Menge Säure in Violett überging und durch eine noch größere ganz zerstört wurde. Einige Zeit nach Entwicklung dieser Farbe entstand in der Flüssigkeit ein eben so, aber noch dunkler gefärbter Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure bewirkte in diesem Saft ein dickes Magma, das von überschüssig zugesetzter Säure aufgelöst und durch Wasser wieder gefällt wurde. Beim Zugießen der Schwefelsäure verbreitete sie einen schwach sauren Geruch.

Kaustisches Kali bewirkte in dem klaren Papayasaft einen weißen Niederschlag, und es entwickelte sich ein starker Geruch nach Ammonium. Wurde nach dem Filtriren der mit Kali versetzten Flüssigkeit, zu derselben oxybirte Salzsäure geschüttet, so nahm sie ebenfalls eine violette Farbe an. Gewöhnliche Salzsäure bewirkte darin einen reichlichen Niederschlag.

Die käfige Substanz, welche, wie im Vorhergehenden bemerkt wurde, in der Flüssigkeit schwamm, nahm beim Trocknen die Halbdurchsichtigkeit des Hornes an. In der Hitze erweichte sie sich und stieß einen weißen Rauch aus, welcher den Geruch von verbranntem Fette hatte. In heißem Alkohol löste sie sich reichlich auf, wovon sich aber beim Erkalten ein Theil wieder ausschied. Diese Substanz, welche offenbar fettartig ist, scheint von der Zersetzung des Papayasafte selbst herzurühren, dessen Stickstoff sich mit Wasserstoff zu Ammonium, und dessen Sauerstoff mit Kohlenstoff sich zu Kohlensäure verbunden hat.

Wahrscheinlich wurde in dem Papayasafte durch die Gährung Essigsäure gebildet, wenigstens verhielt sich die Säure bei der damit vorgenommenen Prüfung, wie Essigsäure; welche zum Theil mit Ammonium verbunden war. Cadet erklärte früher diese Säure für Aepfelsäure; diesem widerspricht Bauquelin theils aus dem Verhalten der Säure, theils daraus, daß der frische Papayasaft keine Säure enthält, diese demnach erst durch Gährung gebildet wurde, welches bei der Aepfelsäure nicht der Fall ist, indem dieselbe vielmehr durch Gährung zerstört wird. In einer späteren Abhandlung sucht jedoch Cadet seine frühere Behauptung zu bestätigen, und die Bildung der von Bauquelin bemerkten Essigsäure daraus zu erklären, daß durch die Destillation des von der käfigen Substanz befreieten Papayasafte mit Alkohol, die Aepfelsäure in Essigsäure sey ungeändert worden; denn auch Cadet bemerkte bei der Destillation reiner Aepfelsäure mit Alkohol den Geruch nach Essigsäure. Durch die neueren Versuche von Bouillon Lagrange, welche B. I. S. 19 ff. angeführt wurden, läßt sich jedoch die Meinung beider vereinigen; so wie auch Cadet mehrere Erscheinungen bemerkte, welche Bouillon's Behauptung unterstützen.

Der mit Zucker versetzte Papayasaft hatte gar keine

Veränderung erlitten; denn nachdem der Zucker durch Alkohol davon geschieden worden war, zeigte er alle Eigenschaften des natürlichen getrockneten Saftes.

Den angeführten Erscheinungen zufolge, ist der Papayasaft eine sehr animalisirte Substanz. Er hat zwar mit keiner der bisher bekannten thierischen Substanzen vollkommene Aehnlichkeit; doch scheint er sich am meisten dem thierischen Eiweißstoffe zu nähern, weil er getrocknet sich wie dieser im Wasser auflöst; und weil seine Auflösung in der Wärme durch Zusatz von Säuren, Alkalien, metallischen Auflösungen, Galläpfelaufguss und Alkohol gerinnt wie die Auflösung des letzteren.

Vorzügliche Aufmerksamkeit verdient die Menge und Reinheit in welcher die thierische Substanz im Papayasafte vorhanden ist. Man findet in ihm nichts, was den vegetabilischen Charakter hat, und wäre diese Substanz gefärbt, wie das Eiweiß des Blutes, welches durch Waschen des Blutkuchens erhalten wird; so könnte man, wie Bauquelin meint, beide leicht mit einander verwechseln.

In den Gegenden, wo der Baum wächst, welcher den Papayasaft liefert, wird dieser als unfehlbares Mittel gegen den Bandwurm gebraucht. In Europa hat seine Anwendung nicht denselben Erfolg gehabt, vielleicht weil er mit der Zeit einige Aenderungen erlitten hat.

Man sehe: Annal. de Chim. T. XLIII. p. 267 et suiv. Ibid. T. XLIX. p. 250 et suiv. p. 295 et suiv. Ibid. T. L. p. 519 et suiv. Scherer's allg. Journ. der Chem. B. X. S. 492 ff. Neues allgem. Journ. der Chemie B. VI. S. 658 ff.

Papier. Charta. Papier. Das Papier wird am gewöhnlichsten aus Lumpen d. i. dem abgenutzten

leinenen oder hanfenem Zeuge, wenn es als Schreibpapier; aus wollenen, seidenen oder baumwollenen Lumpen, wenn es als Lösspapier, Packpapier u. s. w. dienen soll, verfertigt.

Die eingesammelten Lumpen werden sorgfältig ausgelesen. Man sondert die aus Flach, Hanf und Berg von einander, so wie auch die älteren von den weniger abgenutzten. Da die mehr abgenutzten Lumpen sich schneller in einen Brei verwandeln lassen, als die weniger abgetragenen, so würde man durch Vermengung von zu ungleichartigen Materialien (in der angeführten Hinsicht) eine Masse von ungleichförmiger Beschaffenheit erhalten. Aus demselben Grunde trennt man die Nätze auf, und befreit sie von den Zwirnsfäden.

Die sortirten Lumpen werden durch Waschen von den anklebenden Unreinigkeiten befreit, wozu man in England eigene Waschmaschinen hat; dann verkleinert man sie durch eine eigene Vorrichtung, den sogenannten Lumpenschneider, welcher durch Wasser in Bewegung gesetzt wird, und bringt sie, so vorbereitet, in die Gefäße, in welchen sie in Fäulniß versetzt werden.

Man weicht sie zu dem Ende in hölzernen, oder besser in steinernen Behältnissen, der Faulbutte, in Wasser ein, wozu man reines, weiches Wasser wählen muß. Gewöhnlich gießt man anfänglich auf die in den Behältnissen befindlichen Lumpen, zehn bis zwölf Tage hindurch, täglich acht bis zehnmal Wasser und rührt die Lumpen nicht um; dann läßt man sie zehn bis zwölf Tage stehen, ohne Wasser auf sie zu gießen, wobei man sie aber doch wendet und umrührt; läßt sie dann endlich noch zwanzig bis fünf und zwanzig Tage stehen, ohne sie umzurühren oder Wasser hinzuzugießen. So gelangen sie dann zu dem gehörigen Grade der Fäulung, welchen man daran erkennt, daß die Erhitzung so weit gestiegen ist, daß man

die Hand nur einige Sekunden in der Faulbutte erhalten kann. Die Fäulniß wird um so gleichförmiger vor sich gehen, je sorgfältiger die Lumpen sortirt wurden.

Die gehdrig angefaulten Lumpen werden im Geschirr, einer Art Stampfmühle, erst gröblich zerstoßen, oder in Halbzeug verwandelt; dann bringt man sie in den Holländer, eine Mahlmaschine, welche dem Mahlwerk in einer Kaffeemühle nicht unähnlich ist, wo sie zu einer völlig breiförmigen Masse, dem Ganzzeuge, gemahlen wird. Während des Verkleinerns der Lumpen fließt ununterbrochen, anfänglich in reichlicherer, dann in sparsamerer Menge Wasser auf die Lumpen, theils um die etwa noch anhängenden Unreinigkeiten hinwegzunehmen, theils um das Verkleinern der Lumpen zu erleichtern.

Sowohl das Halbzeug, welches man nicht gleich zu Ganzzeuge verarbeitet, als auch das Ganzzeug, welches sich nicht so gut wie jenes bei warmer Witterung erhält, sondern leicht gelb und voll Würmer wird, verwahrt man in bedeckten steinernen Trögen, den Zeugkasten, worin es auf messingenen Drathgittern abtröpfeln und abtrocknen kann.

Bei der ferneren Verarbeitung wird das Zeug in einer Bütte mit Wasser bis zum Ansehn der Wolken verdünnt, vermittelst einer Wärmepanne erwärmt, und nachdem alles wohl umgerührt worden, zu Papier geschöpft. Das Schöpfen geschieht vermittelst der einfachen, oder wie in England, vermittelst der doppelten Form, das ist: eines, mit einem befirnißten Rahmen eingefastten, sehr engen, messingenen Drathgitters, durch dessen feine Zwischenräume das Wasser sogleich ablaufen kann, und auf dessen Fäden der rückständige Brei sich durch sanftes Hin- und Herschütteln gleichförmig vertheilen und zu einem Bogen vereinigen läßt.



Die Form wird hierauf angelehnt, um das anhängende Wasser ablaufen zu lassen, dann wird der Bogen Papier auf einen Filz gestürzt. Man setzt gemeiniglich einen Haufen von 182 Filzen, mit den darauf befindlichen Papierbogen über einander, welches ein Pausch genannt wird. Durch Pressen sucht man den größeren Theil der noch anhängenden Feuchtigkeit hinwegzuschaffen und auch der Papiermasse einen stärkeren Zusammenhalt zu ertheilen, nimmt dann die Bogen aus den Filzen heraus, und trocknet sie auf härnen Schnüren vöbllig.

Das Vdschpapier und Druckpapier ist nach Beendigung dieser Arbeiten vöbllig fertig; das zum Schreiben und Zeichnen bestimmte Papier hingegen muß geleimt werden. Hierzu bedient man sich entweder einer sehr dünnen klaren Auflöfung des Tischlerleims, oder einer dem Leim gleichen Auflöfung von Hammelfüßen oder Pergamentspänen, durch welche man das Papier zieht. Die Leimauflöfung darf jedoch nicht zu warm angewendet werden, weil das Papier sonst runzlicht wird. Man setzt der Leimauflöfung Alaun zu, oder man zieht auch wohl das geleimte Papier durch Alaunwasser, damit man der Fäulniß und dem Uebelgeruche bezeuge, welchen das Papier sonst davon erhalten würde. Auf 40 bis 50 Rieß Papier nimmt man 8 bis 9 Pfund Alaun. Das geleimte Papier wird so schnell als möglich getrocknet, damit der Leim nicht in Fäulniß übergehe, worauf das geleimte Papier nach dem Trocknen wieder gepreßt, und vermittelst eines Glättsteines oder durch Hämmer geglättet wird.

Auch unbrauchbar gewordenes altes Papier, welches bedruckt ist, kann zur Papier-Fabrikation benutzt werden. Es wird, nach Caproth, mit Wallererde, welche die Farben hinwegnimmt, auf der Stampfmühle zu Halbzeuge und sodann auf dem Holländer zu Ganzzeuge verarbeitet. Auch kann bedrucktes Papier durch Seifenfederlauge, bes-

schriebenes durch Säuren, welche die Dinte zerföhren, wieder zu gutem Papier gemacht werden; es ist jedoch stets von etwas geringerer Güte, als das woraus es verfertigt wurde. (Gmelin's technische Chemie S. 996).

Ueberhaupt scheinen alle Stoffe, in welchen die Holzfasern den Hauptbestandtheil ausmacht, zur Bereitung des Papiers dienen zu können, wie Schäffer (J. C. Schäffer's Versuch und Muster, theils ohne Lumpen, theils mit einem geringen Zusatz derselben Papier zu machen. Regensburg 1765 und dessen neue Versuche und Muster des Pflanzenreichs zum Papiermachen. Ebd. 1766) durch mehrere interessante Versuche gezeigt hat. So hat man in England vor einiger Zeit angefangen, Papier aus Stroh zu verfertigen.

Die Holzfasern scheinen jedoch bei der Behandlung, welcher man sie bei der Papier-Fabrikation unterwirft, wesentliche Veränderungen zu erleiden, indem das Papier bei der chemischen Analyse sich ganz wie Stärkemehl verhält. Bei der Destillation liefert es braunliche Schleimsäure, und bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Kleesäure. Brugnatelli erhielt, wie auch schon an einem andern Orte bemerkt wurde, als er Papier mit Salpetersäure digerirte Kleesäure und Korksäure. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser liefert das Papier eine dem Kleister sehr ähnliche Masse. Chaptal hat übrigens zu zeigen gesucht, daß Pflanzenfasern und Stärke sich nur dadurch unterscheiden, daß erstere eine größere Menge Sauerstoff enthält; denn durch Digestion der Stärke mit verdünnter Salpetersäure wird dieselbe in einen der Holzfasern ähnlichen Bestandtheil verwandelt (Chaptal, Elémens de Chim. T. III. p. 201. Uebers. von F. Wolff B. III. S. 172).

Sollen gefärbte Papiere bereitet werden, so setzt man, wofern sie durch und durch gefärbt erscheinen sollen, die Pigmente der Papiermasse bei ihrer Bearbeitung im

Holländer zu; auch ertheilt man den feineren Sorten Papier, um die weiße Farbe derselben zu erhöhen und sie gegen das Gelbwerden zu schützen, durch Smalte oder Berlinerblau, welche dem Ganzzug zugesetzt werden, einen Strich in's Blaue. Soll das Papier nur auf einer Seite gefärbt erscheinen, so wird das mit Gummiwasser abgeriebene Pigment, auf das ungeleimte, vorher mit Wasser angefeuchtete Papier, nur auf eine Seite aufgetragen und dieses dann getrocknet.

Die Pappe, welche eine Art von dickerem Papiere ist, wird in die geformte und in die zusammengeleimte eingetheilt. Die geformte bereitet man aus Abgängen von Papier und gebrauchten Papieren, die man in einen Brei verwandelt, den man auf gewöhnliche Art verarbeitet. Die zusammengeleimte Pappe hingegen wird aus verschiedneuen übereinander, oder auch auf geformte Pappe geklebten Bogen Papier bereitet. Das Steinpapier, welches sowohl dem Feuer als Wasser widerstehen soll, scheint eine mürtelhaltige Pappe zu seyn.

Die englischen Presspäne, welche gleichfalls zur geformten Pappe gehören, werden vorzugsweise aus Hanf (unbrauchbar gewordenen Fischerneßen u. s. w.) bereitet.

Aus den Abschnitten des Papiers, welche man erst mit Wasser, dann, nach dem Stampfen im Mörfel, in einer sehr verdünnten Abkochung von Stärke oder arabischem Gummi kocht und sodann ausdrückt, wird das sogenannte Papiermaché bereitet. Dieses wird hierauf in angehören Formen zu mancherlei Gefäßen gebildet, getrocknet, bemahlt und überfirnißt.

Man sehe: Leonhardi in Macquer's Chemischen Wörterbuche. Th. IV. S. 484 ff. De la Lande Kunst Papier zu machen, im Schauplatz der Künste und Handw.

W. I. S. 297 ff. Pfeifers Manuf. und Fabrik. Deutschl. Th. I. S. 456 ff.

Pechstein. Lapis piceus. *Pierre de poix*.  
Man hat unter dem Namen Pechstein verschiedene Steinarten begriffen, von denen man jetzt mehrere schicklicher zu den Halbpalen gebracht hat.

Der eigentliche Pechstein kommt vorzüglich im Triebitzthale bei Garsebach unweit Meissen und zwar daselbst in ganzen Bergmassen vor. Die meistens nur matten Farben desselben verlaufen sich in mehrere Abänderungen von gelblich, grün, grau, röthlich, braun und schwärzlich. Er kommt nur verb vor. Inwendig ist er glänzend, von Pechglanz, oft auch nur schimmernd. Der Bruch ist unvollkommen muschlig, i: s Grobsplittrige übergehend. Die Masse desselben ist mit einem sehr zartaderigen Gewebe verworren durchzogen, welches deutlicher erscheint, wenn der Stein mit Wasser getränkt wird. Er springt in unbestimmt scharfkantige Bruchstücke, ist mehr oder weniger durchscheinend, spröde und nur mäßig hart. Sein spezifisches Gewicht ist, nach Klaproth, nicht 1,640, wie durch einen Schreibfehler Beiträge III. S. 258 gesagt wird, sondern 2,285. In einer durchscheinenden, gelblichen, in's Olivengrüne übergehenden Abänderungen des Meissenschen Pechsteins fand Klaproth:

Kieselerde	—	73,00
Thonerde	—	14,50
Kalkerde	—	1,00
Eisenoxyd	—	1,00
Manganoxyd	—	0,10
Natrum	—	1,75
Wasser	—	8,50
		<hr/>
		99,85

Beiträge III. S. 257 ff.

Perlen. Margaritae, Uniones, Perlae. *Perles*. Die Perlen sind Konkretionen, welche in mehreren Muschelarten, vorzüglich im *Mytilus margaritifera*, *Mya margaritifera* u. s. w. angetroffen werden. Sie sitzen meist im Thiere selbst, zuweilen doch auch inwendig an der Schale fest. Noch ist ihre wahre Entstehungsart nicht aufgeklärt. Es finden unter ihnen beträchtliche Unterschiede in Ansehung der Größe, Gestalt, Farbe und des Farbenspiels statt. Man schätzt sie um so mehr; je runder sie sind, doch sind sie nicht vollkommen rund, sondern etwas länglicht. Sie sind silberfarben, und spielen mit Regenbogenfarben.

Die schönsten Perlen werden auf Ceylon und im persischen Meerbusen gefischt. Die westindischen, californischen, so wie die von Otahetti u. s. w. sind weniger schön; noch geringeren Werth haben die aus deutschen Flüssen u. s. w. Doch finden sich unter letztern, z. B. unter den Cellischen und Bayreuthern, zuweilen welche von ausgezeichnete Schönheit.

Die Perlen bestehen aus concentrischen Schichten, welche aus kohlensaurer Kalkerde gebildet sind, und dazwischen liegenden Häuten. Von diesem blättrigen Gefüge scheint das Spiel mit Regenbogenfarben herzurühren. Hatchett fand in den Perlen dieselben Bestandtheile wie in der Perlmutter, welche Band III. S. 215 angegeben wurden.

Man macht künstliche Perlen mit Schuppen von Fischen; vorzüglich bedient man sich hiezu der Schuppen des Uley (*Cyprinus Alburnus*). Man schüttet diese kleinen Fische in einen Zuber mit Wasser und reibt sie an einander. Die Schuppen geben sich los und sinken im Wasser zu Boden. Sie werden gesammelt, getrocknet, und in verdünntes tropfbarflüssiges Ammonium geschüttet,

wo sie sich erweichen. Diese Flüssigkeit bringt man in Glasperlen, wo sie sich an den Seitenwänden anhängt, und diese mit den fein zerteilten Schuppen überziehet. Die Auflösung der Schuppen in Ammonium kommt im Handel unter dem Namen Essence d'orient vor (Beckmann's Beitr. zur Geschichte der Erfindungen B. II. S. 325 ff.).

**Perlstein.** Der Perlstein kommt meistentheils von aschgrauer, zuweilen auch von ziegelrother Farbe, beides in mancherlei Schattirungen, vor. Auswendig ist er matt, inwendig wenig glänzend, von Fettglanz, der sich etwas dem Perlmutterglanz nähert. Der Bruch ist im Großen schiefrig, im Kleinen ist er wegen der abgesonderten Stücke nicht zu bemerken, vielleicht dürfte er kleinemuschlig seyn.

Er besteht theils aus groß und grobkörnig abgesonderten Stücken, mit scharfen Ecken und Kanten, theils aus krummschaligen, blättrigen, bröcklichen und zerreiblichen Stücken. Im Großen ist der Perlstein an den Kanten durchscheinend, die schaligen abgesonderten Stücke aber sind halbdurchsichtig. Er ist halbhart, spröde, leicht zersprengbar und nicht sonderlich schwer, dem Leichten nahe kommend.

Vor dem Löthrohre schmilzt er für sich, mit einer sehr starken Ausdehnung und einer weißen Phosphorescenz, zu einem weißen, blasigen, undurchsichtigen Glase. Mit Sauerstoffgas behandelt, schmilzt er zu einer ebenfalls blasigen, durchscheinenden Glasperle, nachdem er sich vorher ausgebehnt hat. Sein specifisches Gewicht fand Klaproth: 2,340. Der vorzüglichste Fundort dieses Fosfils in das Tellebanyer Gebirge in Oberungarn, zwischen Keresfur und Tokay (Neues Bergmänn. Journ. B. II. S. 62 ff.).

Hundert Theile des ungarischen Perlsteins enthalten,  
der Analyse von Klaproth zufolge:

Kieselerde	—	75,25
Maunerde	—	12,00
Eisenoxyd	—	1,60
Kalkerde	—	0,50
Kali	—	4,50
Wasser	—	4,50

---

98,35

(Weitr. III. S. 331.)

In dem Perlsteine, den Humboldt von Cincipe-  
pecuan in Neu-Spanien mitgebracht hat, fand Bau-  
quelin:

Kieselerde	—	—	77,0
Maunerde	—	—	13,0
Eisen und etwas Manganes			2,0
Kali	—	—	2,0
Natrum	—	—	0,7
Wasser	—	—	4,0

---

98,7

(Neues allg. Journ. der Chem. B. V. S. 230.)

Phlogiston, Brennstoff. Phlogiston. *Phlo-*  
*gistique*. Stahl suchte, den Grund der so vielen Ab-  
pern aller Naturreiche gemeinschaftlichen Verbrennlichkeit  
in einem Stoffe, den sie alle mit einander gemein hätten.  
Dieser entweicht, nach ihm, bei dem Verbrennen vegetabi-  
scher Stoffe, theils in Gestalt eines flüchtigen Oels, theils  
bleibt er, wenn keine Luft hinzukam, in der Kohle zurück.  
Dieser Stoff hüllt oft Säuren ein, die sich dann erst  
durch Gährung z. B. in den süßen Pflanzensäften, oder  
durch Verbrennen z. B. bei dem Schwefel offenbaren. Er

ertheilt der flüchtigen Schwefelsäure den durchdringenden Geruch und ihre Flüchtigkeit. Zuweilen kann man ihn in Körpern, in denen er sich sonst nicht deutlich zeigt, durch das Verpuffen mit Salpeter erkennen. Der vorzüglichste Sitz dieses Stoffes ist jedoch in den Metallen zu suchen. Sind diese desselben beraubt, so können sie sich weder im Schwefel noch in den Säuren auflösen. Sie lassen ihn bei der Verkalkung, ungeachtet diese mit einer Gewichtszunahme vergesellschaftet ist, fahren; sobald sie jedoch denselben durch Behandlung im Feuer mit Kohlen, schwarzem Fluß, Pech, Del, Talg oder anderm Fett wieder erhalten, so kehren sie, mit einigem Gewichtsverlust, in den metallischen Zustand zurück. Diesen Stoff nannte Stahl Phlogiston, von *phlegma* brennen.

Er giebt von diesem Stoffe folgende Definition: *Materiam et principium ignis, ego Phlogiston appellare cepi. Nempe primum igniscibile, inflammabile, directe atque eminenter ad calorem suscipiendum habile principium; nempe si in mixto aliquo cum aliis principii concurrat. An einer andern Stelle nennt er es: Materiale et corporeum principium, quod solo citatissimo motu ignis fiat.*

Becher hatte zwar auch schon ein besonderes Prinzip der Entzündlichkeit angenommen, das er für ein Element, welches erdiger Natur war, hielt; allein Stahl'n gebürt das Verdienst, daß er diesen Begriff mehr bestimmt und erweitert hat.

Die Nachfolger von Stahl gaben dem Begriffe Phlogiston eine größere Ausdehnung, und machten es fast zur alleinigen Ursache der Eigenschaften der Körper.

Alle Metalle, alle glänzende gefärbte Körper verdankten ihre Eigenschaften dem Phlogiston. Die Flüssigkeit des Quecksilbers, die Dehnbarkeit des Goldes, die Sprö-



digkeit des Stahls, der Glanz des Diamants, das Farbenspiel der Edelsteine waren seine Wirkungen. Es duftete in den Blumen, wurde in den Nahrungsmitteln genossen, im thierischen Körper erzeugt, und durch die Respiration wieder fortgeschafft u. s. w.

Auch über die Natur des Phlogistons waren die Meinungen der Naturforscher keinesweges einig. Macquer glaubte, daß Phlogiston und Lichtmaterie eins wären, und daß es kein Gewicht habe; Stahl hingegen dachte sich dasselbe als schwer. Friedrich Meyer hielt das Phlogiston für eine Zusammensetzung aus Licht, einer fetten Säure, Wasser und Erde. Kirwan und Delametherie erklären das Phlogiston und die brennbare Luft für identisch. Richter und Gren hielten es für eine Verbindung eines unbekanntes Grundstoffes mit dem Wärmestoffe, aus welcher Verbindung Licht entstehe. Gren legte dem Phlogiston überdieß eine negative Schwere bei, welcher Meinung früher Venel, Black, Morveau, Marggraf gleichfalls zugethan waren.

Es würde ein überflüssiges Geschäft seyn, wenn man hier das Nichtdaseyn des Phlogistons und dadurch die Wichtigkeit der ihm beigelegten Wirkungen darthun wollte. Man kann jede einzelne Erklärung chemischer Erscheinungen, welche in diesem Wörterbuche ohne Beihülfe dieses hypothetischen Stoffes gegeben wird, zugleich als Widerlegung desselben betrachten, um so mehr, da die Annahme des Phlogistons rein hypothetisch ist, und es an jedem Beweise für das Daseyn desselben fehlt.

Auf der andern Seite muß man aber nicht verkennen, daß Stahl durch Annahme dieser Hypothese sich um die wissenschaftliche Ausbildung der Chemie und um die Fortschritte derselben ein großes Verdienst erworben hat. Er leitete das Bestreben der Chemiker dahin, Erklärungsgründe für die von ihnen bemerkten Erscheinungen

aufzusuchen und wohin alles systematische Forschen strebt, aus einem oder wenigen Grundsätzen das Uebrige abzuleiten und war, wenn er auch in einen Irrthum verfiel, ein nicht weniger wissenschaftlicher Kopf als Lavoisier.

Man hat übrigens sehr verkehrte Anwendungen von dem Worte Phlogiston gemacht. Man hat Anfangsgründe der antiphlogistischen Chemie; antiphlogistische Anmerkungen u. s. w. geschrieben. Die Chemie kann übrigens so wenig phlogistisch als antiphlogistisch seyn.

Phosphorus, Lichtträger, Lichtmagnet. Phosphorus. *Phosphore*. Mit dem Namen der Phosphore belegt man überhaupt die im Dunkeln leuchtenden Körper; die Eigenschaften der Körper im Dunkeln zu leuchten, wird die Phosphorescenz oder das Phosphoresciren genannt. Die Phosphore sind von zweierlei Art: natürliche und künstliche.

Zu den natürlichen gehören: der leuchtende Johanniswurm und mehrere Insekten, die Pholaden, Nereiden, Medusen, Seefedern, das faulende Fleisch, das verrottende Holz, mehrere Edelsteine, vorzüglich einige Arten von Diamanten, einige Arten der Blende u. a. m., deren schon in dem Artikel Licht Erwähnung geschehen ist.

Unter den künstlichen Phosphoren verdienen folgende einer besondern Erwähnung: der bononische Leuchtstein. Die Umstände seiner Entdeckung und die Art ihn zu bereiten, findet man Band I. S. 257. Marggraf lehrte in der Folge denselben aus allen Substanzen bereiten, welche Schwefelsäure mit einer sogenannten alkalischen Erde enthielten. Ganz reine Kalkerde mit Schwefelsäure, wie im Frauenglase, gab nur ein schwaches, weißes Licht, welches dem Mondlichte ähnelte.

Fast ein halbes Jahrhundert hindurch blieb der bononische Leuchstein der einzige bekannte Körper, an welchem man die Eigenschaften im Dunkeln zu leuchten kannte. Um das Jahr 1675 machte jedoch Christoph Adolph Balduin, damaliger Amtmann zu Großenhayn in Sachsen, die zufällige Entdeckung, daß der Rückstand der Destillation einer Kreideauflösung in Salpetersäure, wenn er in einem Schmelztiegel geglüht wird, gleichfalls die Eigenschaft besitze, Licht einzusaugen. Dieser balduinische Phosphor, welcher das aus Salpetersäure und Kalkerde bestehende Mittelsalz ist, dem durch das Glühen der Wassergehalt entzogen worden, leuchtet im Finstern, verliert aber an der Luft das Vermögen zu leuchten in kurzer Zeit: man muß daher dieses Präparat, wenn er die Eigenschaft zu leuchten längere Zeit behalten soll, in hermetisch verschlossenen Glasröhren aufbewahren.

Homburg (Mem. de l'Acad. roy. des scienc. à Paris ann. 1678. T. II. p. 182; ann. 1695 p. 270 et suiv) bemerkte späterhin ähnliche leuchtende Eigenschaften an der salzsauren Kalkerde, wenn sie geschmolzen und nach dem Erstarren im Dunkeln gerieben wird; sie erhielt von ihrem Entdecker den Namen des homburgischen Phosphors.

Du Fay entdeckte an einer großen Anzahl Naturkörper die Eigenschaft zu phosphoresciren, wenn sie vorher geglühet wurden. Dieses war der Fall mit den Austerschalen, den kalkartigen Versteinerungen, dem Gyps, Kalkstein, Marmor u. s. w.

Noch umfassender waren die Versuche von Beccaria (Jacobi Beccariae Commentarii duo, de phosphoris naturalibus et artificialibus. Graecii 1768 ex Actis Bonon. T. II. P. II. p. 136. III. p. 498). Er

bediente sich dazu einer Einrichtung, die aus einem doppelten Zylinder bestand, von welchem der eine in dem andern steckte. In diesen fiel, wenn man ihn aufdrehte, Licht, so daß die darin liegenden Körper der Sonne oder dem Tageslichte ausgesetzt waren. Drehte man den Zylinder wieder zu, so sah das Auge, welches diese ganze Zeit über im Dunkeln geblieben war, den phosphorescirenden Körper leuchten. Auf diesem Wege fand er, daß fast alle Substanzen aus dem Pflanzen- und Thierreiche, mofern sie nur vollkommen trocken waren, das Licht einsaugten. Das Papier zeigte diese Eigenschaft in einem vorzüglichen Grade.

Canton lehrte eine Zusammensetzung bereiten, welche die Eigenschaft zu leuchten in einem besonders hohen Grade besitzt. Er calcinirte gewöhnliche Austerschalen eine halbe Stunde lang in einem starken Kohlenfeuer, ließ sie alsdann zu Pulver, und schied durch ein Sieb die feinsten Theile ab. Drei Theile dieses Pulvers vermischte er mit einem Theile Schwefel, drückte die Masse fest in einen Schmelztiegel ein, und erhielt sie eine Stunde lang im Rothglühen. Die am stärksten leuchtenden Theile der Mischung wurden abgekraht, und zum Gebrauch in einer trockenen, wohl verklopften Flasche aufbewahrt.

Higgins hat ein noch einfacheres Verfahren, den cantonschen Phosphor zu bereiten, angegeben. Man trägt in einen Schmelztiegel die Austerschalen, ohne sie zu zerstoßen, schichtenweise mit dem Schwefel ein, und nachdem sie der erforderlichen Temperatur ausgesetzt worden, verwahrt man sie in Flaschen mit eingeriebenen Stöpfeln auf.

Wird der cantonsche Phosphor wenige Sekunden dem Lichte ausgesetzt, so leuchtet er nachmals so stark, daß man durch das von ihm ausströmende Licht an einem

dunkeln Orte die Zahlen auf einer Taschenuhr erkennen kann. Nach einiger Zeit verliert er die Eigenschaft Licht zu verbreiten, er erhält sie aber wieder, wenn er auf's Neue dem Lichte ausgesetzt wird.

Zu denen im Dunkeln leuchtenden Körpern gehören noch der Flußspath, wenn er erwärmt wird; ferner die Zinkblumen, welche gleich nach ihrer Bereitung einen phosphorischen Schein verbreiten. Derselbe zeigt sich gleichfalls, so lange man sie vor dem Löhrohre auf einer Kohle der Flamme aussetzt.

Ein sehr ausführliches Verzeichniß von phosphorescirenden Körpern hat Wedgwood (Philos. Transact. Vol. LXXXII. P. I. p. 28. P. II. p. 272, übers. in Gren's Journ. der Physik B. VII. S. 45 ff.) mitgetheilt. Er fand, daß man einer großen Anzahl von Körpern, entweder durch Hitze, oder durch Reiben, die Eigenschaft zu phosphoresciren ertheilen könne. Das beste Mittel, die Körper durch Hitze phosphorescirend zu machen, war dieses, daß die Körper mäßig fein gepulvert, und in kleinen Antheilen auf eine dicke eiserne, oder aus einer Mischung von Thon und Sand gebrannte Platte, welche beinahe bis zum sichtbaren Rothglühen erhitzt und an einen völlig dunkeln Ort gestellt worden war, gestreuet wurden. Auf solche Art wurden achtzig verschiedene Körper, unter andern die Metalle, und die Niederschläge derselben aus sauren Auflösungen leuchtend. Das stärkste Leuchten fand bei dem Flußspath von Derbyshire statt, ferner bei dem Marmor aus Derbyshire, dem sächsischen rothen Feldspath, dem Diamant und Rubin. Die Lichtdauer war übrigens verschieden. Bei einigen war sie augenblicklich, bei andern hielt sie einige Minuten an. Durch's Anblasen verlosch das Licht sogleich, kam aber auch wieder, wenn dieses Blasen aufhörte. Gewöhnlich war das Licht ungesärbt. Nur derjenige blaue Flußspath, welcher,

wenn er gerieben wird, einen unangenehmen Geruch verbreitet, zeigte ein helles, grünes Licht, welches dem der Johanniswürmchen nicht unähnlich war, und welches sich schnell in ein schönes, allmählig verlöschendes Lilas verwandelte.

Würde eine kleine Menge siedendes Del in einer gläsernen Flasche im Finstern bewegt, so füllte sich die ganze Flasche mit Licht. Ein wenig Del auf die heiße Platte gestrichen, verursachte eine dünne, lodernde blaue Flamme. Dasselbe geschah, wenn Horn, Knochen, Haare, Speichel, oder irgend eine thierische Substanz auf die Platte gebracht wurden.

Durch das Aneinanderreiben gleichartiger Körper im Dunkeln erfolgte gleichfalls ein Leuchten derselben. Alle Körper, wenige ausgenommen, leuchteten, wenn sie aneinander gerieben wurden. Das Licht war weiß, mehr oder weniger röthlich. Diese Arten des Phosphorescirens fanden nicht allein in atmosphärischer Luft, sondern in allen Lustarten und selbst unter dem Wasser statt.

Auch die Elektrizität dient dazu ein Leuchten in sehr vielen Körpern hervorzubringen, wenn man nahe über der Oberfläche derselben eine Leidener Flasche entladet.

Es ist sehr schwierig, eine befriedigende Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinungen zu geben. Einige Naturforscher haben sie als Wirkung eines schwachen, sehr allmählig erfolgenden Verbrennens angesehen: Allein mehrere derjenigen Substanzen, welche phosphoresciren, sind ganz unverbrennlich; wäre ferner die Phosphorescenz dieser Körper die Folge des Verbrennens, so müßte zugleich eine chemische Veränderung derselben statt finden, welches keinesweges der Fall ist. Ein Gegenstand, dessen sich Beccaria zu seinen Versuchen bediente, war seine eigene Hand.

Die meisten dieser Phosphore leuchten nur dann, wenn sie der Einwirkung des Lichts ausgesetzt werden. Erhöhet man ihre Temperatur durch dunkle Wärme, so findet kein Leuchten derselben statt, welches doch sogleich eintritt, wenn leuchtende Wärme angewendet wurde. Bei Canton's Phosphor befördert zwar Erhöhung der Temperatur die Abscheidung des Lichtes, verkürzt mithin die Dauer des Leuchtens; hat der Phosphor jedoch ausgeleuchtet, so versucht man vergebens durch erneuerte Anwendung der Wärme ohne Licht das Leuchten wieder hervorzubringen.

Zwei Glasfugeln, von denen jede etwas Canton'schen Phosphor enthielt, wurden zugeschmolzen, und nachdem man sie der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt hatte, an einen dunkeln Ort gebracht. Eine davon, welche man in ein Gefäß mit kochendem Wasser tauchte, leuchtete ungleich stärker als die andere, allein in zehn Minuten hörte sie auf zu leuchten, während jene länger als zwei Stunden hindurch Licht ausströmte. Nachdem man sie zwei Tage lang an einem dunkeln Orte aufbewahrt hatte, so wurden beide Kugeln in ein Gefäß mit heißem Wasser getaucht. Derjenige Phosphor, welcher vorher in heißem Wasser gelegen hatte, leuchtete nicht, während der andere leuchtend wurde und zu leuchten fortfuhr. Keiner von beiden leuchtete in der Folge bei der Anwendung von heißem Wasser; wurde ihnen aber ein Eisen genähert, welches so schwach glühete, daß das Glühen kaum im Finstern bemerkbar war, so gaben sie ihr noch übriges Licht von sich, und leuchteten dann nicht mehr, wenn sie auf die oben beschriebene Art behandelt wurden. Setzte man sie hingegen zum zweiten Male dem Lichte aus, so konnte man die eben beschriebene Erscheinung aufs Neue an ihnen wahrnehmen; ja ein brennendes Licht und die Electricität machten, daß sie anfangen schwach zu leuchten.

Diese Erscheinungen zeigen zur Genüge, daß das

Leuchten des cantonschen Phosphors keinesweges dem Verbrennen, sondern dem Einsaugen und Wiederausströmen des Lichtes zugeschrieben werden müsse; und dieses ist der Fall bei den meisten der hier angeführten Phosphore. Doch ist auch nicht zu läugnen, daß das Leuchten einiger der Phosphore von einem schwachen Verbrennen herrühren könne, welches z. B. bei dem Harnphosphor der Fall ist, von welchem der folgende Artikel handelt.

Phosphor, Brandtscher, englischer oder Kunkelscher. Phosphorus anglicus seu Kunkelii. *Phosphore de Kunkel*. Die Entdeckung dieser merkwürdigen Substanz fällt in das Ende des siebzehnten Jahrhunderts, nach einigen in das Jahr 1669, nach Leibnitz in das Jahr 1677. Ein verunglückter Hamburger Kaufmann Brandt, nahm, um seinen zerrütteten Umständen wieder aufzuhelfen, zur Verfertigung des Steines der Weisen und chemischer Arzneien seine Zuflucht, und bearbeitete in dieser Hinsicht den Harn; dadurch fand er zufälliger Weise den Phosphor. Kaum hatte Kunkel davon gehöret, als er dem Erfinder das Geheimniß der Bereitung abzulernen suchte. In der ersten Freude machte er einem seiner chemischen Freunde, Krafft zu Dresden, diese Entdeckung bekannt. Dieser reiste, gleich nachdem er den Brief erhalten hatte, nach Hamburg, trat mit Brandt in Unterhandlung, kaufte ihm das Geheimniß mit der ausdrücklichen Bedingung, es Kunkeln nicht zu offenbaren für 200 Reichsthaler ab, und trieb damit schon zu Hannover, noch mehr aber in England Wucher; wo er insbesondere Boyle'n und der kürzlich errichteten Societät der Wissenschaften die äußerst auffallenden Erscheinungen dieses Körpers zeigte.

Kunkel gereizt durch das hinterlistige Betragen von Krafft, war nun eifrig bemühet, diese Substanz gleichfalls



falls darzustellen. Sovie! wußte er, daß Brandt seinen Phosphor aus Harn erhalten hatte; er bearbeitete daher diesen, und es gelang ihm, gleichfalls Phosphor darzustellen. Die Erfindung und seine Freude darüber, theilte er Kirchmeiern mit, welcher sowohl diese zweite Erfindung des Phosphors, als auch einige damit angestellten Versuche bekannt machte.

Kunkel kann mit Recht der eigentliche Entdecker des Phosphors genannt werden, indem derselbe von Brandt nur zufällig gefunden wurde; denn man entdeckt was man sucht; man findet woran man nicht denkt. Kunkel's Name ist auch bei diesem Phosphor geblieben, und die Chemisten nennen ihn gemeiniglich Kunkel's Phosphor.

Auch Boyle machte auf die Entdeckung des Phosphors Anspruch. Man erzählt, daß als er im Jahre 1679 zu London ein kleines Stückchen Phosphor sah, welches Kraft dahin gebracht hatte, und er nur soviel davon erfuhr, daß er aus einem Theile des menschlichen Körpers bereitet werde, so habe er, so wie Kunkel, Versuche angestellt, und den Phosphor entdeckt. Die erste Probe davon soll von ihm in die Hände des Sekretärs der Londoner Societät der Wissenschaften niedergelegt worden seyn, und dieser ihm hierüber einen Versicherungsschein ausgestellt haben.

Stahl nimmt jedoch die Boylen gleichfalls beigelegte Entdeckung des Phosphors in Anspruch. In seinen dreihundert Versuchen erzählt er, daß er mit Kraft selbst Umgang gehabt habe, und dieser hätte ihm versichert, daß er Boylen die Bereitungsart des Phosphors mitgetheilt habe. Zwar haben mehrere Boylen vertheidigt, indem die Veräpferung eines Mannes wie Kraft, der sich eines so tugendvollen Benehmens gegen seinen Freund schuldig gemacht hatte, von keinem Gewichte sey. Allein Kraft verkaufte, um Geld zu verdienen, das Geheimniß Pho-

sphor zu bereiten, an jedermann der es kaufen wollte, warum nicht an Boyle; dann erwähnt dieser auch an dem Orte, wo er eine kurze, wiewohl nicht ganz bestimmte Geschichte des Phosphors liefert, nicht, daß auch er den Phosphor entdeckt habe \*).

Boyle erwarb sich das Verdienst, daß er ein äußerst einfaches Verfahren angab, den Phosphor zu bereiten. Er destillirte Urin so lange, als noch etwas übrigging, das zuletzt übergehende war der Phosphor. Um die Operation zu erleichtern, verdunstete er den Urin bis zur Syrupsdicke, vermischte ihn mit dem dreifachen Gewichte feinem Sande, und setzte die Mischung zwölf Stunden

\*) Die Stelle welche hier gemeint wird, befindet sich Work's IV. p. 21. wo noch zu bemerken ist, daß Noctiluca der Name ist, welchen Boyle dem Phosphor giebt. Sie lautet folgendermaßen: „yet as to the gummous and liquid noctiluca's, I find the first invention is by some ascribed to the above mentioned Mr. Krafft (though I remember not, that when he was here, he plainly asserted it to himself) by others attributed to an ancient chymist dwelling at Hamburgh, whose name is (if I mistake not) Mr. Branc; and by others again, with great confidence, ascribed to a famous German chymist in the court of Saxony, called Kunkelinus. — After the experienced (?) chymist, Mr. Daniel Krafft had in a visit that he purposely made me, shewn me and some of my friends, both his liquid and consistent phosphorus; being by the phenomena I then observed made certain, that there is really such a factitious body to be made, as would shine in the dark, without having been before illustrated by any lucid substance, and without being hot as to sense.“

In dieser Stelle sagt Boyle: daß bei einem Besuch den ihm Krafft machte, dieser ihm zuerst Phosphor gewiesen habe. Dadurch wäre er (Boyle) und mehrere seiner anwesenden Freunde überzeugt worden, daß es wirklich eine solche Substanz mit den ihr beigelegten Eigenschaften gebe.

lang der Destillation aus; wobei in den letzten sechs Stunden, das Feuer so sehr als möglich verstärkt wurde.

Boyle theilte sein Verfahren einem deutschen Chemisten Gottfried Hankwitz mit, der demselben zufolge, in London Phosphor bereitete. Kunkel und er bereiteten allein Phosphor in größeren Quantitäten, und letzterer zog einen beträchtlichen Gewinn davon. Noch haben seine Nachkommen in Southampton-Street, Coventgarden einen Laden, wo sie chemische Präparate, welche wegen ihrer Reinheit berühmt sind, verkaufen. Ueber der Thüre steht die Jahreszahl 1680.

Mehrere Chemisten machten um diese Zeit Vorschriften zur Bereitung des Phosphors bekannt. Hellot hat alle bis auf seine Zeit bekannt gewordenen Verfahrensarten in seiner in den Memoires de l'acad. des Scienc. de Paris 1737 p. 54<sup>e</sup> et suiv. befindlichen Abhandlung gesammelt. Alle diese Prozesse waren jedoch theils unvollständig, theils zu mühsam und kostbar, theils gelangen sie nicht immer, so daß, außer Hankwitz (wie schon bemerkt wurde) sich kein Chemist mit Bereitung des Phosphors beschäftigte und das dabei zu beobachtende Verfahren für die meisten immer noch eine Art Geheimniß blieb.

Im Jahre 1737 kam ein Fremder nach Frankreich, welcher versprach, ein Verfahren anzugeben, das stets mit einem glücklichen Erfolg begleitet wäre. Er erhielt von der Regierung für die Mittheilung desselben eine Belohnung und die Herren Hellot, Dufay, Geoffroy und Duhamel übernahmen es, den Prozeß in dem Laboratorium des königlichen Gartens auszuführen. Der Erfolg war erwünscht, und Hellot machte in den Schriften der Pariser Akademie vom Jahre 1737 das zu beobachtende Verfahren mit der größten Genauigkeit bekannt.

Seit der Bekanntmachung von Hellot war die Bereitung des Phosphors kein Geheimniß mehr; dennoch wurde dieselbe von nur wenigen Chemisten unternommen; der Prozeß war zu langwierig und gab nur geringe, in vielen Fällen keine Ausbeute.

Marggraf theilte endlich im Jahre 1743 ein neues vorzüglicheres Verfahren mit, nach welchem man mit leichter Mühe, in kürzerer Zeit und mit weniger Kosten den Phosphor erhalten kann. Er zeigte zuerst, welcher Bestandtheil im Harn eigentlich zur Entstehung des Phosphors beitrage und worauf bei der Verfertigung desselben es ankomme, daß nemlich nur die bisher unbekannte Phosphorsäure dazu nöthig sey, die in Verbindung mit brennbaren Stoffen destillirt, allemal Phosphor gebe. Hierauf gründete er folgende Vorschriften:

Der vorher in Fäulniß übergegangene Harn wird bis zur Honigdiele verdunstet. Neun bis zehn Theile desselben vermischt man mit Hornblei, das nach der Destillation eines Gemenges von 4 Theilen Mennige und 2 Theilen gepulvertem Salmiak zurückbleibt. Diese Vermischung geschieht nach und nach in einem eisernen Kessel über Feuer, wobei die Mischung von Zeit zu Zeit umgerührt wird. Man setzt einen halben Theil fein geriebene Kohlen hinzu und erhält das Ganze so lange über dem Feuer, bis alles in ein schwarzes Pulver verwandelt worden ist. Dieses wird aus einer irdenen, beschlagenen Retorte, an die, eine mit Wasser angefüllte Vorlage angelegt worden ist, bei starkem Feuer überdestillirt. Der erhaltene Phosphor wird hierauf durch eine nochmalige Rektifikation gereinigt.

Der Zusatz von Hornblei ist darum vorthellhaft, weil die in demselben enthaltene Salzsäure, die im phosphorsauren Natrum befindliche Phosphorsäure frei macht. Diese tritt an das Bleioxyd, die Kohle zerlegt in der Hitze diese

Verbindung und trägt zur Vermehrung des Phosphors bei. Denn aus dem phosphorsauren Natrum läßt sich durch Zusatz von Kohle durch Destillation kein Phosphor abscheiden.

Die andere Vorschrift von Marggraf ist weniger beschwerlich und weitläufig. Man vermengt 4 Theile wesentliches Harnsalz (s. diesen Artikel) mit einem Theil zarten, in einem verschlossenen Gefäße wohl ausgeglüheten Kienruß, wozu man noch vier Theile feingeriebenen weissen Sand setzt. Man destillirt hierauf von dieser Gemenge in einer irdenen, beschlagenen Retorte zuerst bei mäßigem Feuer das Ammonium ab, kühlt hierauf eine andere mit Wasser gefüllte Vorlage an, giebt stufenweise verstärktes Feuer und treibt so den Phosphor über.

Da aber, wie in dem Artikel Harnsalz gezeigt wurde, das Harnsalz nicht allein aus phosphorsaurem Ammonium, sondern auch aus phosphorsaurem Natrum besteht, und dieses letztere nicht fähig ist, in der Glühhitze mit Kohlenstaub Phosphor zu geben und zersetzt zu werden; so würde auch bei diesem Prozeß der Zusatz von Hornblei nützlich seyn, um dadurch das phosphorsaure Natrum in Kochsalz, und das Hornblei in phosphorsaures Blei zu verwandeln, aus welchem durch die Kohle im Glähen das Blei reducirt und die Phosphorsäure als Phosphor abgeschieden wird.

Hierauf gründet sich auch die von Giobert (Ann. de Chim. T. XII. p. 15 et suiv. übers. in Gren's Journ. der Phys. B. VII. S. 451 ff.) bekannt gemachte Methode, den Phosphor zu bereiten. Man löst Blei in Salpetersäure auf, und tröpfelt diese Auflösung zu frischem oder faulem Harn. Es entsteht ein häufiger Niederschlag, welcher theils phosphorsaures, theils salzsaures Blei ist. Zeigt sich kein Niederschlag weiter, so läßt man alles ruhig stehen, klärt die über dem Bodensatze befindliche Flüssigkeit ab, und gießt sie in Wasser.

figkeit ab, schüttet den Bodensatz auf ein Filtrum von Leinwand, wäscht ihn mit Wasser aus, vermengt ihn etwa mit dem vierten Theile feinem Kohlenstaube, trocknet ihn in einer Pfanne, und destillirt ihn hierauf aus einer Retorte. Im Anfange geht etwas Ammonium und empyreumatisches Del über, welches von den noch anhängenden Theilen des Harnes herrührt. Man verändert hierauf die Vorlage, legt eine andere mit Wasser gefüllte an, und verstärkt das Feuer hinlänglich.

Die Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen s. B. III. S. 187 setzte die Chemisten in den Stand, auf einem leichteren, weniger schmutzigen Wege sich Phosphor zu verschaffen. Die Knochen werden so lange geglühet, bis sie nicht mehr Dampfen oder einen Geruch von sich geben, dann werden sie in ein feines Pulver verwandelt. Von diesem Knochenpulver schüttet man hundert Theile in eine irdene Schale, übergießt sie mit vierhundert Theilen Wasser dem Gewichte nach, und gießt in verschiedenen Zeiträumen (wobei man die Mischung bei jedem erneuerten Zusatz umrührt) vierzig Theile Schwefelsäure zu. Die Mischung erhitzt sich und es erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen. In diesem Zustande läßt man die Mischung vier und zwanzig Stunden lang, rührt sie von Zeit zu Zeit mit einem gläsernen oder porzellanenen Stäbchen um, und befördert dadurch die Einwirkung der Säure auf das Knochenpulver.

Man bringt hierauf das Ganze auf ein Filtrum von Luch, und sammelt die durch das Filtrum gehende Flüssigkeit in einer porzellanenen Schale. Nachdem das weiße Pulver, welches auf dem Filtrum zurück bleibt, mehrere Mal mit Wasser übergossen, und die hindurchlaufende Flüssigkeit zu der schon erhaltenen hinzugeschüttet worden ist, wirft man den auf dem Filtrum zurückbleibenden Rückstand als unbrauchbar hinweg.

Zu der in der Porzellanenschale befindlichen Flüssigkeit,

welche einen sehr sauren Geschmack hat, wird langsam eine Auflösung von Bleizucker gegossen. Es fällt augenblicklich ein weißes Pulver zu Boden. Mit dem Zuschütten der Bleizuckerlösung wird so lange fortgefahren, als sich noch etwas von diesem Pulver abscheidet. Das Ganze wird wieder auf's Filtrum gebracht. Das weiße Pulver, welches auf dem Filtrum zurück bleibt, wird wohl ausgewaschen, getrocknet und mit ungefähr dem sechsten Theile Kohlenpulver vermischt. Diese Mischung wird in eine irdene Retorte geschüttet, der Hals derselben so in ein Gefäß mit Wasser getaucht, daß die Mündung desselben unter der Oberfläche des Wassers liegt. Es wird Feuer gegeben und dieses nach und nach bis zum Rothglühen der Retorte verstärkt. Aus der Mündung der Retorte dringen in großer Menge Luftblasen hervor. Von diesen entzünden sich einige, so wie sie die Oberfläche des Wassers erreichen. Endlich tröpfelt der Phosphor als eine Substanz heraus, welche geschmolzenem Wachs ähnelt und erhärtet unter Wasser.

Die Schwefelsäure entzieht bei diesem Verfahren der phosphorsauren Kalkerde die Kalkerde, und setzt die Phosphorsäure in Freiheit. Die Schwefelsäure vermag jedoch nicht eine vollständige Zersetzung zu bewirken, sondern es bleibt (ganz übereinstimmend mit den von Berthollet aufgestellten Grundsätzen) ein Theil Kalkerde mit der Phosphorsäure verbunden, so daß phosphorsaure Kalkerde mit einem Ueberschuß von Säure gebildet wird. Nur der freie Antheil Phosphorsäure, oder derjenige Antheil, welcher sich in dem phosphorsauren Salze über dasjenige Quantum, das in der neutralen phosphorsauren Kalkerde enthalten ist, befindet, dient zur Erzeugung des Phosphors. So wie man aber der Lauge salpetersaures oder essigsaures Blei zusetzt, so erfolgt eine gänzliche Zersetzung der phosphorsauren Kalkerde. Die Phosphorsäure fällt in Vers

bindung mit dem Blei zu Boden; die Kalkerde bleibt hingegen, mit der Salpetersäure oder Essigsäure verbunden, in der Flüssigkeit aufgelöst. Destillirt man jetzt den wohl ausgewaschenen Niederschlag mit der Kohle, so wird die Säure zerlegt, der Sauerstoff der Säure verbindet sich mit der Kohle zu Kohlenäure, und der Phosphor wird abgeschieden. Man erhält durch das hier beschriebene Verfahren eine doppelt so große Menge Phosphor, als man auf dem gewöhnlichen Wege (ohne Zusatz von salpetersaurem oder essigsurem Blei) aus derselben Menge Knochen würde erhalten haben. Die Menge des Phosphors beträgt 0,08 bis 0,12, statt das sonst nur 0,05 Phosphor gewonnen wurde.

Dieses Verfahren, welches von Fourcroy und Bauquelin (Mem. de l'Inst. II. p. 282. Scherer's allgem. Journ. der Chemie B. II. S. 699) herrührt, unterscheidet sich von dem von Scheele und Gahn befolgten in mehreren Stücken. Scheele löste durch mehrtägiges Digeriren die zur Weiße calcinirten Knochen in verdünnter Salpetersäure auf, zersetzte die phosphorsaure Kalkerde durch Schwefelsäure, verdunstete die Flüssigkeit, sonderte allen Gyps sorgfältig ab, und behandelte dann die durch fortgesetztes Verdampfen bis zur Syrupsdicke gebrachte Flüssigkeit mit Kohlenstaub in einer Destillirgeräthschaft, wie oben angegeben wurde (Crell's Neueste Entdeck. Th. II. S. 6). Daß dieses Verfahren keine so reichliche Menge Phosphor geben kann, als das von Fourcroy und Bauquelin befolgte, ergiebt sich aus den im Vorhergehenden angeführten Gründen.

Nicolas (Journ. de Phys. T. XII. p. 449 et suiv.) verdünnt ein Pfund starke Schwefelsäure unter der nöthigen Vorsicht mit 8 bis 10 Pfunden Wasser, schüttet in diese Flüssigkeit nach und nach  $1\frac{1}{2}$  Pfund gepulverte Knochenasche, und kocht sie damit unter stetem Umrühren eine



Stunde lang in einem zinnernen Kessel bei gelindem Feuer. Die Schwefelsäure verbindet sich unter mäßigem Aufbrausen mit einem Theile der in den Knochen enthaltenen Kalkerde zu Gyps, welcher durch Filtriren hinweggenommen wird. Die Flüssigkeit wird hierauf durch Verdunsten zur Trockene gebracht, der Rückstand geglüheth und mit  $\frac{2}{3}$  Kohlenstaub auf die schon beschriebene Art destillirt.

Auch der Kleesäure würde man sich zur Zerfetzung der Knochen bedienen können, indem durch sie aus der Auflösung der calcinirten Knochen in Salpeter- oder Salzsäure die Kalkerde als klee-saure Kalkerde gefällt wird, wo dann die Phosphorsäure aus der überstehenden Flüssigkeit abgeschieden, und durch Behandlung mit Kohle in Phosphor verwandelt werden kann.

Nach Bergelius (Journ. der Chem. und Phys. B. III. S. 33 ff.) soll man die weißgebrannten Knochen in Salpetersäure auflösen, bis diese ganz damit gesättigt ist, und die Auflösung warm mit einer Auflösung von essigsaurem Blei versetzen, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und bis das Gemenge einen deutlich süßlichen Geschmack erhält. Man läßt es darauf einige Stunden digeriren, weil ein kleiner Theil phosphorsaurer Kalk, der in der nunmehr freien Essigsäure sich nicht aufgelöst erhalten kann, sich abscheidet, und nicht sogleich zerfetzt werden kann. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, wird die Flüssigkeit ab und klares Wasser darauf gegossen. Der schwere Niederschlag setzt sich schnell, und wird, wenn das Auswaschen einigemal mit salpetersäuerlichem Wasser wiederholt wird, rein erhalten werden, ohne daß man nöthig hat, das langsame Auswaschen auf dem Filtrum anzuwenden. Man digerirt ihn nochmals mit  $\frac{2}{3}$  seines Gewichtes Schwefelsäure, welches mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Wasser verdünnt worden ist. Das schwefelsaure Blei wird auf das Filtrum gebracht, und die flüssige

fige Phosphorsäure in einem Gefäß von Glas oder Platin zur Trockne verdunstet. Sollte die Masse einen Ueberschuß von Schwefelsäure enthalten, so schafft man ihn durch Schmelzen in einem Gefäß aus Glas oder Platin hinweg.

Die Gewinnung des Phosphors bei Anwendung der einen oder andern der gegebenen Vorschriften ist folgendermaßen zu erklären. Der Kohlenstoff hat in einer höheren Temperatur eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Phosphor, daher verbindet er sich in obigem Prozeß mit demselben, und entweicht als kohlen-saures Gas. Der Phosphor hingegen, welcher ein flüchtiger Körper ist, destillirt über.

Bei diesem Versuche scheidet sich, den Erfahrungen von Trommsdorff zufolge, mit dem kohlen-sauren Gas ein eigenthümliches Gas ab, welches man isolirt erhalten kann, wenn man das gesammelte Gas so lange mit Kalkwasser wäscht, bis alle Kohlen-säure abwehrt ist. Dieses Gas ist eine dreifache Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und etwas Phosphor; daher hat Trommsdorff dasselbe phosphorhaltiges Kohlenwasserstoffgas genannt. Das specifische Gewicht dieses Gas ist kaum von dem der atmosphärischen Luft verschieden. Der Geruch desselben ist unangenehm und fauligem Fischwasser ähnlich. Vom Wasser wird es nicht aufgelöst, auch röthet es die Lackmüstkintur nicht. Brennende Körper verbleiben in demselben; bei dem Zugange der atmosphärischen Luft aber, brennt es mit einer weißen Flamme sehr langsam, und während des Verbrennens erzeugt sich Wasser, Kohlen-säure und Phosphorsäure. Leitet man dieses Gas durch Aufblösungen von Gold und Silber, so scheiden sich die aufgelösten Metalle im metallischen Zustande ab. Die concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und einige andere Säuren scheiden den aufgelösten Phosphor und

Kohlenstoff ab, und verwandeln es in gewöhnliches Wasserstoffgas (Trommsdorff im Journ. der Pharm. B. X. St. I. S. 30 ff.).

Durch welches der beschriebenen Verfahrensarten auch der Phosphor gewonnen wurde, so ist er, wofern er rein ist, doch immer von derselben Beschaffenheit. Er ist halbdurchsichtig, von gelblicher Farbe, und hat die Konsistenz des Waxes. Er läßt sich mit dem Messer schneiden und auch mit den Fingern stückweise abknipen. Sein mittleres specifisches Gewicht beträgt 1,770.

Im Wasser ist der Phosphor unauflöslich. Hat er aber einige Zeit in dieser Flüssigkeit gelegen, so überzieht er sich mit einer weißen Rinde, und wird undurchsichtig.

Es findet hier, vermöge der zweifachen Zusammensetzung, welche entsteht, eine wirkliche Zersetzung des Wassers statt. Auf der einen Seite verbindet sich das Wasser mit phosphorhaltigem Wasserstoff, und ähnelt vollkommen Wasser, das mit phosphorhaltigem Wasserstoffgas angeschwängert worden ist. Auf der andern Seite verbindet sich der Phosphor mit dem Sauerstoff des Wassers, und dieser Drydation, ist die weiße Rinde, mit welcher der Phosphor bedeckt ist, zuzuschreiben. Ist das Wasser bis auf einen gewissen Grad mit phosphorhaltigem Wasserstoff gesättigt, so hört die Zersetzung auf; doch kann bei der Mitwirkung des Lichtes die Drydation des Phosphors noch einige Fortschritte machen.

Der Phosphor schmilzt bei einer Temperatur von 99° Fahr. Daher sieht man ihn in heißem Wasser schmelzen, ehe dieses die Siedhize erreicht hat. Läßt man zu dem unter Wasser geschmolzenen Phosphor Sauerstoffgas treten, so erfolgt eine mit einem lebhaften Glanze vergesellschaftete Entzündung.

Ueberhaupt muß der geschmolzene Phosphor unter Wasser gehalten werden, weil er äußerst entzündlich ist, mithin bei'm Zutritte der Luft leicht in Brand gerathen kann.

Um den Phosphor, welcher, wenn er frisch bereitet worden, fast immer schmutzig, und mit Kohlenstaub und andern Unreinigkeiten vermischt ist, zu reinigen, läßt man ihn unter Wasser schmelzen und preßt ihn durch Gabelleder. Dann bringt man ihn, um ihn in Stängelchen zu formen, in einen mit einer langen Röhre versehenen gläsernen Trichter, der an der engen Oeffnung mit einem Korke verschlossen wird, und taucht die Röhre des Trichters in warmes Wasser. Der Phosphor schmilzt und nimmt die Gestalt der Röhre an. Nach dem Erkalten kann man den Phosphorzylinder leicht mit einem Stückchen Holz herausstoßen.

Wird der Zutritt der Luft abgehalten, so läßt der Phosphor sich überdestilliren. Er verdampft bei  $212^{\circ}$  Fahr. und kocht bei  $554^{\circ}$ .

Ist der Phosphor der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so stößt er, wenn die Temperatur nicht unter  $45^{\circ}$  Fahr. ist, einen weißen Dampf aus, der nach Knoblauch riecht und im Finstern leuchtet. Dieser Dampf wird um so häufiger, je höher die Temperatur wird. Er entsteht durch ein nach und nach erfolgendes Verbrennen des Phosphors, welcher sich allmählich ganz verzehrt, und in phosphorichte Säure verwandelt.

Bringt man ein Stückchen Phosphor in eine gläserne, mit Sauerstoffgas angefüllte Flasche, so löst das Gas bei einer Temperatur von  $60^{\circ}$  einen Theil Phosphor auf; allein der Phosphor fängt nicht eher an zu leuchten, als bis die Temperatur auf  $80^{\circ}$  erhöht worden ist. Hieraus geht hervor, daß der Phosphor in der atmosphärischen Luft

bei einer niederen Temperatur leuchtet, als im Sauerstoffgas. Dieses langsame Verbrennen des Phosphors bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre macht es nöthig, daß man ihn unter Wasser aufbewahren muß. Soll der Phosphor im Wasser keine Veränderung erleiden, so muß dasselbe vorher gekocht werden, damit die geringe Menge Luft entweiche, welche gewöhnlich in demselben enthalten ist. Die Gefäße müssen ferner an einem dunklen Orte aufbewahrt werden; denn beim Zutritte des Lichtes, nimmt der Phosphor bald, wie schon bemerkt wurde, eine weiße Farbe an, die nach und nach in eine bräunliche übergeht.

In diesem veränderten Zustand betrachten die französischen Chemisten den Phosphor als ein Dryd. Auch der frischbereitete Phosphor enthält stets etwas von diesem Dryd; man kann jedoch letzteres leicht dadurch abscheiden, wenn man den damit verunreinigten Phosphor in Wasser taucht, dessen Temperatur ungefähr  $100^{\circ}$  beträgt. Der Phosphor schmilzt, während das Dryd unverändert auf der Oberfläche des geschmolzenen Phosphors schwimmt.

Wird der Phosphor in einer sehr langen und engen Glasröhre gelinde in einem Sandbade erhitzt; so umwallt ihn ein sanftes Licht, er stößt weiße Dämpfe aus, welche sich im obern Theile der Röhre verdichten, und eine flockige, zusammenhängende Substanz bilden, die Steinacher weißes Phosphoroxyd nennt. Dasselbe röthet die Lackmüstinktur nicht; es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und verwandelt sich schnell in phosphorige Säure.

Das Stickgas vermag einen kleinen Antheil Phosphor aufzulösen; dieses für die Cubimetrie wichtigen Gegenstandes wurde B. II. S. 137 Erwähnung gethan. Das phosphorhaltige Stickgas, welches das Re-

sultat dieser Verbindung ist, leuchtet, so wie es mit Sauerstoffgas in Berührung kommt. Läßt man Blasen des phosphorhaltigen Stickgas in ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gefäß treten, so erfolgt das Verbrennen ungleich rascher.

Im Jahre 1794 behauptete Götting, daß der Phosphor in reinem Stickgas leuchte. Die Versuche von Scherer, Jäger, Hildebrand und Lampadius haben jedoch gezeigt, daß dieses Leuchten von einer Beimischung des Sauerstoffgas herrühre, welche hauptsächlich dadurch entstanden war, daß das Gas nur mit Wasser gesperrt worden. In völlig reinem Stickgas leuchtete der Phosphor nicht.

Auch im luftverdünnten Raume der Luftpumpe leuchtet und verbrennt der Phosphor, wenn er in Verbindung mit Harz oder Schwefel unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und die Luft hinweggenommen wird (Van Marum in Gren's Neuem Journ. der Physik B. III. S. 96 ff. Adriaan van Bemmelen im Neuen allg. Journ. der Chemie B. II. S. 252 ff. Journ. für die Chem. u. Phys. B. I. S. 144).

Wird der Phosphor bis zu  $148^{\circ}$  Fahr. erhitzt, so entzündet er sich, brennt mit einer sehr hellen Flamme, und stößt eine große Menge eines weißen Dampfes aus, der im Finstern leuchtet, und der sich, wenn er gesammelt und verdichtet wird, wie eine Säure verhält, von welcher unter dem Namen Phosphorsäure im Folgenden geredet werden wird.

Noch lebhafter und rascher erfolgt das Verbrennen des Phosphors und seine Umwandlung in Phosphorsäure, in Sauerstoffgas. Das Licht, welches sich dabei entwickelt, ist so blendend, daß das Auge es kaum ertragen kann.

Da der Phosphor zu den entzündlichsten Körpern gehört, die zu seiner Entzündung erforderliche Temperatur leicht eintreten, ja durch einen etwas starken Druck oder durch Reiben er in Brand gerathen kann, so muß man bei den Versuchen mit diesem Körper sehr behutsam zu Werke gehen.

Mit dem gasförmigen Wasserstoff verbindet sich der Phosphor, und stellt phosphorhaltiges Wasserstoffgas (s. diesen Artikel) dar.

Der Verbindung des Phosphors mit Kohle ist Band III. S. 279—280 Erwähnung geschehen.

Der Phosphor vereinigt sich, wie Marggraf bei seinen Versuchen fand, sehr leicht mit dem Schwefel. Pelletier hat in der Folge diese Verbindung näher untersucht. Beide Substanzen lassen sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden. Wurden 72 Gran Phosphor und 9 Gran Schwefel in ungefähr 4 Unzen Wasser erhitzt, so schmolzen sie bei einer gelinden Hitze. Die Zusammensetzung bleibt, so lange die Temperatur nicht unter 77° Fahr. ist, flüßig, dann wird sie fest. Diese Substanzen ließen sich in folgenden Verhältnissen mit einander verbinden:

4 Theile Phosphor	}	wurden fest bei 59° Fahr.
1 Theil Schwefel		
4 — Phosphor	}	— — — 50° —
2 — Schwefel		
4 — Phosphor	}	— — — 41° —
4 — Schwefel		
4 — Phosphor	}	— — — 99° —
12 — Schwefel		

Waltet der Phosphor vor, so heißt die Zusammensetzung phosphorhaltiger Schwefel; waltet der

Schwefel vor, so heißt sie schwefelhaltiger Phosphor (Pelletier Journ. de Phyl. XXXV. 582).

Van Bemmelen bewirkte die Verbindung von Schwefel und Phosphor auf einem leichteren Wege dadurch, daß er letzteren ungeschmolzen in Schwefel wohl umwälzte, und ihn hierauf in völlig kochendes Wasser warf, wo eine augenblickliche Schmelzung und das Einschließen des Schwefels erfolgte. Es wurde zwar ein kleiner Theil des Schwefels davon getrennt und gleichsam mit Gewalt weggestoßen, allein das Ubrige verband sich mit dem Phosphor. Wie übrigens Bemmelen sagen kann: „Wie man Schwefel, der specifisch leichter ist als Wasser, mit geschmolzenem Phosphor, der specifisch schwerer ist, im Wasser in Berührung bringen kann, begreife ich nicht,“ läßt sich eben so schwer begreifen (Neues allgem. Journ. der Chem. B. II. S. 267).

Phosphor und Schwefel lassen sich auch ohne Wasser zusammenschmelzen; allein die Verbindung erfolgt so rasch, daß die Mischung aus dem Gefäße herausströmt: man muß daher ein sehr mäßiges Feuer geben. Die Mischung aus Phosphor und Schwefel ist entzündbarer, als jeder dieser Körper für sich allein.

Wird etwas von der ohne Wasser bereiteten Verbindung des Schwefels mit Phosphor in Wasser geschüttet, so bläht sie sich auf, und es steigen Luftblasen in die Höhe, welche im Dunkeln leuchten, und die sich oft freiwillig und mit Explosion an der Luft entzünden.

Mit den Metallen verbindet sich der Phosphor, und stellt phosphorhaltige Zusammensetzungen dar, welcher an den Orten, wo von den einzelnen Metallen gehandelt wird, Erwähnung geschieht.

Der Phosphor löst sich in allen Oelen, sowohl in den fetten als flüchtigen, auf, und ertheilt ihnen das Ver-



Vermögen im Dunkeln zu leuchten, ohne sich damit zu entzünden. Am besten bewirkt man die Auflösung des Phosphors in einem fetten Oele, wenn man Phosphor in etwas Wasser schmelzt, dann stark bis zum Erkalten schüttelt, wodurch er in ein feines Pulver verwandelt wird, von dem man das Wasser abgießt, Mandelöl darauf schüttet, und damit eine Zeitlang in gelinder Wärme unter fleißigem Umrühren digeriren läßt. Besonders stark leuchtet die Auflösung des Phosphors im Nelkenöle. In dieser Auflösung eignet er sich aus der ihn umgebenden Luft nach und nach Sauerstoff an, und geht in Säure über.

Auch die Aetherarten und der absolute Alkohol lösen, wiewohl in nur geringer Menge, den Phosphor auf.

Wird der Phosphor mit gewöhnlichem Alkohol digerirt, so wird derselbe in ein auf dem Boden des Gefäßes liegendes weißes, durchsichtiges Oel verwandelt, welches nur bei einer sehr starken Kälte gerinnt. Er erhält jedoch durch öfteres Waschen mit Wasser seine vorige Festigkeit wieder, er ist aber nicht mehr so leicht entzündlich, leuchtet nicht mehr im Dunkeln, und verliert das gelbe Ansehn. Der Weingeist, welcher über dem Phosphor gestanden hat, riecht stark nach Phosphor, und besitzt in nur geringem Grade die Kraft zu leuchten. Das Licht zeigt sich in dem Augenblicke, in welchem der Weingeist mit Wasser vermischt wird (Morveau's u. s. w. Anfangsgründe der Chem. Th. III. S. 219).

Mit den Harzen verband Bemmelen den Phosphor auf eine ähnliche Art wie mit dem Schwefel.

Die reinen kauftischen feuerbeständigen Alkalien lösen den Phosphor auf nassem Wege auf, wobei phosphorhaltiges Wasserstoffgas entwickelt wird. Auch mit dem kauftischen Ammonium verbindet sich der Phosphor, und es wird gleichfalls phosphorhaltiges Wasserstoffgas gebildet.

Die Mineraliensäuren wirken auf den Phosphor mit größerer oder geringerer Kraft, je nachdem die Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff größer oder geringer ist.

Marggraf destillirte anderthalb Unzen concentrirte Schwefelsäure und eine Drachme Phosphor, wobei er zuletzt starkes Feuer gab. Es blieben einige Gran Phosphor zurück, welche mit einer schwammigen, weißen Masse gemischt waren, die an der Luft zerfloß. Die überdestillirte Flüssigkeit war ziemlich dick, weiß und trübe. — Werden 10 bis 20 Gran Phosphor in einem kleinen Gläschen unter ungefähr einem Quentchen Wasser über dem Lichte geschmolzen, und hierauf sammt dem Wasser in ein acht Unzen haltendes Glas, worin zwei Loth Schwefelsäure befindlich sind, auf einmal geschüttet, und das Glas bewegt, so erhitzt sich das Gemisch anfangs, nachher aber sprühet es Funken aus, die sich wie Sterne an die Seiten des Gefäßes anhängen, und ihren feurigen Schein eine Zeitlang behalten. Im Dunkeln nimmt sich diese Erscheinung vorzüglich aus. Das Wasser bewirkt bei seiner Vermischung mit der Schwefelsäure eine Erhitzung, wodurch die Entzündung des Phosphors veranlaßt wird.

Die Wirkung der Salpetersäure auf dem Phosphor ist ungleich lebhafter. Die rauchende Salpetersäure bewirkt eine plötzliche Entzündung desselben. Die Salpetersäure wird zerlegt, und der Rückstand ist Phosphorsäure. Durch eine nicht zu concentrirte Salpetersäure läßt sich der Phosphor ohne Entzündung in Phosphorsäure verwandeln.

Die gemeine Salzsäure äußert keine Wirkung auf den Phosphor; die oxydirte hingegen greift denselben an und verwandelt ihn in Phosphorsäure. Bringt man Phosphor in gasförmige oxydirte Salzsäure, so entzündet er sich, und verbrennt mit einem blassen, weißlichen Licht.

schelne, so lange bis die oxydirte Salzsäure in gemeine verwandelt worden ist, welche mit der zugleich gebildeten Phosphorsäure zurück bleibt. Flußsäure und Boraxsäure äußern auf nassem Wege keine bemerkbare Wirkung auf den Phosphor.

Phosphor mit Salpeter auf glühende Kohlen getragen, verpuffte damit sehr lebhaft; nach dem Verpuffen bleibt als Rückstand phosphorsaures Kali. Durch bloßes Zusammenreiben des Phosphors mit reinem und trockenem Salpeter, läßt sich nur schwer eine Detonation bewirken. Nach Brugnatelli erfolgt eine sehr lebhaftete Detonation, wenn man auf eine Mischung von Phosphor und Salpeter mit einem heißen Hammer schlägt. Bei Wiederholung dieses Versuches wollte er jedoch nicht gelingen. Phosphor und überoxydirtsalzaures Kali detoniren bei einem mäßigen Schläge mit großer Lebhaftigkeit.

Der Phosphor gehört, unseren bisherigen Kenntnissen zufolge, zu den chemisch einfachen Substanzen, indem er noch nicht zerlegt werden können. Seine Anwendung als Heilmittel erfordert große Vorsicht, indem er sonst sehr nachtheilige Wirkungen hervorbringen kann.

Wegen der leichten Entzündlichkeit des Phosphors bedient man sich desselben zur Verfertigung der sogenannten Turiner-Kerzen und der Phosphorfeuerzeuge.

Die Turiner-Kerzen verfertigt man so, daß man drei Zoll lange und eine Linie im Durchmesser haltende Glasröhren, welche an dem einen Ende zugeschmolzen sind, nimmt, in sie ein kleines Stückchen Phosphor hineinschiebt, und bis an das verschlossene Ende fortstößt; dann bringt man einen Docht, der mit etwas Wachs bestrichen ist, in dieselbe Röhre. Das offene Ende wird hierauf zugeschmolzen und das andere Ende in kochendes Wasser getaucht. Der Phosphor schmilzt und hängt sich an den

Docht an. Etwa einen Zoll vom obern Ende macht man mit einem Feuersteine einen Stich in die Quere, damit beim Gebrauch die Röhre an dieser Stelle leicht zerbrochen werden kann. Der Docht wird, wenn man ihn entzünden will, nachdem die Röhre an dem angegebenen Orte zerbrochen worden ist, einige Mal schnell in der Röhre hin und her bewegt und dann herausgezogen, worauf die Entzündung des Phosphors und dadurch die des Dochtes erfolgt.

Ludwig Veyla giebt folgende Vorschrift zur Bereitung der Turiner = Kerzen: Man nehme Glasröhren, welche fünf Zoll lang und zwei Linien weit sind, und schmelze das eine Ende an einer Lampe zu. Dann verfertige man dünne Wachskerzen, deren Docht aus drei zusammengebredeten Fäden Baumwollegarn bestehet. Das äußerste Ende des Dochtes, welches einen halben Zoll lang ist, bekommt keinen Ueberzug von Wachs.

In einer etwas tiefen mit Wasser angefüllte Schale schneidet man den Phosphor (unter Wasser) in Stückchen von der Größe eines Hirsekornes. Eines dieser Körner schiebt man, nachdem es wohl abgetrocknet worden, in das zugeschmolzene Ende der Glasröhre, und bestreuet es mit recht trockenem Schwefel, dessen Gewicht halb so viel, als das des Phosphors beträgt. Hierauf nimmt man eine der Kerzen, taucht das Ende derselben in klarem Wachsöl und bringt sie in die Röhre, indem man ihr eine drehende Bewegung zwischen den Fingern giebt. Das zugeschmolzene Ende der Röhre, wo sich der Phosphor befindet, wird drei bis vier Sekunden in kochendes Wasser getaucht, um den Phosphor zu erweichen, und dann das andere Ende der Röhre gleichfalls zugeschmolzen (Crell's Neueste Entdeck. Th. IX. S. 88 ff.).

Die Phosphorfeuerzeuge bereitet man folgendermaßen: Man erwärmt ein etwas starkes gläsernes

Gläschgen dadurch, daß man es in eine Pfanne mit warmen Sand stellt. Dann bringt man ein kleines Stückchen Phosphor in dasselbe, entzündet es mit einem glühenden Drathe, und bläst mit einem Löthrohre Luft aus den Lungen hinein, wodurch der Phosphor in eine Art Dryde verwandelt wird; so wie die Entzündung des Phosphors aufhört, bringt man einen neuen Antheil Phosphor hinein und verfähret auf die angegebene Art. Oder man bringt durch den erhitzten Drath den Phosphor zum Schmelzen und schmiert ihn an der innern Fläche des Gläschgens umher, wo er einen rothen Ueberzug bildet. Der erwärmte Drath wird, nachdem ein neues Stückchen Phosphor in das Glas geworfen worden ist, in dasselbe gebracht und es wird auf die beschriebene Art verfahren. Dann läßt man das Gläschgen eine Viertelstunde offen stehen und verforckt es hierauf. Will man Feuer anmachen, so steckt man ein gewöhnliches Schwefelholzchen in das Gläschgen, fährt damit an den Seitenwänden hin und her, und zieht es dann schnell heraus. Der Phosphor, welcher an dem Schwefel haftet, entzündet diesen.

Man sehe unter den angeführten Schriften: Leibniti, Hist. inventionis Phosphori; in den Miscell. Berol. T. I. p. 91. Kunkelii Laboratorium chemicum. Hamb. 1716. P. 660. Boyle, the æerial noctiluca. London 1680. desgl. Philosoph. Transact. N. 135; 196; 428. Homberg, Manière de faire le phosphore brulant de Kunckel, Mem. de l'acad. des scienc. année 1692. p. 101. Stahl's Experim. CCC. n. 301. p. 393. Joh. Sigism. Elsholz de phosphoris. Berol. 1681. Joh. Christ. Klettwich de phosphoro liquido et solido Francof. 1688. Joh. Heinr. Coehausen novum lumen phosphori accensum. Amsterd. 1616. Friedr. Hoffmanni Experim. circa phosphorum anglicum in seinen Observ. phys. chim. Lib. III. p. 304. Joh. Jac. Sachs de phosphoro solido angli-

cano, Argentor. 1731. Andr. Sigism. Marggraf  
Abhandlung wie man den Phosphorum leicht fertig-  
gen kann u. s. w. im ersten Bande S. 57 seiner  
phys. chem. Schr. und in den Misc. berolinens. T.  
VII. p. 324. Klaproth von den Phosphoren in den  
allerneuesten Mannigfaltigkeiten. Erstes Jahr,  
Quart. I. S. 533.

Phosphoräther, Aether phosphoricus. *Ether  
phosphorique*. Mehrere Chemisten versuchten, wiewohl  
vergeblich, einen Phosphoräther zu bereiten. Lavöisier  
(phys. und chem. Schrif. Th. III. S. 274) bemerkte, daß  
sich Alkohol und Phosphorsäure sehr stark mit einander  
erhigten. Bei der Destillation erhielt er keinen Aether.  
Ähnliche Versuche, welche Scheele (phys. chem. Schrif.  
B. II. S. 312) und Bestrumb (Crell's Neueste Entd.  
Th. VIII. S. 88) anstellten, gaben kein glücklicheres Re-  
sultat.

Cornette (Mem. de. Par. 1782 p. 219 et suiv.  
Crell's Ann. 1788 B. II. S. 237 ff.) destillierte eine  
Mischung aus Phosphorsäure und höchst rectificirtem Al-  
kohol; es ging zuerst eine nach Knoblauch riechende, dann  
eine noch stärker und etwas ätherartig riechende Flüssig-  
keit über, welche sich auch im Geschmack von dem Alko-  
hol unterschied: und als er über den sauren Rückstand zu  
wiederholten Malen neuen Alkohol abzog, noch das Ueber-  
gehende immer gewürzhafter.

Boudet der Sohn erhielt einen ähnlichen Erfolg  
wie Cornette, nur scheint seine Arbeit sich darin von  
der seiner Vorgänger, zu ihrem Vortheil, zu unterscheiden,  
daß er sich einer reineren Phosphorsäure bediente.

Er mischte gleiche Theile recht reine Phosphorsäure  
und Alkohol dessen spezifisches Gewicht 0,798 war und des

stillirte die Mischung aus einer Retorte, welche mit dem Woulfischen Apparat in Verbindung gesetzt worden war. Die Mischung fing bei einer Temperatur von  $140^{\circ}$  Fahr. zu kochen an. Anfänglich ging eine ungefärbte Flüssigkeit über, welche wie Alkohol roch; dieser Antheil wurde bei Seite gesetzt. Auf diese Flüssigkeit folgte eine andere, die gleichfalls ungefärbt war; diese hatte einen ätherhaften Geruch, der jedoch etwas knoblauchartig war. Der Weichensyrup wurde von ihr schwach geräthet.

Die ätherähnliche Flüssigkeit wurde, um sie zu reinigen, über kohlenfaure Kalkerde destillirt. Nahete man der überdestillirten Flüssigkeit eine Lichtflamme, so verbrannte sie ohne Rauch. Auf dem Wasser schwamm sie, wurde sie aber damit geschüttelt, so löste sie sich in demselben auf. Auf der Oberfläche des Wassers entzündet, brannte sie auf, ohne einen Rückstand zu lassen.

Die flüchtigen Oele wurden von ihr aufgelöst; auf die fetten schien sie ohne Wirkung zu seyn. Auf den Phosphor wirkte sie stark und nahm davon den dieser Substanz eigenthümlichen Geruch an. Ihr specifisches Gewicht verhielt sich zu dem des Alkohols wie 94 zu 100; zu dem des Schwefeläthers, wie 213 zu 241 (Ann. de Chim. XL. p. 123).

Boullay hat diese Arbeit aufs Neue vorgenommen. Er sucht den Grund des Mißlingens bei den Arbeiten seiner Vorgänger hauptsächlich in der Schwierigkeit die Phosphorsäure und den Alkohol zu vereinigen und die Berührung ihrer Theilchen zu vervielfältigen und zu verlängern. Dieses suchte er durch folgende Vorrichtung zu bezwecken:

Eine im Sandbade liegende tubulirte Retorte wurde mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage versehen, die durch eine Welter'sche Röhre mit einer, Kaltwasser enthalten-

den Flasche in Verbindung stand; aus letzterer ging eine zweite Röhre in den hydropneumatischen Apparat.

In die Retorte wurden 500 Theile reine Phosphorsäure gebracht, die aus Phosphor vermittelst Salpetersäure erhalten, verglas't, wieder aufgelös't und bis zur Honigsdike verdampft worden war. In dem Tubulus der Retorte wurde ein eiförmiger Behälter angebracht, der an beiden Enden offen war, und durch Hähne verschlossen werden konnte, und dazu diente, die Luft heraus zu lassen, wenn die Flüssigkeit eingefüllt wurde.

Nachdem der Apparat so angeordnet und die erste Vorlage mit einem Gemenge von Salz und Eis umgeben worden war, wurde die Säure bis zu  $85^{\circ}$  Reaumur erhitzt. Darauf wurde eine mit der Phosphorsäure gleiche Menge Alkohol in den Behälter gebracht und durch den unteren Hahn tropfenweise in die heiße Phosphorsäure gelassen.

Die Mischung erfolgte mit Heftigkeit und Aufstieben; das Gemisch wurde schwarz, und im Halse und dem Gewölbe der Retorte zeigten sich häufige Streifen. Das Feuer wurde verstärkt und die Destillation bis zur Trockene fortgesetzt. Die erhaltenen Produkte waren folgende:

In die Vorlage gingen über: 1) 120 Theile schwach ätherartiger Alkohol; 2) 260 Theile einer ungefärbten leichten Flüssigkeit, die einen schwachen Geruch besaß und mehr ätherartig war, als erstere; 3) 60 Theile Wasser, das mit Aether gesättigt war und worauf ungefähr 4 Theile einer gelben, brenzlich riechenden Flüssigkeit schwammen, die dem Weinöl nicht unähnlich war; 4) ferner eine andere Flüssigkeit von unerträglich widerlichem Geruch, welche die Lackmustrinktur röthete, und sich mit Kali unter Aufbrausen verband. Die durch Kali neutralisirte Flüssigkeit



figkeit, gab nach dem Verdunsten ein Salz, das sich von dem essigsauren Kali nicht unterschied.

Das Kalkwasser wurde erst gegen das Ende der Destillation getrübt.

Außer der Luft der Gefäße war ein Gas übergegangen, das sich wie dampförmiger Aether verhielt. In der Retorte blieb eine glasige, schwärzliche Substanz zurück, welche aus Phosphorsäure und etwas Kohle bestand.

Die beiden zuerst übergegangenen Flüssigkeiten gaben nach der Rectification über salzsaure Kalkerde ungefähr 60 Theile einer Flüssigkeit, welche im Geruch und Geschmack die größte Aehnlichkeit mit dem reinsten Schwefeläther hatte. Sie kam mit diesem im specifischen Gewichte überein; löste sich in 8 bis 10 Theilen kalten Wassers auf; verdunstete schnell an der Luft; kam bei 30° Reaum. zum Sieden; löste die Harze und den Phosphor auf, und brannte mit weißer Flamme, mit Zurücklassung eines kohligen Rückstandes, ohne jedoch eine Spur von Säure beim Verbrennen über Wasser zurück zu lassen. Diese Flüssigkeit kam demnach in den meisten Stücken mit dem Schwefeläther überein.

Das Uebrige, was bei der Rectification überging, war schwach ätherhaltiger Alkohol, der auf die vorher beschriebene Art mit Phosphorsäure behandelt, einen neuen Antheil Aether gab, welcher dem vorigen ganz ähnlich war. (Journ. für Chem. und Phys. B. IV. S. 44. ff.)

Phosphorsäure. Acidum phosphoricum. *Acide phosphorique.* Boyle war wohl der erste, welcher die Bemerkung machte, daß beim Verbrennen des Phosphors eine Säure zurück bleibe (Works IV. p. 81); Marggraf hingegen untersuchte die Eigenschaften derselben genauer, und zeigte, daß sie eine eigenthümliche

Säure sey. Die Versuche von Bergmann, Scheele, Lavoisier, Pearson, Fourcroy, u. a. m. haben zur genaueren Kenntniß der Eigenschaften derselben noch mehr beigetragen.

Diese Säure wird erhalten, wenn man Phosphor unter einem mit atmosphärischer Luft angefüllten Gefäße verbrennt. Der Phosphor brennt mit großer Lebhaftigkeit und der sich erhebende Dampf setzt sich in weißen, schneeähnlichen Flocken an den Seiten und dem Boden des Gefäßes an. Diese Flocken sind reine Phosphorsäure. Auch wenn Phosphor in Wasser erwärmt wird und man durch den geschmolzenen Phosphor einen Strom von Sauerstoffgas streichen läßt, wird Phosphorsäure erhalten. In diesem Falle verbindet sich die Phosphorsäure, so wie sie gebildet wird, mit Wasser, dieses läßt sich jedoch durch Verdunsten hinwegschaffen, worauf die Säure im Zustande der Reinheit zurück bleibt.

Die gewöhnliche Art wie man Phosphorsäure bereitet, ist jedoch die, daß man Phosphor in kleinen Antheilen in heiße Salpetersäure wirft. Es erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen, der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoffe und es entweicht Salpetergas. Nachdem aller Phosphor in Säure verwandelt worden ist, wird die Flüssigkeit bis zur Trockene verdunstet, um den Antheil von Salpetersäure, der vielleicht nicht zersezt worden ist, hinwegzunehmen. Man muß bei diesem Versuche eine nicht zu große Hitze anwenden; nicht zuviel Phosphor auf einmal hinzusetzen; auch darf die Salpetersäure nicht zu stark seyn; widrigenfalls ist eine Entzündung des Phosphors und das Zerspringen der Gefäße zu besorgen.

Da bei der Gewinnung des Phosphors es darauf ankam, die Phosphorsäure aus denjenigen Verbindungen, von welchen sie einen Bestandtheil ausmacht, abzuschcheiden, und ihr dann durch Behandlung mit Substanzen,

welche eine starke Anziehung zum Sauerstoff haben, diesen zu entziehen, so wird man auch mehrere der im Artikel: Phosphor angegebenen Verfahrensarten anwenden können, um die Phosphorsäure abzuscheiden. Sie liefern jedoch nicht eine völlig reine Phosphorsäure. Bedient man sich der Knochen um die Phosphorsäure zu bereiten, so enthält sie fast immer etwas Kalkerde aufgelöst. Wieg-  
leb zeigte zuerst, daß dieses bei der nach der Scheel-  
schen und Nicolascchen Methode abgeschiedenen Phosphorsäure der Fall sey (Crell's neueste Entd. Th. II. S. 1 ff.) und die Versuche von Fourcroy und Dauqueslin haben es bestätigt.

Die Phosphorsäure besitzt keinen Geruch und einen sehr sauren, aber angenehmen Geschmack. Sie ist farblos. Wird sie in einem Platintiegel der Einwirkung des Feuers ausgesetzt, so verdunstet das Wasser nach und nach und die Säure bleibt in Gestalt einer durchsichtigen Gallerte zurück. Wird die Hitze verstärkt, so kocht die Säure, wirft Blasen, welches von der Abscheidung des noch zurückgebliebenen Wassers, das in Verbindung mit einem Theile Säure entweicht, herrührt. Bei der Rothglühhitze bleibt sie im Zustande einer durchsichtigen Flüssigkeit zurück, erstarrt aber beim Erkalten zu einer dem Krystall ähnlichen Substanz, welche einen sehr sauren Geschmack hat, aus der Luft bald Feuchtigkeit anzieht und zu einer dicken, dichten Flüssigkeit zerfließt, in welchem Zustande sie gewöhnlich von den Chemisten aufbewahrt wird. Wenn die glasähnliche Säure, welche Phosphorglas genannt wird, an der Luft nicht zerfließt, so ist dieß ein Beweis, daß sie nicht völlig rein ist, sondern noch einen Antheil Kalkerde enthält.

Die Phosphorsäure ist jedoch keinesweges absolut feuerbeständig. In der Rothglühhitze verrauchet sie in dicken, weißen Dämpfen. Richter (über die neueren Gegenst. d.

Chem. St. X. S. 108) machte zuerst darauf aufmerksam, Rose (Journ. für Chem. und Phys. V. II. S. 316) und Bertbollet (a. a. D. V. III. S. 318) fanden es bei ihren Versuchen bestätigt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei der angeführten Temperatur eine Zersetzung der Phosphorsäure erfolgt, und daß die entweichenden Dämpfe phosphorige Säure sind.

Das specifische Gewicht der ausgetrockneten Säure beträgt nach Bergmann 2,687; des Phosphorglases nach Hassenfranz 2,876; der zerfloßenen Säure 2,417.

Die konkrete Phosphorsäure löst sich mit Leichtigkeit im Wasser auf. Die weißen Flocken lösen sich, wenn sie gleich nachdem sie bereitet worden, in Wasser geworfen werden, in diesem mit Zischen auf, welches dem ähnlich ist, daß ein in Wasser getauchtes heißes Eisen hervorbringt. Die Auflösung des Phosphorglases erfolgt weit langsamer. Es findet bei der Verbindung dieser Säure mit Wasser Erhitzung statt; sie ist jedoch nicht so bedeutend, als wenn Schwefelsäure mit Wasser vermischt wird. Nach Sage wird, wenn man die durch Zerfließen des Phosphorglases erhaltene Säure mit gleichen Theilen destillirtem Wasser vermischt, so wenig Wärme frei, daß das Thermometer nur um  $1^{\circ}$  steigt. Lavoisier brachte das Thermometer von  $50^{\circ}$  bis auf  $63^{\circ}$  zum Steigen, wenn er gleiche Theile Phosphorsäure, die bis zur Konsistenz des Syrops verdunstet worden war, mit gleichen Theilen Wasser vermischte; und von  $50^{\circ}$  auf  $104^{\circ}$ , wenn die Säure so dick wie Terpenthin war.

Das Sauerstoffgas wirkt bei keiner Temperatur auf die Phosphorsäure. Von den einfachen brennbaren Körpern äußert, so weit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, nur die Kohle Wirkung auf diese Säure. Bei der Glühhitze zerlegt dieselbe die Phosphorsäure vollständig, der Sauerstoff der Säure bildet mit der Kohle Kohlensäure,

welche als kohlenfaures Gas entweicht, und das Radikal derselben, der Phosphor, wird sublimirt.

Diese Säure oxydirt im tropfbarflüssigen Zustande, vorzüglich bei der Mitwirkung der Wärme, einige Metalle: als Eisen, Zinn, Blei, Zink, Antimonium, Bismuth, Manganesum; da zu gleicher Zeit Wasserstoffgas entwickelt wird, so sieht man, daß die Drydation von der Zerlegung des Wassers herrühre. Schmilzt man die trockene Säure mit einigen Metallen, als: Eisen, Zinn, Zink so wird die Säure in Phosphor verwandelt, ein Beweis, daß diese Metalle eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, als der Phosphor.

Auf das Gold, Platin, Silber, Kupfer, Quecksilber, Arsenik, Kobalt, Nickel wirkt die tropfbarflüssige Phosphorsäure nicht; auf trockenem Wege scheint jedoch die Phosphorsäure einige Wirkung auf das Gold zu haben, denn wenn man sie mit Goldblättchen schmilzt, so nimmt sie eine purpurrothe Farbe an; welches auf eine Drydation des Goldes hindeutet.

Mit den Alkalien, Erden und metallischen Dryden verbindet sich diese Säure und bildet Zusammensetzungen, welche phosphorsaure Salze genannt werden.

Die Phosphorsäure wird in allen drei Reichern der Natur angetroffen. In der reichlichsten Menge kommt sie im Thierreiche und zwar in den Knochen und in dem Harn der Menschen und fleischfressenden Thiere vor. Im Mineralreiche findet man sie in Verbindung mit Eisen, Kupfer, Blei, Kalkerde. Auch von mehreren Pflanzen macht sie, oder das Radikal derselben, einen Bestandtheil aus.

Die Bestandtheile dieser Säure sind von den Chemisten mit besonderer Sorgfalt untersucht worden, und die Bestimmung derselben, hat auf eine der wichtigsten Lehren

der Chemie, die Säurenbildung, den entschiedensten Einfluß gehabt.

Schon Marggraf hatte die Bemerkung gemacht, daß die aus dem Phosphor erhaltene Säure mehr wiege als dieser, welches Morveau im Jahre 1772 bestätigte. Lavoisier zeigte durch seine genauen Versuche, daß bei der Umwandlung des Phosphors in Phosphorsäure durch Verbrennen, sich der in der atmosphärischen Luft enthaltene Sauerstoff mit dem Phosphor verbinde und suchte auch das hiezu erforderliche Quantum auszumitteln.

Er machte zu dem Ende mittelst einer Luftpumpe eine gläserne Kugel luftleer, und nachdem er ihr Gewicht auf das genaueste bestimmt hatte, füllte er sie mit Sauerstoffgas und brachte 100 Gran Phosphor in dieselbe. Die Glaskugel war mit einem Hahne versehen, so daß man nach Belieben Sauerstoffgas hinzulassen konnte. Der Phosphor wurde mit Hilfe eines Brennglases entzündet. Das Verbrennen erfolgte sehr rasch, und war mit einer sehr lebhaften Flamme und der Entwicklung einer starken Hitze vergesellschaftet. An die innere Fläche der Kugel setzten sich weiße Flocken in beträchtlicher Menge an. Diese wurden zuletzt so häufig, daß ungeachtet des steten Zuflusses von Sauerstoffgas der Phosphor erlosch. Nachdem die Kugel abgekühlt war, wurde sie, ehe man sie öffnete, gewogen. Eben so bestimmte man auf das sorgfältigste das Gewicht des verzehrten Sauerstoffs und Phosphors, so wie desjenigen Antheils von letzterem, welcher nicht verbrannt war.

Die weißen Flocken, welche reine Phosphorsäure waren, wogen genau so viel als das Gewicht des verzehrten Phosphors und Sauerstoffgas zusammen betrug. Die Phosphorsäure muß demnach aus der Verbindung dieser beiden Substanzen entstanden seyn; denn das absolute Gewicht aller Ingredienzien, war vor und nach dem Ver-

suche genau dasselbe. Da ferner 45 Gran Phosphor und 69,375 Gran Sauerstoffgas verzehrt und 114 Gran Phosphorsäure gebildet worden waren; so bestimmte hieraus Lavoisier das Verhältniß der Bestandtheile in 100 Theilen Phosphorsäure folgendermaßen:

60 Sauerstoff,
40 Phosphor.
100.

Rose hat mit der ihm eigenen Genauigkeit das Verhältniß des Phosphors zum Sauerstoffe in der Phosphorsäure zu bestimmen gesucht. Er bediente sich hiezu theils des Verbrennens des Phosphors in Sauerstoffgas; theils verwandelte er Phosphor durch Salpetersäure in Phosphorsäure, neutralisirte die Säure durch ganz reines Kali und zersetzte das phosphorsaure Kali durch salpetersaures Blei. Da er die Bestandtheile des phosphorsauren Bleies, theils aus Klaproth's, theils aus eigenen Versuchen kannte, so konnte er aus der Menge des gebildeten phosphorsauren Bleies, leicht die Menge der in demselben enthaltenen Phosphorsäure finden. Er erhielt sowohl bei dem einen als andern Verfahren das Resultat: daß 100 Theile Phosphor 111 Theile Sauerstoff verschlucken und 211 Theile Phosphorsäure bilden, Demnach würden 100 Theile Phosphorsäure enthalten:

47,4 Phosphor,
52,6 Sauerstoff.
100,0.

(Journ. für Chem. u. Phys. B. II. S. 309 ff.)

Nach Berthollet enthält die Phosphorsäure, selbst wenn sie sich in dem Zustande des Phosphorglases befindet, eine beträchtliche Menge Wasser. Phosphorsäure die in einem Platintiegel zu einem sehr durchsichtigen Glase

geschmolzen worden war, wurde in Wasser aufgelöst und es wurden 100 Theile aufgelöstes Kali damit neutralisirt. Hierzu war eine Menge Säure erforderlich, welche 85,51 Theile glasiger Phosphorsäure entsprach. Die mit der gebührenden Vorsicht abgedampfte und stark geglühete Verbindung wog 150,19. Hieraus folgert Berthollet, daß die glasige Phosphorsäure mehr als  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichtes an Wasser zurückhält, dasjenige abgerechnet, welches ohne Zweifel auch in dem heftig geglüheten phosphorsauren Kali noch zurückbleibt (a. a. D. B. III. S. 317).

Die Verbindungen, welche die Phosphorsäure mit den Alkalien und Erden bildet, besitzen folgende allgemeine Eigenschaften:

Werden sie in Verbindung mit brennbaren Stoffen erhitzt, so werden sie, mit Ausnahme des phosphorsauren Ammoniums, nicht zerlegt, und es wird kein Phosphor erhalten.

Vor dem Löthrohre schmelzen sie zu einem Glasstückchen, das in einigen Fällen durchsichtig, in andern undurchsichtig ist.

In Salpetersäure lösen sie sich auf und diejenigen dieser Verbindungen, welche eine Erde zur Grundlage haben, werden aus der Auflösung ohne Aufbrausen gefällt.

Die Schwefelsäure zerlegt sie wenigstens zum Theil. Wird die aus ihnen abgeschiedene Säure mit Kohle vermischt und bis zum Glühen erhitzt, so liefert sie Phosphor.

Werden sie stark erhitzt, so phosphoresciren sie oft.

Die phosphorsauren Salze verbinden sich häufig mit einem Ueberschuß von Säure, und bilden phosphorsaure Salze mit einem Ueberschuß von Säure.



Um die genauere Kenntniß der Eigenschaften dieser Salze haben sich Haupt, Schloffer, Kouelle, Proust, Kläpröth, Westrumb, Fourcroy und Bauquelin vorzüglich verdient gemacht.

### I. Phosphorsaure Alkalien.

Phosphorsaures Ammonium. Man bereitet dieses Salz gewöhnlich so; daß man phosphorsaure Kalkerde mit einem Ueberschuß von Säure, welche aus den Knochen erhalten worden, mit einem Uebermaaß von tropfbarflüssigem Ammonium übergießt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und nachdem sie durch Verdunsten gehörig eingedickt worden, läßt man sie erkalten. Oft, ja fast immer will das Salz nicht krystallisiren, es sey denn, daß die Auflösung äußerst langsam verdunstet würde. Bei genauerer Untersuchung findet man, daß sie einen Ueberschuß von Säure enthält, welcher das Krystallisiren verhindert. Die Auflösung, welche anfänglich alkalisch war, verliert durch die Einwirkung der Wärme nur zu leicht, nicht allein das freie Ammonium, sondern auch einen Theil von dem, welches mit der Phosphorsäure verbunden war; man muß daher, so wie die Auflösung sauer reagirt, sie durch Ammonium neutralisiren; wo dann, wosfern sie concentrirt genug ist, die Krystallisation erfolgt (Ann. de Chim. XXXIX, p. 277).

Die Krystalle sind vierseitige Prismen, welche vierseitige, gleichseitige, pyramidale Endspitzen haben; zuweilen krystallisirt dieses Salz auch in rhomboidalen Krystallen. Es hat einen stechenden, kühlenden Geschmack. Bei einer Temperatur von 60° Fahr. sind etwa vier Theile Wasser zu seiner Auflösung erforderlich; kochendes Wasser nimmt davon eine weit größere Menge in sich.

Hassenfratz fand das spezifische Gewicht des phosphorsauren Ammoniums gleich 1,8051. Die Krystalle

sind an der Luft beständig, verwittern jedoch etwas auf der Oberfläche. Wird es erwärmt, so kommt es in wässrigen Fluß, trocknet aus und wenn die Hitze fort dauert, so bläht es sich auf, seine alkalische Basis entweicht, und die Säure schmilzt zu einem durchsichtigen Glase. Unter allen phosphorsauren Salzen mit erdiger oder alkalischer Basis ist es das einzige, welches durch die Wärme zerlegt wird; dieß ist der Grund, daß es bei der Destillation mit Kohle Phosphor liefert.

Das phosphorsaure Ammonium wird von der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, den feuerbeständigen Alkalien und alkalischen Erden zerlegt. Fourcroy führt (Syst. des connoiss. chim. Vol. IV. p. 234 — 235) eine zahlreiche Menge von Salzen auf, welche das phosphorsaure Ammonium durch doppelte Verwandtschaft zerlegen.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Salze ist noch nicht genau ausgemittelt worden. Nach Wenzel enthält das ganz trockene Salz:  $\frac{2}{3}$  Ammonium und  $\frac{1}{3}$  Phosphorsäure (Lehre von der Verw. S. 220). Es scheint sich auch mit einem größeren Antheile Säure verbinden, und in phosphorsaures Ammonium mit einem Ueberschuß von Säure übergehen zu können.

Das phosphorsaure Ammonium macht einen Bestandtheil des Harnes fleischfressender Thiere aus. Marggraf (Chem. Schrif. B. I. S. 80) scheint dasselbe zuerst gehörig von andern Salzen unterschieden zu haben. In neueren Zeiten haben sich vorzüglich Lavoisier und Wauquelin mit Untersuchung desselben beschäftigt. Man sehe Fourcroy Syst. des connoiss. chim. T. III. p. 259 et suiv. Auszug von F. Wolff B. I. S. 509 ff.

Phosphorsaures Kali. Die Phosphorsäure bildet mit dem Kali zwei verschiedene Salze: phosphorsaures Kali mit einem Ueberschuß von Säure

oder saures phosphorsaures Kali und neutrales phosphorsaures Kali.

Lavoisier scheint des sauren phosphorsauren Kali zuerst Erwähnung gethan zu haben; Wauquelin hingegen hat die Eigenschaften desselben genauer untersucht.

Man erhält dieses Salz, wenn man in eine Auflösung des kohlensauren Kali so lange Phosphorsäure tröpfelt, als noch ein Aufbrausen statt findet, und dann die Flüssigkeit bis zur erforderlichen Konsistenz verdunstet.

Es krystallisirt nicht. Durch Verdunsten nimmt es die Gestalt einer Gallerte an, und wenn das Verdunsten noch weiter fortgesetzt wird, so wird es ganz trocken. Im trocknen Zustande fand Hassenfratz sein spezifisches Gewicht gleich 2,8516. Es löst sich mit der größten Leichtigkeit im Wasser auf; zieht, wenn es trocken war, bald Feuchtigkeit aus der Luft an, und wird in eine klebrige Flüssigkeit verwandelt. Wird es erwärmt, so kommt es erst in wäßrigen Fluß; dann verdunstet das Krystallisationswasser und das Salz wird trocken. Bei einem sehr hohen Feuergrade schmilzt dieses Salz zu einem Glase, welches an der Luft wieder zerfließt.

Die Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure; unter den Erden, die Baryterde, Strontianerde, und Kalkerde zersetzen dieses Salz.

Wird phosphorsaures Kali durch Kalkwasser gefällt, und die abfiltrirte Flüssigkeit in neutralen Zustand gebracht, so zeigen kieseure Verbindungen die Gegenwart der Kalkerde in derselben an. Es ist demnach ein Antheil Kalkerde in dreifacher Verbindung zurück geblieben, wodurch Saussür's sogenanntes kalkerdiges phosphorsaures Kali gebildet wird, der durch Kalkwasser gebildete Niederschlag ist, nach Saussüre, keine bloße pho-

sphorsaure Kalkerde, sondern kalische phosphorsaure Kalkerde die durch einen Ueberschuß von Kalkerde unaufböslich geworden ist.

Berthollet fand, daß wenn phosphorsaures Kali mit einer größeren Menge Kalkerde gekocht wurde, als zur Neutralisirung der Phosphorsäure erforderlich war, daß die nach dem Sieden abfiltrirte Flüssigkeit durch Kalkwasser reichlich gefällt wurde, theils durch die Wirkung der Kalkerde auf die Phosphorsäure, theils wegen der durch das hinzugekommene Wasser verminderten Wirksamkeit des Kali. Nachdem die Flüssigkeit neutralisirt worden, und hierauf etwas salzsaure Kalkerde zugesetzt wurde, trübte sie sich anfänglich nicht; nach und nach entstand aber ein Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde. Eine klee-saure Verbindung zu einem andern Theile der neutralisirten Flüssigkeit gesetzt, gab durch die Menge des bewirkten Niederschlages zu erkennen, daß auch hier die Phosphorsäure in größerem Verhältniß vorhanden war, als die Kalkerde (Journ. für Chem. und Phys. B. III. S. 277).

Die Salze, welche durch eine doppelte Verwandtschaft das saure phosphorsaure Kali zersetzen, findet man im Système des connoissances chimiques T. IV. p. 233 angeführt.

Man sehe: Lavoisier in den Mem. de l'acad. roy. der scient. de Paris 1777 p. 65. übers. in Crell's neuesten Entd. Th. V. S. 144 ff. Vauquelin, Journ. de l'ecole polytechn. Vol. IV.

Das neutrale phosphorsaure Kali wird erhalten, wenn saures phosphorsaures Kali mit reinem Kali vermischt, und die Mischung in einem Platintiegel geglähet wird. Die weiße Substanz, welche man dadurch erhält, ist das neutrale phosphorsaure Kali. Dieses Salz hat keinen Geschmack, ist im kalten Wasser unaufböslich,

warmes Wasser hingegen löst dasselbe auf; so wie aber die Auflösung erkaltet, fällt das Salz als ein glänzendes sandiges Pulver zu Boden. Es ist sehr leichtflüchtig und schmilzt vor dem Löthrohre zu einem durchsichtigen Kügelchen, welches beim Erkalten seine Durchsichtigkeit verliert.

Die Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure lösen dieses Salz auf. Die Auflösungen sind dick und klebrig. Werden sie gehdrig mit Wasser verdünnt, so bringen die Alkalien in denselben keinen Niederschlag zuwege; sind sie hingegen concentrirt, so erfolgt ein Niederschlag, der aber beim Zusatz einer großen Menge Wasser wieder aufgelöst wird.

Guyton und Desormes erhielten bei ihren Versuchen über die Zerlegung der Alkalien und Erden dieses Salz, nahmen es aber für phosphorsaure Kalkerde (Ann. de Chim. XL. p. 177 et suiv.).

Phosphorsaures Natrum. Pearson giebt zur Bereitung dieses Salzes folgende Vorschrift: Man nehme 10 Pfund Knochenasche, die zu einem groben Pulver gemahlen ist. Diese übergieße man mit 6 Pfund Schwefelsäure deren specifisches Gewicht ungefähr 1,800 beträgt. Man rühre die Mischung wohl um, und setze zu ihr 9 Pfund Regen- oder Flußwasser und lasse dieselbe nachdem sie wohl umgerührt worden, in einem Sandbade von ungefähr 130° zwei oder drei Tage lang digeriren. Dann setze man zu dieser Mischung noch 9 Pfund heißes Wasser und gieße sie durch ein grobes Tuch. Man wäscht den auf dem Filtrum befindlichen Rückstand so lange mit siedendem Wasser aus, bis dieses ohne starken Geschmack von Säure durchläuft. Die filtrirten Flüssigkeiten läßt man zusammengemischt stehen, damit sie sich durch Absetzen eines Bodensatzes klären. Man gießt hierauf die überstehende klare Flüssigkeit ab, und verdunstet sie bis auf ungefähr

9 Pinten (die englische Pinte hält beinahe 50 Pariser Kubikzoll). Um den beim Verdunsten niedergeschlagenen Gyps abzuscheiden, filtrirt man die Flüssigkeit aufs Neue und dampft sie wieder bis auf 7 Pinten ab. Man läßt die Flüssigkeit kalt werden, und scheidet abermals den niederfallenden Gyps ab. Dann erwärmt man sie in einem irdenen Gefäße und setzt so lange reines krystallisirtes Natrum, das in anderthalb Theilen Wasser aufgelöst worden ist, hinzu, bis das Aufdrausen aufhört. Die Flüssigkeit filtrirt man heiß in ein flaches Gefäß und läßt sie drei bis vier Tage krystallisiren. Die rückständige Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen, und wenn sie sauer ist, durch Natrum neutralisirt und zum Krystallisiren gebracht. Dieß Verfahren wird so lange wiederholt, als noch Krystalle erhalten werden.

Kürzer ist folgende Bereitungsart: Man setzt so viel Wasser zu einer Mischung aus Schwefelsäure und Knochenasche, daß sie zu einem dünnen Teige wird. Diesen schüttet man in einen groben hanfnen Sack, den man oben fest zubindet. Man preßt ihn aus und befeuchtet ihn wiederholt mit Wasser, bis alle saure Flüssigkeit ausgezogen ist. Die trübe saure Flüssigkeit muß vom Gyps befreit werden, und wenn sie mehr als sechs Pinten beträgt, muß man sie durch Verdunsten auf dieses Volumen bringen, und dann mit einer Auflösung des Natrums sättigen.

Die Menge des phosphorsauren Natrums, welches durch dieses Verfahren erhalten wird, muß wenigstens dem Gewichte des Alkali gleich seyn, und ungefähr  $\frac{2}{3}$  der Knochenasche betragen; so daß bei dem hier angegebenen Verhältnisse  $8\frac{1}{2}$  Pfund Salz erhalten werden.

Man erhält eine größere Ausbeute von diesem Salze, wenn man, ehe die saure Flüssigkeit durch Natrum gesättigt wird, derselben so lange schwefelsaures Natrum zu-

setzt, als noch ein Niederschlag erfolgt (Black's Vorlesung über die Grundlehren der Chemie. Uebers. von Crell B. III. S. 30 ff.)

Will man unmittelbar durch Sättigung des Natrums mit Phosphorsäure dieses Salz bereiten, so löst man in einem langhalsigen Kolben 1400 Gran krystallisirtes kohlen-saures Natrum in 2100 Gran Wasser bei einer Temperatur von  $150^{\circ}$  Fahr. auf; setzt hiezu nach und nach 500 Gran Phosphorsäure deren specifisches Gewicht 1,85 ist, kocht die Flüssigkeit einige Minuten und gießt sie kochend in ein flaches Gefäß. Aus dieser schießen, wenn man sie an einen kühlen Ort hinstellt, mehrere Tage nach einander Krystalle an. Das angegebene Quantum liefert 1450 bis 1550 Gran phosphorsaures Natrum.

Dieses Salz krystallisirt in Prismen, welche von sechs Flächen die Rhomben sind, begrenzt werden. Die spitzen Winkel der Rhomben betragen  $60^{\circ}$ , die stumpfen  $120^{\circ}$ . Die Krystalle sind groß und durchsichtig. Ihr specifisches Gewicht beträgt nach Hassenfratz 1,333. Der Geschmack dieses Salzes kommt mit dem des Kochsalzes fast ganz überein. Bei einer Temperatur von  $60^{\circ}$  Fahr. sind ungefähr vier Theile Wasser erforderlich, um einen Theil dieses Salzes aufzulösen; von kochendem Wasser sind nur zwei Theile erforderlich, daher krystallisirt das Salz aus der mit kochendem Wasser gemachten Auflösung beim Erkalten derselben. Sollen jedoch die Krystalle gehörig anschließen, so muß die Mischung einen kleinen Ueberschuß von Natrum euthalten.

An der Luft beschlägt die Oberfläche dieses Salzes in kurzer Zeit. Wird es erhitzt, so kommt es zuerst in wäßrigen Fluß. In verstärktem Feuer schmilzt es zu einer dem weißen Email ähnlichen Masse. Vor dem Ldthrohre fließt es zu einem durchsichtigen Kügelchen, welches beim Erkalten undurchsichtig wird. Weil das geschmolzene Kü-

gelichen nach dem Erkalten einer Perle ähneln, so hat man dieses Salz, der angeführten Eigenschaften wegen, Perlsalz (Sal perlatum) genannt.

Weder die brennbaren Stoffe, noch die Metalle verändern dieses Salz. Mit den metallischen Dryden kommt es in Fluß und bildet damit gefärbte Glaskügelchen. Auch mit den meisten Erden läßt es sich durch Schmelzen verbinden. Nach Lhenard sind 100 Theile dieses Salzes zusammengesetzt, aus: 15 Phosphorsäure; 19 Natrum; 66 Wasser.

Die Baryterde, Strontianerde und Kalkerde zersetzen dieses Salz; ob auch das Kali eine Zersetzung desselben bewirke, ist noch nicht ganz ausgemacht. Die Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure zersetzen dasselbe zum Theil und verwandeln es in phosphorsaures Natrum mit einem Ueberschuß von Säure. In diesem Zustande löst es sich mit größerer Leichtigkeit im Wasser auf, ist nicht so leicht krystallisirbar, kann aber durch schickliches Verdunsten in Schuppen, welche denen ähulich sind, in welchen die Boraxsäure vorkommt, dargestellt werden. Dieses Salz war es, welches Proust erhielt, und das von ihm für eine eigenthümliche Säure (welche Bergmann Perlsäure nannte) gehalten wurde. Man sehe den Artikel Harnsalz.

Fourcroy führt (Syst. des connoiss. chim. Vol. IV. p. 254) die Salze umständlich an, welche durch doppelte Verwandtschaft das phosphorsaure Natrum zersetzen.

Dieses Salz wird im Harn der fleischfressenden Thiere völig gebildet angetroffen; es kommt auch in andern thierischen Substanzen als Bestandtheil vor. Man kann es wie den Borax zum Schmelzen und Löthen der Metalle anwenden; auch in der Arzneikunde ist es als abführendes Mittel empfohlen worden.



Von der dreifachen Verbindung aus Phosphorsäure, Natrium und Ammonium wurde B. I. S. 616 unter dem Artikel: Natriumsalz, geredet. Als Nachtrag werde hier nur angeführt, daß die Bestandtheile dieses Salzes nach Fourcroy sind:

Phosphorsäure	32
Natrium	24
Ammonium	19
Wasser	25

---

100

Der Herzog von Chaulnes bemerkte, daß es an der Luft (wo es zugleich verwittert) nach und nach das Ammonium verliert. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,509.

Man sehe: Pearson in Crell's Chem. Annal. 1789. B. I. S. 12 ff. Hassenfratz, Annales de Chim. T. X. p. 184. Thenard, Ann. de Chim. T. XXXI. p. 269. übers. in Scherer's allgem. Journ. der Chem. B. X. S. 47 ff. und Fourcroy Systeme des connoissances chimiques Vol. III. p. 255. Auszug von F. Wolff B. I. S. 507.

#### Phosphorsaure Erden.

Phosphorsaure Alaunerde. Wird Phosphorsäure mit demjenigen Quantum Alaunerde, welches sie aufzunehmen vermag, gesättigt: so erhält man eine weiße pulverichte Masse, die geschmacklos und im Wasser unauflöslich ist. Ein Ueberschuß von Säure löst sie auf und in diesem Zustande kann man sie als saure phosphorsaure Alaunerde betrachten. Vor dem Löthrobre schmilzt sie zu einem durchsichtigen Kügelchen, ohne sonst Veränderung zu erleiden. Die Alkalien und alkalischen Erden, die Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen

dieses Salz. Foucroy Syst. des connoiss. chim. Vol. III. p. 273. Auszug von F. Wolff B. I. S. 519.

Phosphorsaure Baryterde. Man erhält dieses Salz, wenn Phosphorsäure mit reiner Baryterde gesättigt wird, oder wenn man kohlenfaure Baryterde mit dieser Säure übergießt, oder ein phosphorsaures alkalisches Salz mit salzsaurer oder salpetersaurer Baryterde vermischt. Die phosphorsaure Baryterde fällt unter diesen Umständen als ein weißes Pulver zu Boden.

Diese Verbindung ist unschmackhaft, unkrystallisirbar, im Wasser unauslöslich und wird an der Luft nicht verändert. Ihr specifisches Gewicht beträgt nach Hassenfranz 1,2867. Bei einer hohen Temperatur schmilzt sie und bildet ohne zerlegt zu werden ein großes Email. Vor dem Ldthrobre auf der Kohle geschmolzen, verbreitet sie eine gelbe, phosphorische Flamme. Die Glastügelchen, welche sie bildet, werden beim Erkalten undurchsichtig.

Die Schwefelsäure zerlegt dieses Salz, und bildet mit der Basis desselben schwefelsaures Baryt; desgleichen die Salpetersäure und Salzsäure. Diese lösen es (wegen der Auflöslichkeit des salpetersauren und salzsauren Baryts) gänzlich auf. Keine der salzfähigen Grundlagen vermag eine Zerlegung der schwefelsauren Baryterde zu bewirken. Diejenigen Salze, welche durch doppelte Verwandtschaft die phosphorsaure Baryterde zerlegen, findet man im Systeme des connoissances chimiques T. IV. p. 213.

Nach Brandenburg enthalten 100 Theile phosphorsaure Baryterde:

64,17 Baryterde,

28,03 Säure

4,50 Wasser.

---

97,50.

Eine gleiche Menge des der Weißglühhitze ausge-  
setzten:

67,92 Baryterde,  
32,08 der reinsten Phosphorsäure.

100,00.

Trommsdorff's Journ. der Pharm. B. XIV. St. I. S. 123.

Tröpfelt man Phosphorsäure in Barytwasser, so fällt augenblicklich ein Niederschlag zu Boden, welcher phosphorsäure Baryterde ist; durch einen Ueberschuß von Säure wird derselbe aufgelöst. Die phosphorsäure Baryterde kann sich demnach mit einem Ueberschuß von Säure verbinden (Mem. de l'Institut. nat. Vol. II. p. 61).

Vauquelin hat zuerst von diesem Salze in seinen Vorlesungen in der polytechnischen Schule geredet. Man sehe Syst. des connoiss. chim. Vol. III. p. 236. Auszug von F. Wolff B. I. S. 496.

Phosphorsäure Beryllerde. Dieses Salz, welches gleichfalls zuerst von Vauquelin dargestellt worden ist, wird erhalten, wenn man eine Auflösung des phosphorsäuren Natrums, welches keinen Ueberschuß der Basis enthalten darf, in eine Auflösung der Beryllerde, in Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure schüttet; worauf sogleich dieses Salz als ein häufiger, dem Anscheine nach schleimiger Niederschlag zu Boden fällt.

Wird dieser zur Trockene gebracht, so erhält man ein weißes, geschmackloses Pulver. Im Feuer wird es nicht zerlegt; bei einer sehr erhöhten Temperatur schmilzt es. Vor dem Löthrohre fließt es zu einem durchsichtigen Kügelchen, das auch nach dem Erkalten seine Durchsichtigkeit behält.

An der Luft bleibt dieses Salz unverändert. Im

Wasser ist es unauf löslich, es sey denn, daß dasselbe durch Phosphorsäure geschärft wurde. Es scheint demnach auch eine saure phosphorsaure Beryllerde zu geben.

Die Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen die phosphorsaure Beryllerde, indem sie damit anfangen, dieselbe vollständig aufzulösen. Auch die Salzsäure zersetzt dieses Salz, jedoch schwieriger als die beiden genannten Säuren.

All- Alkalien und Erden, mit Ausnahme der Alaunerde, Zirkonerde und Kieselerde entziehen diesem Salze die Säure (Syst. des connoiss. chim. Vol. III. p. 271. Auszug von F. Wolff B. I. S. 517).

Phosphorsaure Kalkerde. Die phosphorsaure Kalkerde bietet zwei verschiedene Varietäten dar: neutrale und saure phosphorsaure Kalkerde.

Die neutrale phosphorsaure Kalkerde macht, wie Gahn und Scheele im Jahre 1774 zeigten, den Hauptbestandtheil der Knochen aus. Man kann sie durch folgendes Verfahren aus diesen darstellen:

Die Knochen werden bis zur Weiße geglüheth, gepulvert und wiederholt mit Wasser ausgewaschen, um die verschiedenen auflöselichen Salze, welche vorhanden sind, hinwegzunehmen. Den Rückstand löst man in Salzsäure auf, fällt die Auflösung durch im Uebermaass zugesetztes Ammonium und erhält einen Niederschlag, der größtentheils aus phosphorsaurer Kalkerde besteht. Eine Beimischung von einem äußerst geringen Quantum flüssiger Kalkerde und phosphorsaurer Kalkerde, kann man ihr durch das Band III Seite 193 angegebene Verfahren entziehen.

Die auf dem angegebenen Wege erhaltene phosphorsaure Kalkerde erscheint stets als ein weißes Pulver. Die-

ses Salz ist unschmackhaft, im Wasser unaufblich und an der Luft unveränderlich. Es kann einen sehr hohen Feuergrad aushalten, ohne verändert zu werden; doch erweicht es sich bei einer sehr erhöhten Temperatur und schmilzt zu einem weißen, dem Porzellan ähnlichen Glase. Den Versuchen von Säussüre zufolge ist hierzu eine Temperatur, welche  $378^{\circ}$  nach Wedgwood's Pyrometer gleich ist, erforderlich.

Die Salpetersäure und Salzsäure lösen dieses Salz auf. Die Schwefelsäure, Stupfsäure und mehrere vegetabilische Säuren bewirken eine theilweise Zersetzung desselben. Den Versuchen von Fourcroy und Bauquelin zufolge ziehen diese Säuren der neutralen phosphorsauren Kalkerde 0,40 der Basis und verwandeln sie in saure phosphorsaure Kalkerde.

In dem zuletzt angeführten Umstande liegt auch der Grund, warum die Phosphorsäure zum Theil die Verbindungen der genannten Säuren mit der Kalkerde zersetzen kann. Sie entzieht ihnen so viel von der Basis, als erfordert wird, um saure phosphorsaure Kalkerde zu bilden.

Berthollet bemerkt, daß wenn man 2 Theile Kali mit Wasser und 1 Theile phosphorsaurer Kalkerde bis zur Trockene sieden läßt, das Kali dem Kalksalze eine unbestimmte Menge Phosphorsäure entziehe. Nach Fourcroy und Bauquelin scheidet das Kali Kalkerde von der Phosphorsäure ab; allein dieß ereignet sich nur, wenn das Kali in großem Verhältnisse angewandt wird, auch ist die Menge des abgeschiedenen Kali nur geringe. Auf der andern Seite entzieht die Kalkerde das Kali der Phosphorsäure vollständig.

Theodor Säussüre, welcher über diesen Gegenstand bestimmte Versuche angestellt hat, fand, daß die phosphorsaure Kalkerde zum großen Theil vom Kali auf-

gelöst werden könne, indem eine Auflösung aus 300 Theilen Kali in doppelt so viel Wasser von 25 Theilen phosphoraurer Kalkerde, 16 Theile in sich nahm. Ein auf trockenem Wege angestellter Versuch gab ein ähnliches Resultat.

Berthollet der diesen Gegenstand weiter verfolgt hat, überzeugte sich, daß wenn man Kalilauge in nur geringer Menge anwendet, der phosphorsauren Kalkerde eine gewisse Menge Phosphorsäure entzogen werde. Wendet man nach und nach viel Kali an, so kann man jener Verbindung eine beträchtliche Menge Säure entziehen, ohne daß jedoch Kalkerde, zugleich mit der Säure aufgenommen wird. Wird hingegen das Kali in großer Menge und im concentrirten Zustande, wie in dem Versuche von Saussüre, angewandt; so löst es zugleich Kalkerde, in geringerem Verhältniß auf, als es von der Phosphorsäure in sich nimmt. Es entstehen demnach zwei Verbindungen: eine, welche aufgelöst bleibt, und von Saussüre kalische phosphorsaure Kalkerde (Potasse phosphatée de chaux) genannt wird, und eine andere, die einen Theil Säure verloren hat, der Auflösung widersteht und phosphorsaure Kalkerde mit einem Ueberschuß der Basis ist. (Journ. für Chem. und Phys. B. III. S. 275 ff.)

Hundert Theile der neutralen phosphorsauren Kalkerde enthalten nach Fourcroy und Bauquelin:

41 Säure
59 Kalkerde.

---

100.

Außer in den Knochen kommt die phosphorsaure Kalkerde im Apatit (s. diesen Artikel) und im Phosphorkalkstein vor.

Man bedient sich dieses Salzes zur Anfertigung der Kupellen, zur Bereitung des Phosphors und der Phosphorsäure, des phosphorsauren Natrums; in der Heilkunde bei der Rachitis u. s. w.

Die saure phosphorsaure Kalkerde wurde im Jahre 1795 von Fourcroy und Vauquelin bei ihrer Untersuchung der Knochen erhalten.

Man kann dieses Salz dadurch darstellen, daß man die in den Knochen enthaltene phosphorsaure Kalkerde durch eine Säure zum Theil zersetzt; oder daß man soviel neutrale phosphorsaure Kalkerde unmittelbar in Phosphorsäure auflöst, als diese aufzunehmen vermag. Wird diese Auflösung bis zum Krystallisationspunkte verdunstet, so erhält man die saure phosphorsaure Kalkerde in dünnen glimmerartigen Blättern, welche der Perlmutter ähneln, leicht zusammenbacken und eine Art leimartiger Masse bilden.

Der Geschmack dieses Salzes ist ausnehmend sauer. Kochendes Wasser löst eine größere Menge desselben auf, als kaltes; daher krystallisirt eine mit kochendem Wasser gemachte gesättigte Auflösung desselben bei'm Erkalten. Aus der Luft zieht es etwas Feuchtigkeit an.

Da es eine beträchtliche Menge Krystallisationswasser enthält, so kommt es, wenn es erhitzt wird, in wäßrigen Fluß; dann bläht es sich auf und trocknet aus. Bei einer sehr erhöhten Temperatur schmilzt es zu einem halbdurchsichtigen Glase wenn die Schmelzung unvollständig, zu einem durchsichtigen, wenn die Schmelzung vollständig erfolgte. Dieses Glas ist unschmackhaft, unauflöslich und an der Luft beständig.

Wird dieses Salz mit Kohlen behandelt, so giebt es wegen des freien Antheils Phosphorsäure, welcher in demselben enthalten ist, Phosphor.

Keine der bekannten Säuren, mit Ausnahme der

Kleesäure, ist vermindert dieses Salz zu zerlegen. Diese entzieht ihm die Basis gänzlich und scheidet sich damit verbunden, als Kleesäure Kalkerde ab. Alle erdige und alkalische Grundlagen, zersetzen dieses Salz theilweise, indem sie sich des Ueberschusses der Säure bemächtigen, wodurch es in den Zustand der neutralen phosphorsauren Kalkerde zurückgeführt wird.

Hundert Theile dieses Salzes enthalten:

Kalkerde	36
Phosphorsäure	54
	<hr/>

180

(Fourcroy Syst. des connoiss. chim. T. III. p. 240 et suiv. Auszug von F. Wolff B. I. S. 498 ff.)

Phosphorsaure Kieselerde. Fourcroy betrachtet die glasartige Substanz, welche durch Zusammenschmelzen der Kieselerde und Phosphorsäure bei einer sehr erhöhten Temperatur erhalten wird, als phosphorsaure Kieselerde. Diese Zusammensetzung wird weder von den Säuren noch von den Alkalien zerlegt. Die Alkalien scheinen bei einem heftigen Feuer eine dreifache Verbindung damit einzugehen, und keine Zerlegung derselben zu bewirken. (Syst. des connoiss. chim. Vol. III. p. 273. Auszug von F. Wolff B. I. S. 518).

Phosphorsaure Strontianerde. Wenn auch Hope der erste war, welcher dieses Salz bereitet hat, so wurden doch seine Eigenschaften erst durch Bauquelin angegeben, welcher im December 1797 in einer im National-Institute vorgelesenen Abhandlung, einige Bemerkungen darüber mittheilte.

Man kann dieses Salz dadurch bereiten, daß man kohlensäure Strontianerde mit Phosphorsäure übergießt; oder daß man Auflösungen der salpetersauren oder salzsauren

ren



ren Strontianerde mit einer Auflösung eines phosphorsäuren Alkali vermischt. Es fällt sogleich ein weißer Niederschlag zu Boden, welcher phosphorsäure Strontianerde ist.

Dieses Salz besitzt keinen Geschmack, das Wasser löst es nicht auf, und an der Luft wird es nicht verändert. Es wird von einem Ueberschuß von Phosphorsäure aufgelöst. Die brennbaren Körper und die salzfähigen Grundlagen vermögen es, mit Ausnahme der Baryterde, nicht zu zersetzen. Nur die Schwefelsäure bewirkt eine vollständige Zerlegung desselben. Die Salpetersäure und Salzsäure zerlegen es nur theilweise und verwandeln es in phosphorsäure Strontianerde mit einem Ueberschuß von Säure.

Vor dem Löthrohre schmilzt die phosphorsäure Strontianerde zu einem weißen Email und verbreitet, wenn sie in oblichem Fluß ist, auf der Kohle, welcher ihr als Unterlage dient, einen purpurrothen, phosphorischen Schein. Dieses ist ein Kennzeichen dieser Verbindung.

Die Bestandtheile der phosphorsäuren Strontianerde fand *Bauquelin*:

Strontianerde	58,76
Phosphorsäure	41,24
	<hr/>
	100,00

(*Fourcroy Syst. des connoiss. chim. T. III. p. 238 et T. IV. p. 232. Auszug von F. Wolff B. I. S. 497.*)

Phosphorsäure Talkerde. *Bergmann* erdachte dieses Salzes zuerst im Jahre 1775 (*Opusc. I. p. 390*). Er erhielt dasselbe in ansehnlichen Krystallen, indem er Talkerde in Essigsäure auflöste, zu der Auflösung Phosphorsäure setzte und sie unmerklich verdunsten ließ. *Lavoisier* bereitete dieses Salz dadurch, daß er kohlen-säure Talkerde in sehr verdünnte Phosphorsäure schüttete;

es erfolgte unter Aufbrausen eine Auflösung der Talkerde und die phosphorsaure Talkerde fiel als ein weißes Pulver zu Boden. Die Flüssigkeit wurde noch mehr mit Wasser verdünnt, wodurch der Niederschlag wieder aufgelöst wurde. Nachdem die Auflösung eine ganze Nacht gestanden hatte fand er eine Menge kleiner, nadelförmiger Krystalle, welche an der Luft zerfielen. Die übrige Flüssigkeit lieferte durch Verdunsten ferner keine regelmäßige Krystalle. (Mem. de l'acad. roy. des scienc. 1777 P. 113).

Nach Fourcroy erhält man dieses Salz in breiten regelmäßigen Krystallen, wenn man zu gleichen Theilen, eine Auflösung der schwefelsauren Talkerde mit einer Auflösung des phosphorsauren Natrums vermischt. Anfänglich bemerkt man keine Veränderung; allein nach einigen Stunden entstehen in der Auflösung breite, durchsichtige Krystalle, welche phosphorsaure Talkerde sind.

Diese Krystalle sind sechsseitige Prismen mit ungleichen Seitenflächen. Sie erregen eine nur schwache Geschmacksempfindung, lassen jedoch einen kühlenden süßlichen Eindruck auf der Zunge zurück. Ihr specifisches Gewicht beträgt nach Hassenfratz 1,5489. Von kaltem Wasser sind zur Auflösung dieses Salzes 15 Theile erforderlich; kochendes Wasser nimmt davon eine weit größere Menge in sich; so wie aber die Auflösung erkaltet, krystallisirt ein Theil des Salzes.

An der Luft verliert es einen Theil seines Krystallisationswassers und zerfällt zu Pulver. Dasselbe erfolgt, wenn es mäßig erwärmt wird; bei einer sehr erhöhten Temperatur schmilzt es zu einem Glase. Vor dem Löthrohre giebt es ein Glasflügelchen, welches auch nach dem Erkalten durchsichtig bleibt.

Die Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zer-

setzen es, indem sie ihm die Basis entziehen. Die Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, das Kali und Natrum beizumächtigen sich der Phosphorsäure. Durch einen Zusatz von Ammonium wird es nicht zerlegt, sondern es wird ein dreifaches aus Phosphorsäure, Ammonium und Kalkerde bestehendes Salz gebildet.

Die phosphorsaure Kalkerde macht, wiewohl in nur geringer Menge, einen Bestandtheil der Knochen aus, auch wird sie in einer größeren Menge mit Ammonium verbunden in den Intestinal-Konkretionen der Pferde und in einigen menschlichen Blasensteinen angetroffen. *Système des connoiss. chim. T. III. p. 265. Auszug von F. Wolff B. I. S. 514. desgl. Syst. des connoiss. chim. T. IV. p. 256;* wo die Salze angegeben werden, welche durch doppelte Wahlverwandtschaft diese Verbindung zersetzen.

Die dreifache Verbindung aus Phosphorsäure, Kalkerde und Ammonium wurde von Fourcroy als Bestandtheil einiger Konkretionen, welche sich im Blinddarme der Pferde befinden, entdeckt. Diese Thatsache wurde durch ähnliche Untersuchungen von Bertholvi und Klaproth bestätigt. Auch im menschlichen Harn kommt dieses dreifache Salz, den Erfahrungen von Fourcroy und Bauquelin zufolge, vor.

Läßt man Harn einige Zeit in verschlossenen Gefäßen stehen, so setzt sich dieses Salz an dem Boden und den Seitenwänden des Gefäßes in regelmäßigen Krystallen an, welche kleine vierseitige Prismen sind, die von unregelmäßigen vierseitigen Pyramiden begränzt werden.

Künstlich kann man dieses Salz bereiten, wenn man Auflösungen der phosphorsauren Kalkerde und des phosphorsauren Ammoniums mit einander vermischt. In die-

sem Falle scheidet sich das dreifache Salz als ein weißes Pulver aus.

Diese Zusammensetzung hat keinen Geschmack; im Wasser ist sie kaum aufbeulich und wird an der Luft nicht verändert. Wird sie erwärmt, so zerfällt sie in Pulver, es entweicht Ammonium und bei einer hohen Temperatur schmilzt sie zu einem durchsichtigen Kügelchen. Destillirt man sie mit Kohle, so wird etwas Phosphor erhalten, welcher durch Zersetzung des einen Bestandtheiles (des phosphorsauren Ammoniums) erhalten wird.

Die Schwefelsäure zersetzt dieses Salz vollständig, indem sie sich der Grundlagen desselben bemächtigt. Die Erden und Alkalien entwickeln aus demselben beim bloßen Reiben Ammonium, und scheiden die Talkerde ab.

Fourcroy fand in 100 Theilen dieses dreifachen Salzes, aus dem Eingeweidensteine eines Pferdes:

Phosphorsaures Ammonium	33
Phosphorsaure Talkerde	33
Wasser	33

99

(Syst. des connoiss. chim. T. III. p. 268. Auszug von F. Wolff. B. I. S. 515).

Phosphorsaure Yttererde. Wauquelin erhielt dieses Salz, als er Auflösungen der Yttererde in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure mit phosphorsauren Natrum vermischte; wo dann die phosphorsaure Yttererde in gallertartigen Flocken zu Boden fiel (Ann. de Chim. XXXVI. p. 158 und Crell's Chem. Annal. 1801 B. I. S. 240).

Phosphorsaure Metalle.

Phosphorsaures Antimonium. Das metallische

sche Antimonium wird von der Phosphorsäure nicht angegriffen; sie löst jedoch von dem Oxyd desselben, unter Mitwirkung der Wärme einen geringen Antheil auf. Die Auflösung krystallisirt nicht, sondern giebt beim Verdunsten eine schwärzlichgrüne Masse, welche bei einem heftigen Feuergrade zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. (Wenzel von der Verwandts. S. 238).

Phosphorsaures Arsenik. Das weiße Arsenikoxyd wird von der Phosphorsäure aufgelöst. Beim Verdunsten erhält man das phosphorsaure Arsenik in krystallinischen Körnern; es ist jedoch noch nicht näher untersucht worden (Bergm. Opusc. II. p. 295).

Phosphorsaures Blei. Die tropfbarflüssige Phosphorsäure wirkt nur äußerst langsam auf das Blei; mit der Länge der Zeit verbindet sie sich jedoch mit dem Metalle zu einer weißen Substanz, welche phosphorsaures Blei ist. Man kann jedoch sehr leicht diese Verbindung erhalten, wenn man eine Auflösung des phosphorsauren Alkali in Wasser mit salpetersaurem Blei vermischt, wo das phosphorsaure Blei als ein weißes, unauflösliches Pulver zu Boden fällt.

Dieses Salz ist im Wasser unauflöslich, es sey denn, daß ein Ueberschuß von Säure vorhanden wäre. Im Feuer schmilzt es und nimmt beim Erkalten eine regelmäßige polyedrische Gestalt an. Von der Kohle wird es in der Glühhitze zerlegt, indem dieselbe sowohl dem Bleioxyd als der Phosphorsäure Sauerstoff entziehet. Es entweicht Kohlensäure, und das Bleioxyd wird in metallisches Blei, die Phosphorsäure in Phosphor verwandelt.

Das kauftische Natrum löst das phosphorsaure Blei auf, und bildet damit wahrscheinlich eine dreifache Verbindung. Die Schwefelsäure und Salzsäure zerlegen es in der Kälte, indem sie sich seiner Grundlagen bemächti-

gen; bei einer sehr erhöhten Temperatur findet jedoch diese Zersetzung nicht statt. Die Salpetersäure löst das phosphorsaure Blei auf. Die kohlenfauren Alkalien zersetzen es, vermögen einer doppelten Verwandtschaft

Man findet das phosphorsaure Blei auch in der Natur. Seine Farbe ist meist zeisiggrün von mancherlei Abstufungen und Uebergängen, man findet es auch von gelber, brauner, graulichweißer Farbe. Es ist meistens kristallisirt und zwar sind die Krystalle sechsseitige Säulen. Es kommt zu Ischopau, Clausthal, Freyburg im Freisgau, zu Leadhills in Schottland, Beresofsk im Catharinenburgischen Huetgoel in der ehemaligen Bretagne u. a. D. vor. Die Bestandtheile fand Klaproth: 77 bis 80 Bleioxyd; 18 bis 19 Phosphorsäure, und einen kleinen Antheil Salzsäure. (Beitr. III. S. 146 ff.)

Phosphorsaures Eisen. Die Phosphorsäure wirkt unrlangsam auf das Eisen; mit der Zeit wird jedoch das Metall oxydirt und verbindet sich in diesem Zustande mit der Säure. Das phosphorsaure Eisen ist noch nicht gehörig untersucht worden; es scheint jedoch daß es mehrere Arten desselben gebe.

Bringt man in eine Auflösung des schwefelsauren Eisens in Wasser eine Auflösung des phosphorsauren Kali, so fällt phosphorsaures Eisen von blauer Farbe zu Boden. Dieses ist im Wasser unauflöslich und verliert seine Farbe an der Luft nicht.

Die blaue Eisenerde, welche auch wohl, wiewohl irrig, natürliches Berlinerblau genannt wird, hat ihre Farbe von dem blauen phosphorsauren Eisen. Oft kommt dieses Fossil, wenn es trocken ist, farblos aus der Erde, so wie es aber von der Luft berührt wird, so wird es blau. Die Ursache dieser Veränderung ist noch

nicht ausgemittelt worden. KrySTALLISIRTES phosphorsaures Eisen von dunkelblauer Farbe ist auf Isle de France gefunden worden. (Neues allgem. Journ. der Chem. B. III. S. 101).

Wird eine Auflösung des salzsauren oxydirten Eisens mit einer Auflösung des phosphorsauren Kali's oder Natrum's vermischt, so fällt sogleich ein weißes Pulver zu Boden, welches phosphorsaures Eisen ist. In diesem Salze scheint sich das Eisen im oxydirten, im vorhergehenden hingegen im oxydulirten Zustande zu befinden.

Die Säuren lösen das weiße phosphorsaure Eisen auf; es wird aber durch Ammonium unzerseht wieder aus den Auflösungen gefällt. Im Wasser ist es sehr schwer auflöslich, indem mehr als 1500 Theile von dieser Flüssigkeit erfordert werden, um einen Theil dieses Salzes aufzulösen. Wird es heftig erhitzt, so schmilzt es zu einem aschfarbigen Kügelchen.

Wird sowohl diese, als die vorhergehende Art mit Kohle geglühert, so wird das phosphorsaure Eisen in phosphorhaltiges verwandelt.

Wird das weiße phosphorsaure Eisen mit einer Lauge aus kaustischem feuerbeständigem Alkali gekocht, so wird ein rothes, oder vielmehr bräunliches Pulver abgeschieden, während sich das Alkali mit dem größten Theile der Phosphorsäure verbindet. Das braune Pulver, welches sich ausgeschieden hat, ist, den Untersuchungen von Fourcroy und Bauquelin zufolge, Eisenoxyd, welches mit einem kleinen Antheil Säure verbunden ist. Es ist phosphorsaures oxydirtes Eisen mit einem Ueberschuß der Grundlage. Die Säuren und das Wasser lösen diese Verbindung kaum auf; vom Eiweiß und dem Blutwasser wird es hingegen mit Leichtigkeit aufgelöst; und diese Flüssigkeiten erhalten davon eine braune oder rothe Farbe.

Ein Zusatz von feuerbeständigem Alkali erhdht seine Farbe und vermehrt seine Auflöslichkeit. Von diesem Salze hat das Blut seine rothe Farbe. (Syst. des conoiss. chim. T. IX. p. 152. Auszug von F. Wolff B. IV. S. 145 ff.).

Nach Marggraf kann das phosphorsaure Eisen, wenn es nicht ganz mit Eisen gesättigt ist, zu luftbeständigen Krystallen anschießen, welche im Feuer zu einem granatähnlichen Glase schmelzen.

Phosphorsaures Kobalt. Das phosphorsaure Kobalt ist noch nicht gehörig gekannt. In der Digestionswärme löst die tropfbarflüssige Phosphorsäure das Kobaltoxyd (nicht das metallische Kobalt) auf, und bildet damit eine dunkelweinfarbene Auflösung. Auf trockenem Wege schmilze die Phosphorsäure mit dem Kobaltoxyd zu einem schön blauen Glase.

Phosphorsaures Kupfer. Wird metallisches Kupfer mit tropfbarflüssiger Phosphorsäure in Berührung gebracht, so erfolgt ein kaum merklicher Angriff; bleibt aber das Metall lange Zeit mit der Säure in Berührung, so wird dasselbe nach und nach oxydirt, und es wird phosphorsaures Kupfer gebildet. Bringt man Kupferoxyd in Phosphorsäure so wird dasselbe schnell und mit Lebhaftigkeit aufgelöst. Die Auflösung giebt nach dem Verdunsten eine grüne, durchsichtige, gummiähnliche Masse, welche im Feuer zu einem ganz dunkeln, undurchsichtigen Glase fließt. Sehr wenig Kupferoxyd giebt auf trockenem Wege mit der Phosphorsäure ein grünes Glas.

Auch mit dem Kupferhydrat verbindet sich nach Chenevix die Phosphorsäure. Wenn man in eine Auflösung des salpetersauren Kupfers in Wasser, eine Auflösung des phosphorsauren Natrums schüttert, so fällt unmitttelbar ein bläulichgrünes Pulver zu Boden, welches



phosphorsaures Kupferhydrat seyn soll. Es ist im Wasser unauflöslich. In der Glühhitze entweicht das Wasser, welches es enthält, und es nimmt eine braune Farbe an. Wird es heftig mit Kohle geglühet, so wird es in phosphorhaltiges Kupfer verwandelt.

Nach Chenevix sind die Bestandtheile desselben:

Kupferhydrat	61,5	bestehend aus	49,5	braunes Dryd,
Phosphorsäure	38,0		12,0	Wasser.
Wasser	0,5			
	<hr/>		<hr/>	
	100,0.		61,5	

(Phil. Transact. 1801 p. 206.)

In der Natur kommt diese Verbindung der Phosphorsäure mit dem Kupferoxyd zu Firneberg unweit Rheinsbreidbach am Rhein vor. Es ist grün, aus dem Spangrünen in's Smaragdgrüne übergehend; undurchsichtig, meist seidenglänzend schimmernd, der Bruch ist zartfaserig. Selten findet man es in sehr kleinen sechsseitigen Krystallen, gewöhnlicher kommt es traubig, oder nierenförmig vor. Die Bestandtheile wurden B. III. S. 406 angegeben.

Phosphorsaures Mangan. Die Phosphorsäure äußert eine schwache Wirkung auf das Manganoxyd; das dadurch gebildete Salz, schlägt sich aber auch sogleich, als ein weißes, höchst schwer auflösliches Pulver nieder. Leichter erhält man diese Verbindung, wenn man zu der Auflösung des Manganes in Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure phosphorsaures Ammonium setzt, wo sich durch eine doppelte Verwandtschaft, die Phosphorsäure mit dem Manganoxyd, das Ammonium hingegen mit derjenigen Säure, in welcher das Manganoxyd aufgelöst war, verbindet. Dieses Salz ist noch nicht weiter untersucht worden.

Phosphorsaures Molybdän. Von der Wirkung der Phosphorsäure auf das Molybdän wurde B. III. S. 620 geredet.

Phosphorsaures Nickel. Die Phosphorsäure löst eine nur geringe Menge des Nickeloxyds auf. Die Auflösung krystallisirt nicht und hat kaum eine grüne Farbe. Auf trockenem Wege schmilzt die Phosphorsäure leicht mit dem Nickel zusammen. Das phosphorsaure Nickel ist noch nicht gehörig untersucht worden. (Bergm. Opusc. II. p. 268).

Phosphorsaures Quecksilber. Das metallische Quecksilber wird von der Phosphorsäure nicht angegriffen; sie verbindet sich aber leicht, sowohl mit dem oxydirten als oxydulirten Metalle zu phosphorsauerm Quecksilber. Man kann es leicht darstellen, wenn man zu einer gesättigten Auflösung des salpetersauren Quecksilbers so lange aufgelöstes phosphorsaures Natrum setzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Das Salz fällt sogleich als ein weißes Pulver zu Boden, welches ausgewaschen und getrocknet wird. Es ist sehr schwer auflöslich, wird aber bei einem Zusatz von Phosphorsäure auflöslicher. Wird es im Finstern gerieben, so phosphorescirt es. Bei der Destillation, vorzüglich bei einem Zusatz von Kohle, liefert es Phosphor. Sein specifisches Gewicht beträgt nach Hassenfratz 4,9835 (Trommsdorff im Journ. der Pharm. B. I. St. II. S. 100. Meyer ebend. B. III. St. II. S. 287. Göttling über das phosphorsaur Quecksilber. Jena 1795.

Nach von Braamcamp und Siqueira Oliva würden die Bestandtheile desselben im Hundert seyn,

71,5 Quecksilberoxyd  
28,5 Phosphorsäure

---

100,0.

(Neues allgem. Journ. der Chem. B. V. S. 643.)

Man hat dieses Salz in der Heilkunde eingeführt. Wilhelmi (Gruners Almanach für Aerzte und Nicht-ärzte 1795. S. 68 ff.) giebt zur Bereitung desselben folgende Vorschrift:

Man löst vier Unzen trockene Phosphorsäure in Wasser auf und kocht sie mit sechs Drachmen rothem Quecksilberoxyd in einer porzellanene Schale bis zur Hälfte ein. Die filtrirte Flüssigkeit verdunstet man bei gelinder Wärme bis zur Trockniß. Dieses Salz muß als saures phosphorsaures Quecksilber betrachtet werden, es ist daher auch auflöslicher, als das nach der vorhergehenden Vorschrift bereitete.

**Phosphorsaures Silber.** Auf das metallische Silber wirkt die Phosphorsäure nicht, das Silberoxyd wird aber in geringer Menge davon aufgelöst. In einer Auflösung des Silbers in Salpetersäure bringt die reine Phosphorsäure einen weißen, schweren, dicken Niederschlag zuwege, welcher phosphorsaures Silber ist.

Nach Lavoisier (phys. chem. Schrif. B. II. S. 419) verursacht die Phosphorsäure an und für sich in der Auflösung des Silbers in Salpetersäure keinen Niederschlag, sondern es ist hierzu ein phosphorsaures Neutralsalz erforderlich, wo vermöge einer doppelten Verwandtschaft die Verbindung des Silbers mit der Phosphorsäure bewirkt wird.

Im Wasser ist das phosphorsaure Silber unauflöslich; bei einem Ueberschuß von Phosphorsäure wird es jedoch aufgelöst. Wird es in einer Retorte mit Kohle stark erhitzt, so geht etwas Phosphor über, und in der Retorte bleibt phosphorhaltiges Silber zurück, welches 15 bis 20 Prozent Phosphor enthält. Bei einem heftigen Feuergrade schmilzt das phosphorsaure Silber zu einem grünlichen

oder olivenfarbenen Email. Die Salpetersäure löst dieses Salz auf.

Kocht man phosphorsaures Silber mit einem salzsauren Mittelsalze in dem erforderlichen Verhältnisse, so wird salzsaures Silber und ein phosphorsaures erdiges Salz gebildet, welche da sie beide unauflöslich sind, sich ganz aus der Flüssigkeit ausscheiden.

Phosphorsaures Titan. In einer Auflösung des Titans in Säuren bewirkt die Phosphorsäure einen weißen Niederschlag, welcher aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Phosphorsaures Uran. Das Uranoxyd wird von der Phosphorsäure aufgelöst. Die Auflösung erhält sich aber nicht klar, sondern das phosphorsaure Uran fällt nach und nach in gelblich weißen, unförmlichen, im Wasser schwer auflöselichen Flocken nieder. Ein gleicher Niederschlag entsteht, wenn Phosphorsäure in die essigsaure Auflösung des Urans geschüttet wird. (Klaproth's Beitr. B. II. S. 209).

Phosphorsaures Wismuth. Das metallische Wismuth wird von der Phosphorsäure nicht angegriffen, sie verbindet sich aber leicht mit dem aus seiner Auflösung in Säuren durch ein Alkali frisch gefällten Wismuthoxyd. Ein Theil des dadurch gebildeten Salzes bleibt in dem Zustande eines weißen, unauflöselichen Pulvers auf dem Boden des Gefäßes liegen. Dieser fließt für sich im Feuer und vor dem Löthrohre leicht zu einem undurchsichtigen, weißen Glase; und wird, wenn man ihn mit kohlehaltigen Substanzen im Feuer behandelt, zersetzt. Ein anderer Theil des phosphorsauren Wismuthes bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, und schießt aus der klaren Auflösung, nachdem diese gehörig verbunstet worden ist, zu Krystallen an, die an der Luft trocken bleiben und sich im Wasser

wieder auflösen lassen. (Wenzel's Lehre von der Verw. der Körper S. 237). Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das unaufschließliche weiße Pulver phosphorsaures Wismuth mit einem Ueberschuß der Basis ist; und das die Krystalle, phosphorsaures Wismuth mit einem Ueberschuß der Säure sind.

Aus den Auflösungen des Wismuthes in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure schlägt die Phosphorsäure jenes als weißes Pulver erscheinende phosphorsaure Salz nieder; da derselbe Erfolg auch mit der trockenen Phosphorsäure statt findet, so kann er nicht von dem Auflösungswasser des Fällungsmittels hergeleitet werden.

Phosphorsaures Zink. Das metallische Zink wird von der Phosphorsäure mit Heftigkeit angegriffen und unter Aufbrausen aufgelöst. Die Auflösung krystallisirt nicht, sondern giebt beim Verdunsten eine dem arabischen Gummi ähnelnde Masse, welche vor dem Ldthrohre zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Die Alkalien fällen aus dieser Auflösung ein weißes Pulver, welches schon in mäßiger Glühhitze zu einem halbdurchsichtigen Glase schmilzt. Anfänglich gleicht es dem Anscheine nach dem Phosphor; in stärkerem und länger anhaltendem Feuer erlangt es aber die völlige Durchsichtigkeit. Es scheint phosphorsaures Zink mit einem Ueberschuß der Basis zu seyn (Wenzel's Lehre von der Verwandts. S. 228).

Wird trockene Phosphorsäure mit metallischem Zinke zusammengeschmolzen, so wird wahrer Phosphor gebildet, der sich mit dem Blitz ähnlichen Funken entzündet, wobei das Zink oxydirt wird und sich mit der Säure verglas't.

Phosphorsaures Zinn. Die Phosphorsäure äußert nur dann, wenn sie concentrirt ist, und durch Beihülfe der Wärme, auf das metallische Zinn einige, wie wohl nur unbedeutende Wirkung. Sie zerfris't es an der

Oberfläche, jedoch läßt sich weder aus der Säure durch Alkali etwas niederschlagen, noch bemerkt man am Zinn einen Gewichtsverlust. Leichter verbindet sich die Phosphorsäure mit dem Zinnoxid; auch kann man phosphorsaures Zinn erhalten, wenn die Auflösung eines phosphorsäuren Alkali mit einer Auflösung des salzsauren Zinnes vermischt wird. Das phosphorsaure Zinn ist im Wasser unauflöslich; im Feuer schmilzt es zu einer glasähnlichen Masse (Wenzel a. a. D. S. 233).

Werden trockene Phosphorsäure und metallisches Zinn einem heftigen Feuergrade ausgesetzt, so wird ein Theil der Säure zerlegt; die Basis derselben vereinigt sich mit einem Antheile Zinn zu phosphorhaltigem Zinn, und das Zinnoxid welches gebildet wurde, verbindet sich mit der unzerlegten Säure zu phosphorsäurem Zinn. (Pelletier, Ann. de Chim. Vol. XIII. p. 16).

Phosphorichte Säure, unvollkommne Phosphorsäure. Acidum phosphorosum. *Acide phosphoreux*. Man erhält diese Säure, wenn man Phosphor einige Wochen lang, der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre aussetzt. Um sie zu bereiten, belegt man die innere Fläche eines gläsernen Trichters mit kleinen Phosphorzylindern, und stellt diesen auf eine Flasche. Der Phosphor säuert sich nach und nach, verbindet sich zugleich mit der in der Atmosphäre befindlichen Feuchtigkeit und die Säure die dadurch einen tropfbarflüssigen Zustand erhält, fließt, so wie sie gebildet wird, in das Gefäß hinab. Eine Unze Phosphor giebt ungefähr drei Unzen von dieser Säure.

Um den Folgen einer etwa sich ereignenden Entzündung zu begegnen, kann man auch jedes einzelne Phosphorstäbchen in oben und unten offene Glasröhren einschließen und den ganzen Apparat mit einer gläsernen Glocke die

oben eine Oeffnung hat, welche mit einem gläsernen Stöpfel verschlossen werden kann, bedecken. Sollte sich zufälliger Weise eine Stange Phosphor anzünden, so darf man nur die Glocke verschließen, worauf das Verbrennen, wegen Mangel an Sauerstoff, sogleich aufhört. Nach völligem Erkalten öffnet man die Glocke wieder.

Die auf dem angegebenen Wege erhaltene phosphorichte Säure ist eine klebrige Flüssigkeit von verschiedenen Graden der Konsistenz, die sich wie Del an die Seiten der gläsernen Gefäße, in welchen sie befindlich ist, anhängt. Sie hat einen sauern Geschmack, und rüthet die blauen Pflanzenfarben.

Mit dem Wasser läßt sie sich in jedem Verhältniß verbinden; sie kann aber nicht wie die Phosphorsäure in einem festen Zustande dargestellt werden.

Wird sie erhitzt, so entweicht zuerst ein Theil des in ihr befindlichen Wassers. Es bilden sich dann auf ihrer Oberfläche große Luftblasen, diese zerplatzen daselbst, und stoßen einen dicken, weißen Dampf aus; ja sie entzünden sich, wenn der Versuch in einem offenen Gefäße angestellt wird. Den angeführten Eigenschaften nach, ist das entweichende Gas phosphorhaltiges Wasserstoffgas. Seine Entwicklung dauert nur einige Zeit und nachdem sie nachgelassen hat, findet man die rückständige Säure in Phosphorsäure verwandelt.

Bleibt die phosphorichte Säure längere Zeit mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas in Berührung, so wird sie in Phosphorsäure verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt jedoch äußerst langsam und nie ganz vollständig. Besser geht sie von Statten, wenn die Säure mit einer beträchtlichen Menge Wasser verdünnt worden war. Wird sie mit Kohle geglüht, so wird sie eben so wie die Phosphorsäure zersetzt, die erhaltenen Produkte sind kohlen-

saures Gas und Phosphor. Auf die übrigen einfachen brennbaren und nicht brennbaren Stoffe äußert sie nur wenig Wirkung.

Die Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf diese Säure nicht; wird aber Siedhize angewendet, so giebt jene an diese einen Theil ihres Sauerstoffs ab und die phosphorichte Säure wird in Phosphorsäure verwandelt. Auch die Salpetersäure bewirkt bei Anwendung der Wärme sehr schnell diese Umänderung. Dieses giebt ein sehr bequemes Verfahren an die Saub Phosphorsäure zu bereiten. Man mischt phosphorichte Säure, welche durch langsames Verbrennen erhalten worden ist, mit dem achten Theile (dem Gewichte nach) Salpetersäure, deren specifisches Gewicht 1,3 ist, und destillirt die Mischung. Die Salpetersäure wird zersetzt und es bleibt reine Phosphorsäure zurück. Dieses Verfahren ist von Fourcroy empfohlen worden. (Syst. des connoiss. chim. Vol. II. p. 86. Auszug von J. Wolff. B. I. S. 179).

Auf die Metalle wirkt die phosphorichte Säure fast eben so wie die Phosphorsäure; vielleicht findet nur der Unterschied statt, daß das während der Oxydation einiger derselben entweichende Gas, Phosphorsäure aufgelöst enthält.

Die phosphorichte Säure zersetzt alle Quecksilbersalze ohne Ausnahme, indem sie ihre Dryde zu metallischem Quecksilber reducirt und die Säure gänzlich abscheidet. Enthalten die Salze das Quecksilber als Dryd, so werden sie vor der gänzlichen Zersetzung zu Salzen gebracht, in denen das Metall im oxydulirten Zustande befindlich ist. Die phosphorichte Säure wird in Phosphorsäure verwandelt.

Sogar das phosphorsaure Quecksilber wird von dieser Säure zersetzt, und das Quecksilber im metallischen Zustande abgeschieden. So groß ist die Verwandtschaft die



dieser Säure zum Sauerstoff, daß sie nicht nur die des Quecksilbers zu demselben, sondern auch die der Säure zu dem Dryd überwindet.

Die Reduktion des Quecksilbers bei diesen Zersetzungen der Quecksilbersalze durch phosphorichte Säure ist vollständig; denn da das Dryd an eine Säure gebunden ist, die es nicht eher verläßt, als nach vollständiger Reduktion, so kann die entstandene Phosphorsäure es nicht auflösen, da sie nur erst vorhanden ist, wenn das Dryd regulinisch geworden. Die vorher mit dem Dryd verbunden gewesene Säuren können das Quecksilber auch nicht wieder auflösen, weil die vorhandene phosphorichte Säure ihre Wirkung aufhebt. Hätte sich zufällig eine phosphorsaure Verbindung gebildet, so würde auch diese sogleich durch die phosphorichte Säure zersetzt werden.

Braamcamp und Siqueira Oliva in den Ann. de Chim. LIV. p. 117 et suiv. übers. im Neuen allgem. Journ. d. Chem. V. 638 ff.

Die phosphorichte Säure verbindet sich mit den Alkalien, Erden und metallischen Dryden und bildet damit Zusammensetzungen welche phosphorichtsaure Salze genannt werden.

Die allgemeinen Eigenschaften der phosphorichtsauren Salze, deren Basis ein Alkali oder eine Erde ist, sind folgende:

Werden sie erhitzt, so stoßen sie eine phosphorische Flamme aus.

Unterwirft man sie bei einer sehr erhöhten Temperatur der Destillation, so entweicht etwas Phosphor und sie werden in phosphorsaure Salze verwandelt.

Bei der Erhitzung mit salpetersaurem oder oxydirt salzsaurem Kali erfolgt eine Detonation und sie werden in phosphorsaure Salze verwandelt.

Die phosphorichtsauren Salze desoxydiren die Quecksilberoxyde, und zersetzen die Quecksilber-Salze, doch ist ihre Wirkung in beiden Fällen schwächer als die der Säure selbst.

Auch die Salpetersäure und oxydirte Salzsäure verwandelt diese Salze in phosphorsaure.

Bei einem heftigen Feuergrade schmelzen sie zu Glas. Um die genauere Kenntniß der phosphorsauren Salze haben sich vorzüglich Fourcroy und Vauquelin (Journ. de l'Ecole polytechnique IV. 655. und Systeme des connoiss. chim. T. III. p. 274 et suiv. Auszug von F. Wolff B. I. S. 519 ff.) verdient gemacht.

#### Phosphorichtsaure Alkalien.

Phosphorichtsaures Ammonium. Man erhält dieses Salz, wenn man phosphorichte Säure unmittelbar, mit reinem oder kohlensaurem Ammonium zusammenmischet; wo dann die Auflösung des Ammoniaks erfolgt. Die Auflösung muß, wenn man das Salz zum Krystallisiren bringen will, sehr gelinde verdunstet werden, damit die Grundlage sich nicht verflüchtigt. Dieses Salz krystallisirt zuweilen in durchsichtigen, sehr langen und sehr feinen Nadeln, deren Gestalt sich schwer bestimmen läßt; zuweilen stellen die Krystalle auch vierseitige Prismen mit vierseitigen pyramidalen Zuspitzungen dar.

Das phosphorichtsaure Ammonium hat einen stechenden, sehr starken Geschmack. Bei einer Temperatur von 60° Fahr. ist es in zwei Theile Wasser auflöslich; von kochendem Wasser wird eine geringere Menge erfordert. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfließt beinahe. Wird es aus einer Retorte destillirt, so wird es zersetzt. Das Ammonium geht theils in tropfbarflüssigen, theils im gasförmigen Zustande über. Das gasförmige Ammonium hat etwas Phosphor aufgelöst; es leuchtet daher, wenn

es mit Sauerstoffgas in Verührung kommt, entzündet sich aber nicht an der Luft. In der Retorte bleibt nach erfolgter gänzlicher Zerlegung das phosphorichtsauren Ammoniums verglas'te Phosphorsäure zurück.

Wird dieses Salz auf der Kohle vor dem Lethrohre erhitzt, so wallt und bläht es sich, wegen des häufig entweichenden Krystallisationswassers, auf, und verbreitet auf seiner ganzen Oberfläche einen phosphorischen Schein. Bald darauf dringen aus dem Salze, welches anfängt sich zu verglasen, mit Geräusch Gasblasen hervor, die sich an der Luft entzünden und einen Kranz von dampfförmiger Phosphorsäure bilden. Auf der Kohle bleibt reine verglas'te Phosphorsäure.

Erhitzt man wenige Gran dieses Salzes in einer kleinen Retorte deren Hals unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke geleitet worden, so entweicht phosphorhaltiges Wasserstoffgas. Als Rückstand findet man reine Phosphorsäure.

Die Kalkerde, Baryterde, Strontianerde, das Kali und Natrum zersetzen dieses Salz. Die Kalkerde zerlegt es nur zum Theil und bildet damit ein dreifaches Salz.

Hundert Theile dieses Salzes enthalten:

Ammonium	51
Phosphorichte Säure	26
Wasser	23

---

100

Phosphorichtsaures Kali. Man bereitet dieses Salz dadurch, daß man unmittelbar Kali mit der Säure verbindet. Wird die Auflösung gelinde verdunstet, so krystallisirt das Salz in vierseitigen rechtwinklichen Prismen, welche mit zwei Flächen zugespitzt sind.

Es hat einen stechenden, salzigen Geschmack, wird an der Luft nicht verändert und löst sich in drei Theilen

kaltem und in einer geringeren Menge heißen Wassers auf. Aus der mit heißem Wasser gemachten Auflösung krystallisirt das Salz beim Erkalten.

Wird es erhitzt, so verkniffert es. Vor dem Lthrobre bläht es sich auf und schmilzt, ohne ein so starkes phosphorisches Licht wie die andern phosphorichtsauren Salze zu verbreiten, zu einem durchsichtigen Glasstückchen, welches beim Erkalten seine Durchsichtigkeit verliert. Der Rückstand des erhitzten Salzes enthält stets einen Ueberschuß von Kali, welches den ausgehauchten Phosphor zu sättigen scheint.

Die Kalkerde, Baryterde, Strontianerde und Talkerde zersetzen das phosphorichtsaure Kali.

Hundert Theile desselben enthalten:

Kali	49,5
Phosphorichte Säure	39,5
Wasser	11,0

---

100,0

Phosphorichtsaures Natrum. Auch dieses Salz wird durch unmittelbare Verbindung der Säure mit dem Natrum erhalten. Wird die Auflösung verdunstet, so krystallisirt es zuweilen in vierseitigen Prismen mit unregelmäßigen Seitenflächen, zuweilen in Blättern die langgezogene Rhomben, oder Quadrate sind; bisweilen sind die Krystalle federähnlich.

Es hat einen angenehmen kühlenden Geschmack. In der Luft beschlägt es. Von kaltem Wasser erfordert es zwei Theile zu seiner Auflösung, von heißem nicht viel weniger. Vor dem Lthrobre schmilzt es schnell, wallt auf, verbreitet einen schönen phosphorischen Schein und geht in ein durchsichtiges Glas über, welches sich auf der Unterlage verbreitet, und beim Erkalten undurchsichtig wird.

Es wird ausnehmend leicht von der Kalkerde, Baryterde und Talkerde zersezt. Es zerlegt nach Fourcroy die Verbindungen, welche die Kalkerde, Baryterde, Strontianerde und Talkerde mit der Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure eingehen.

Hundert Theile dieses Salzes enthalten:

Natrum	33,67
Phosphorichte Säure	16,33
Wasser	60,00
	<hr/>
	100,00

#### Phosphorsaure Erden.

Phosphorichtsaure Alaunerde. Dieses Salz wird durch unmittelbare Verbindung der phosphorichten Säure mit der Alaunerde bereitet. Es krystallisirt nicht, sondern ähnelt, wenn die Auflösung gehdrig verdunstet wird, einem klebrigen, an der Luft noch nicht erhärteten Gummi. Der Geschmack dieser Verbindung ist ausgezeichnet zusammenziehend. Im Wasser löst sie sich mit der größten Leichtigkeit auf. Im Feuer bläht sie sich auf, jedoch weniger als der Alaun; sie dampft Phosphor, oder doch einen phosphorischen Lichtschein aus; man kann sie nicht leicht zu Glas schmelzen.

Alle alkalische und erdigte Grundlagen zersezzen dieses Salz und scheiden die Alaunerde aus. Noch ist das Verhältniß der Bestandtheile dieses Salzes unbekannt.

Phosphorichtsaure Baryterde. Man erhält dieses Salz, wenn man phosphorichte Säure in Barytwasser schüttet, oder letzteres mit einer Auflösung des phosphorichtsauren Natrums vermischt. Die phosphorichtsaure Baryterde scheidet sich in Gestalt eines weißen Pulvers aus. Sie ist ohne Geschmack, und wird nur in geringer Menge vom Wasser aufgelöst; es sey denn, daß

ein Ueberschuß von Säure vorhanden sey. In der Luft bleibt sie unverändert.

Vor dem Lethrohre schmilzt dieses Salz zu einem Kugeln, welches mit einem so hellen Lichtscheine umgeben ist, daß das Auge es kaum zu ertragen vermag. Das dadurch gebildete Glas wird beim Erkalten weiß und undurchsichtig. Eine große Anzahl Säuren zersetzt dieses Salz. Von den salzfähigen Grundlagen vermag nur die Kalkerde ihm die Säure zu entziehen. Die brennbaren Körper verändern es nicht.

Hundert Theile der phosphorichtsauren Baryterde bestehen, aus:

Baryterde	51,33
Phosphorichter Säure	41,67
Wasser	7,00
	<hr/>
	100,00

Die phosphorichtsaure Baryterde mit einem Ueberschuß von Säure kann als eine Varietät dieses Salzes angesehen werden. Sie ist auflöslicher als die neutrale Verbindung der phosphorichten Säure mit der Baryterde und krystallisirt in freien Nadeln. Die übrigen alkalischen und erdigten Grundlagen entziehen ihm den Ueberschuß von Säure und verwandeln es in neutrale phosphorichtsaure Baryterde.

Phosphorichtsaure Kalkerde. Man bereitet dieses Salz dadurch, daß man unmittelbar Kalkerde in phosphorichter Säure auflöst. So wie bei der Auflösung die Sättigungspunkt eintritt, fällt die neutrale phosphorichtsaure Kalkerde als ein weißes Pulver zu Boden, löst sich jedoch, wenn ein Ueberschuß von Säure zugesetzt wird, wieder auf.

Die neutrale phosphorichtsaure Kalkerde ist ohne Geschmack und im Wasser unauslöslich. Wird sie erhitzt, so phosphorescirt sie; es entweicht Phosphor, und sie wird in phosphorsaure Kalkerde verwandelt. Das Kügelchen, welches vor dem Lethrohre erhalten wird, ist durchsichtig.

Keine der salzfähigen Grundlagen zerlegt diese Verbindung. Sie wird von den Säuren, ohne zersetzt zu werden, aufgelöst.

Die Bestandtheile der phosphorichtsauren Kalkerde sind:

Kalkerde	51
Phosphorichte Säure	34
Wasser	15
	<hr/>
	100

Die saure phosphorichtsaure Kalkerde krystallisirt in kleinen Prismen oder Nadeln von unbestimmter Gestalt. Die Krystalle sind säuerlich und hart. Im Wasser ist diese Verbindung etwas auflöslicher als die vorhergehende; auch fließt sie vor dem Lethrohre leichter zum Kügelchen als diese. Die Erden und Alkalien entziehen ihr leicht den Ueberschuß von Säuren.

Phosphorichtsaure Talkerde. Ungeachtet man die Talkerde unmittelbar in der phosphorichten Säure auflösen kann, so zieht man es doch vor, dieses Salz durch doppelte Wahlverwandschaft zu bereiten, indem man Auflösungen des phosphorichtsauren Kali oder Natrons mit einer Auflösung der schwefelsauren Talkerde vermischt. Die phosphorichtsaure Talkerde scheidet sich in weichen, fadenartig glänzenden Flocken aus.

Dieses Salz hat keinen merklichen Geschmack. Bei einer Temperatur von 60° Fahr. sind 400 Theile Wasser erforderlich, um einen Theil dieses Salzes aufzulösen; kochendes Wasser nimmt kaum mehr davon in sich. Wird die Auflös-

sung dieses Salzes bei gelinder Wärme verbunstet, so bildet sich auf ihr anfänglich ein durchsichtiges Häutchen, dann scheiden sich Flocken aus, welche sich an die Seitenwände des Gefäßes anhängen; zuletzt finden sich durchsichtige Krystalle ein, welche, so weit man ihre Gestalt hat bestimmen können (denn sie sind ausnehmend klein) Tetraëder zu seyn scheinen.

An der Luft beschlägt dieses Salz; die kleinen durchsichtigen Krystalle desselben, werden mit einem weißen Staube belegt. Wird es erhitzt, so bläht es sich auf, phosphorescirt, und schmilzt zu Glas, welches beim Erkalten undurchsichtig wird.

Hundert Theile dieses Salzes enthalten:

Kalkerde	20
Phosphorichte Säure	44
Wasser	36

---

100

Die Kalkerde und Baryterde zersetzen dieses Salz. Die kauftischen feuerbeständigen Alkalien verändern es nicht. Findet bei anhaltendem Kochen mit denselben eine Trübung statt, so rührt diese von der Absorption der atmosphärischen Kohlenensäure her.

Bei der Behandlung des phosphorichtsauren Ammoniums mit Kalkerde, wird jenes Salz zum Theil zerlegt, und ein dreifaches, aus phosphorichter Säure, Kalkerde und Ammonium bestehendes Salz gebildet. Man erhält diese dreifache Verbindung auch dann, wenn eine Auflösung des phosphorichtsauren Ammoniums mit der, der phosphorichtsauren Kalkerde vermischt wird. Sind die Auflösungen concentrirt, so fällt dieses Salz sehr schnell zu Boden. Es ist wenig ausfälllich, krystallisirbar, und zeigt zum Theil die Eigenschaften des einen, zum



Theil die des andern Salzes, aus welchen es besteht. Nur allein die stärkeren Säuren und von den Grundlagen die Kalkerde, Baryterde und Strontianerde, zerlegen dieses Salz.

Pimelit, Chrysopraserde. Pimelithes. *Pimelite*. Diesen Namen führt die feinglimmrige, fette Erde, welche den Chrysopras von Kosemütz gewöhnlich begleitet. Da sich dieselbe sowohl in Hinsicht ihrer äußern Kennzeichen, als auch ihrer Bestandtheile von andern Fossilien unterscheidet, so hat Karsten ihr als einer eignen Gattung eine Stelle im Mineral-System angewiesen.

Die Farbe dieses Fossils ist theils apfelgrün, theils steht sie zwischen dem Zeisiggrünen und Apfelgrünen inne. Man findet es herb und aderig (im Serpentinsteine); inwendig ist es wenig schimmernd, von Fettglanz. Der Bruch geht aus dem Groberdigen in das Feinerdige über. Es springt unbestimmteckig, ganz stumpfkantig; ist undurchsichtig, sehr weich, geht in's Zerreibliche über; hängt ein wenig an der Zunge, fühlt sich fett an und ist nicht sonderlich schwer.

Klaproth fand in 100 Theilen dieses Fossils:

Kieselerde	—	—	35,00
Alaunerde	—	—	5,00
Kalkerde	—	—	1,25
Kalkerde	—	—	0,40
Nickeloryd	—	—	15,62
Eisenoxyd	—	—	4,58
Wasser und flüchtige Stoffe			37,91
			<hr/>
			98,76

Den Namen Pimelit gab Karsten diesem Fossil

wegen seiner Fettigkeit (von *πικρὸς* fettig), welche dieselbe vorzüglich auszeichnet. Man sehe Karsten's mineralogische Tabellen. Berlin 1800. S. 73 und Klaproth's Beitr. B. II. S. 134.

Pinit, Mikarell von Kirwan. Pinites? Pinite. Dieses Fossil hat seinen Namen vom Pini Stolten in Sachsen erhalten, wo es bis vor Kurzem allein im Granite gefunden worden ist. Seine Farbe ist röthlichbraun oder schwarz. Es ist stets in Rhomboëdern oder sechsseitigen Prismen krystallisirt. Die Krystalle sind zuweilen vollständig, zuweilen sind die abwechselnden, zuweilen alle Seitenkanten abgestumpft. Die Oberfläche ist glatt, bei einigen Exemplaren glänzend; im Innern ist es matt. Der Bruch ist uneben, in's Muschlige übergehend. Es ist hart und wird nur schwer vom Messer angegriffen. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,980. Bei einer Temperatur von 153° nach Wedgwood's Pyrometer schmilzt es zu einem schwarzen, undurchsichtigen Glase, dessen Oberfläche röthlich ist.

Klaproth fand in 100 Theilen dieses Fossils:

Allaunerde	63,00
Kieselerde	29,50
Eisen	6,75
	<hr/>
	99,25

(Bergmännisches Journ. 1790 B. II. S. 229)

In Frankreich hat Herr Coeq, Pinitkrystalle in einem grauen, mit Höhlungen versehenen Feldspathporphyr angetroffen, welcher einen Theil der Kette von Urgebirgen ausmacht, auf welcher die Vulkane des Departements Puy de Dome aufliegen. Auch zwölf Lieues nördlich von Clermont fand sich dieses Fossil.

Die Krystalle sind regelmäßige, sechsseitige Prismen, deren Seitenkanten sämtlich abgestumpft sind, so daß sie zwölffseitig werden. Zuweilen findet man auf jeder Ecke der Grundfläche, eine kleine Fläche. Die Farbe dieser Krystalle ist grünlich- und schwärzlichbraun; ihre Oberfläche ist glatt und wenig glänzend, und enthält einzelne Glimmerblättchen.

Der Bruch dieses Fossils ist uneben, von feinen Korn in's Splittrige übergehend. Es ist undurchsichtig, in dünnen Bruchstücken durchscheinend. Mit dem Messer läßt es sich schaben und giebt ein hellgraues Pulver. Es ist weich, hängt nicht an der Zunge und fühlt sich etwas fett an.

Die Analyse, welche Drappier von diesem Fossil veranstaltet hat, gab folgendes Resultat:

Kieselerde	46,00
Allaunerde	42,00
Eisenoxyd	2,50
Verlust beim Glühen	7,00
	<hr/>
	97,50
Verlust	2,50
	<hr/>
	100,00

Journ. des Mines. Vol. XVII. p. 307 et suiv. übers. im Journ. für Chem. und Phys. B. III. S. 488 ff.

Plasma, Smaragd, Prasfer. Plasma. *Prime-Émeraude*. Dieses Fossil hat meistens eine lichtlauchgrüne Farbe, häufig mit weißen, oder gelblichen kleinen Flecken. Es wird verb, in eckigen Bruchstücken und in runden Geschieben, oft mit Talk überzogen, gefunden. Es ist glänzend, von Fettglanz, der Bruch ist muschlicht. Es ist durchscheinend, zuweilen halbdurchsichtig; hart. Der Fundort ist jetzt unbekannt; wahrscheinlich ist es Ne-

gypten. Karsten fand den grünen Chalcedon vom Olymp häufig mit Plasma gemengt und jenes Fossil in dieses übergehend. (Klaproth's Beitr. IV. 326.) Auch in Italien soll Plasma gefunden werden; ob dieses, so wie das in Mähren gefundene und für Plasma ausgegebene grüne Fossil, wirkliches Plasma sey, muß durch genauere Untersuchungen entschieden werden.

Platin, Platinum, weißes Gold. Platinum. Platine. Die Farbe des reinen Platins ist silberweiß; es ist jedoch nicht ganz so glänzend wie Silber. Es hat weder Geruch noch Geschmack.

Es wird von dem Messer nicht angegriffen und steht in Rücksicht der Härte zwischen dem Kupfer und Eisen. Es ist härter als jenes, weniger hart als dieses. Unter den bekannten Naturkörpern ist das Platin das schwerste. Nach Siccingen ist sein spezifisches Gewicht 21,061; Borda giebt das des stark gehämmerten nur gleich 20,980 an; Klaproth fand das spezifische Gewicht eines von Chabaneau in Madrid gereinigten und ausgeschmiedeten Platinstückes gleich 21,740; Kirwan in seiner Mineralogie giebt dasselbe sogar gleich 23,000 an.

Es ist in einem hohen Grade behnsam und streckbar. Es läßt sich zu sehr dünnen Blättchen schlagen und zu Dräthen ziehen, welche nicht mehr als  $\frac{1}{1920}$  Zoll im Durchmesser haben. Wenn es auch in diesen Eigenschaften dem Golde nachsteht, so übertrifft es darin doch die übrigen Metalle.

An Zähigkeit oder absoluter Festigkeit übertrifft das gereinigte Platin noch das Gold. In Siccingens Versuchen trug ein Platindrath von 0,3 Linien Dicke und 2 Fuß Länge ein Gewicht von 28 Pfund, 7 Unzen, 3 Quentchen, 65 $\frac{1}{2}$  Gran.

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen,

und es hat bis jetzt den meisten Chemikern nicht geglückt, es in dem Feuer unserer Oefen, an und für sich in Fluß zu bringen. Chenevix hat jedoch, seiner Angabe zufolge, durch folgendes Verfahren das Schmelzen dieses Metalles bewirkt.

Er füllte einen hessischen Schmelztiegel mit fest eingedrücktem Lampenschwarz an; höhle dieses bis auf ein Drittheil vom Boden des Tiegels, in Gestalt des letzteren aus, und zwar so, daß die Ausfütterung an den Seitenwänden des Tiegels so dünn als möglich wurde, um den Durchgang der Wärme nicht zu verhindern. In die Mitte des Bodensutters wurde mit einem zylindrischen Stabe ein Loch eingetrieben, dessen Dimensionen sich nach der Menge des zu schmelzenden Metalles richteten. Hierauf wurde der Schmelztiegel ungefähr bis auf die Hälfte mit Borax angefüllt, und auf diesen das Metall gelegt. Dieses wurde ganz mit Borax bedeckt, ein neuer Antheil Lampenschwarz darüber festgedrückt und der Tiegel mit einem irdenen Deckel verschlossen, und einem starkziehenden Essenfeuer ausgesetzt (Neues allgem. Journ. der Chim B. VI. S. 700).

Im Brennpunkte des großen Troubainischen und Parkerschen Brennglases floß jedoch das Platin, ohne wie das Gold zu verdampfen. Macquer und Baumé schmolzen kleine Parthien desselben vor dem Löthrohre, und Lavoisier, indem er sie auf Kohlen einem Strom von Sauerstoffgas aussetzte.

Ist hingegen das Platin mit andern Metallen verbunden, so kommt es leichter in Fluß; dann befindet es sich aber nicht im Zustande der Reinheit. Wird das Platin weißglühend gemacht, so kann man die Stücke desselben, eben so wie die des Eisens zusammenschweißen.

Wasser und Luft verändern dieses Metall nicht, auch wenn man es, beim Zutritte der Luft anhaltend glühet,

wird sein Glanz nicht verändert; es gehrt demnach zu den sogenannten edlen Metallen.

Das rohe Platin läßt sich zwar, wenn es einem heftigen Feuergrade ausgesetzt wird, zum Theil oxydiren, allein in diesem Zustande ist es nicht rein, sondern mit vielen fremdartigen Körpern vermischt. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß wenn man es einem hinreichend starken Feuergrade aussetzen könnte, es sich so wie die übrigen Metalle entzündet und oxydiren würde. Dieses bestätigen auch die Versuche von Van Marum. Dieser setzte einen Platindrath der Einwirkung der großen Elektrifikationsmaschine aus; er entzündete sich, brannte mit weißer Flamme und wurde als Staub verstreuet, welcher Platinoxyd zu seyn schien. Uehnliche Erscheinungen kann man mit einer großplattigen galvanischen Batterie bewirken.

Nach Proust erhält man ein reines Platinoxyd, wenn man das dreifache aus Salzsäure, Platinoxyd und Kali bestehende Salz (siehe dabon weiter unten) durch Kali zerlegt. In dem Maße, wie das Platinoxyd die Salzsäure verläßt, löst es sich in dem Kali auf. Man muß es nachher durch Schwefelsäure fällen und es auswaschen. Dieses Oxyd möchte jedoch nicht ganz frei von Tribium seyn, wenn nicht jenes dreifache Salz vorher sorgfältig gereinigt worden war.

Bereitet man sich das Platinoxyd dadurch, daß man das Platin in salpetriger Salzsäure auflöst, und die Auflösung dann durch Kalkwasser fällt, so wird man, wosfern nicht ganz reines Platin genommen wurde, noch weniger von der Reinheit des erhaltenen Platinoxyds überzeugt seyn können.

Die Menge des Sauerstoffs wird in diesem Oxyd sehr verschieden angegeben. Nach Fourcroy beträgt die Menge des Sauerstoffs in demselben nicht über 7 Pro-

zent (Syst. des connoiss. chim. VI. p. 428. Auszug von F. Wolff B. II. S. 651.

Chenevix (Philos. Transact. 1805) giebt dieselbe gleich 13 Prozent an. Nach Richter (über die neueren Gegenst. der Chem. St. X. S. 111) enthalten 100 Theile Platinoxyd: 80,9 Metall, 19,1 Sauerstoff.

Nach Chenevix ist das Platin zweier Grade der Oxydation fähig. Er bemerkte bei der Reduktion des gelben Oxyds, daß dieses eine grüne Farbe annahm. In diesem Zustande hält Chenevix das Platin für oxydulirt und schätzt die Menge des in demselben enthaltenen Sauerstoffs nicht über sieben Prozent.

Wird das Platinoxyd einer heftigen Hitze ausgesetzt, so entweicht Sauerstoffgas und das Platin wird reducirt. Weder Kohle noch Wasserstoff lassen sich mit dem Platin verbinden. Mit dem Schwefel hat es die Natur, nach Proust, im rohen Platin verbunden; es bleibt jedoch zweifelhaft, ob der Schwefel nicht vielmehr mit den andern, dem rohen Platin beigemischten Metallen, als mit dem Platin verbunden war. Versucht man künstlich das Platin mit dem Schwefel durch Schmelzen zu verbinden, so findet man, daß dasselbe, so wie das Gold, der Wirkung des Schwefels beim Schmelzen widersteht.

Mit dem Phosphor kann man das Platin ohne Schwierigkeit zusammenschmelzen. Wird eine Unze Platin mit einer Unze Phosphorglas und einer Drachme Kohlenpulver einem Feuergrade ausgesetzt, welcher 32 Grad nach Wedgwood's Pyrometer beträgt, so erhält man phosphorhaltiges Platin, welches mehr als eine Unze wiegt. Ein Theil davon war in den Versuchen von Pelletier zu einem Korn geschmolzen; ein anderer war in Würfeln krystallirt; die Oberfläche war mit einem schwärzlichen Glase bedeckt. Auch wenn Phosphor auf

rothglühendes Platin geworfen wird, kommt das Platin augenblicklich in Fluß und es wird phosphorhaltiges Platin gebildet.

Das phosphorhaltige Platin hat eine silberweiße Farbe, ist sehr spröde und so hart, daß es mit dem Stahle Funken giebt. Es ist ziemlich schmelzbar und fließt leichter als Silber. Bei diesem Schmelzen trennt sich der Phosphor, verbrennt an der Oberfläche, und läßt ein schwärzliches oder grünes Glas zurück, welches, wenn rohes Platin genommen wurde, eisenhaltig ist. So wie der Phosphor nach und nach verbrennt, nimmt die Schmelzbarkeit des Platins ab.

Willetier bediente sich der Eigenschaft des Platins, durch Beimischung von Phosphor leichtflüssiger zu werden, um das rohe Platin nicht nur leicht zu einer Masse zusammenzuschmelzen, sondern es auch streckbar zu machen und vom Eisen zu befreien. Zu dem Ende ließ er das phosphorhaltige Platin in Kupellen oder auf Treibscherven schmelzen, wobei der Phosphor theils verbrennt, theils mit dem Eisenoxyd zu einem leichtflüssigen Glase übergeht, das sich in die Kupelle einzieht, bis endlich das ungeschmelzbare Platin übrig bleibt, welches jetzt porös ist, und noch etwas Phosphorglas enthält, das aber dadurch völlig davon getrennt werden kann, daß man es weißglühend auf dem Ambos schmiedet.

Mit dem meisten Metallen läßt sich das Platin verbinden, und im Vorhergehenden ist mehrerer dieser Metallgemische Erwähnung geschehen.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit dem Platin haben die Chemisten besonders beschäftigt. Ein Theil derselben sah die Bildung eines Platinamalgams als höchst schwierig an, andere verzweifelten an dem vollständigen Gelingen gänzlich. Die Amalgamation des Platins mit Queck-



Quecksilber erfolgt übrigens sehr leicht, wenn man reines Platin anwendet, und die Einwirkung beider Metalle durch Reiben und Wärme unterstützt. Da jedoch durch die neueren Versuche von *Chenevix* über die Verbindungen des Platin und Quecksilbers, die Aufmerksamkeit der Chemisten auf's Neue auf diesen Gegenstand gelenkt worden ist, so soll hier etwas umständlicher davon geredet werden.

Lewis, welcher mehrere Stunden Platin und Quecksilber in der Kälte zusammenrieb, erhielt kein Platinamalgam; selbst nach Verlauf von mehreren Wochen kam er damit nicht zu Stande.

Morveau bewirkte die Amalgamation des Quecksilbers mit Platin mittelst der Wärme. Er befestigte einen kleinen Zylinder aus Platin auf dem Boden eines schmalen gläsernen Gefäßes und überdeckte ihn mit Quecksilber. Das Gefäß wurde hierauf in ein Sandbad gestellt, und das Quecksilber ununterbrochen im Kochen erhalten. Es erfolgte nach und nach eine Verbindung des Quecksilbers mit dem Platin, das Gewicht des Zylinders nahm um das Doppelte zu, und er wurde brüchig. Wurde das Platin stark erhitzt, so verdunstete das Quecksilber und das Platin blieb, zum Theil oxydirt, zurück (*Ann. de Chim.* XXV. p. 12).

Bei diesem Versuche schwamm das Platin ungeachtet seines größern specifischen Gewichtes auf der Oberfläche des Quecksilbers. Dieses ist wahrscheinlich eine Folge der starken Cohäsion, welche unter den Theilchen des Quecksilbers statt findet. Legt man ein großes Stück Platin auf die Oberfläche des Quecksilbers, so sinkt es wegen seines größern specifischen Gewichtes zu Boden; allein ein kleines Stück Platin z. B. ein Platindrath schwimmt auf der Oberfläche des Quecksilbers, indem es nicht vermagend ist, die Cohäsion desselben zu überwinden. Drückt man es hingen-

gen auf den Boden des Gefäßes, so verbleibt es, vermöge seines größeren specifischen Gewichtes, daselbst. Wird das Gefäß erwärmt, so kommt der Drath wieder auf die Oberfläche, indem er von dem heißen Quecksilber, mit dem das Platin anfang sich zu verbinden, in die Höhe gehoben wird. Thomson's System of Chemistry Vol. I. p. 133. Uebers. von J. Wolff B. I. S. 155).

Sidlingen fand, daß wenn das Platin vorher mit Salpetersäure digerirt, und dann mit Quecksilber und aufgelöstem Salmiak in der Wärme behandelt wurde, sich auf der Oberfläche eine Menge schwarzen Staubes sammelte, der vom Magnete gezogen wurde; nach dessen Absorption, in der Digestion, das Platin endlich eine unvollkommen zusammenhängendes Amalgam gab.

Rose und Gehlen bemerkten bei ihren Versuchen, welche sie anstellten, um die von Chenevix behauptete künstliche Zusammensetzung des Palladiums aus Platin und Quecksilber zu prüfen, daß die Amalgamation des Platins mit Quecksilber keine Schwierigkeit hatte. Sie amalgamirten hundert Gran gereinigtes Platin durch fleißiges Reiben und unter Mitwirkung der Wärme mit 1500 Gran Quecksilber, die nach und nach zugesetzt wurden. Die Menge des sich mit dem Platin amalgamirenden Quecksilbers schien keine bestimmte Gränze zu haben. Das Amalgam hatte die Konsistenz einer festen Salbe und den schönsten Silberglanz. Nach einiger Zeit hatte dieses Amalgam an Consistenz und Härte zugenommen. (Neues allgem. Journ. der Chem. B. I. S. 540.)

Auch das nach dem Glühen des dreifachen aus Salzsäure, Platinoryd und Ammonium bestehenden Salzes zurückbleibende schwammige Platin amalgamirt sich sowohl in der Wärme, als in der Kälte sehr leicht mit dem Quecksilber.

Moussin Puschkin giebt zur Bereitung des Platinamalgams folgende Vorschrift: Man löst das rohe Platin in salpetriger Salzsäure auf; übergießt die bis zum Krytallisiren eingedickte Flüssigkeit mit heißem Wasser; fällt das Platin durch Salmiak, und reducirt den ausgewaschenen Niederschlag vor dem Gebläse im stärksten Feuer.

Das lockere Metallform wird mit heißem Wasser wohl ausgewaschen, einige Minuten mit verdünnter Salzsäure gesotten und dann wieder geglähet.

Nach dieser vorläufigen Reinigung reibt man das Platin mit drei Theilen Quecksilber in einem steinernen oder gläsernen Mörser zusammen. Man nimmt anfänglich kleine Antheile, weil die Metalle sich beim Anfange nur schwer amalgamiren; sobald aber erst ein Amalgam entstanden ist, braucht man nur abwechselnd ein wenig Platin und ein wenig Quecksilber zuzusetzen, welche sich beinahe augenblicklich unter dem Piskill vereinigen. Man kann auf dem angegebenen Wege in wenigen Stunden mehrere Pfund Platin amalgamiren. Moussin Puschkin benutzte diese Verbindung um das Platin zu schmieden.

Er brachte zu dem Ende das Platinamalgam in hölzernerne Formen, welche durch wohl passende hölzerne Stöpsel verschlossen wurden, und drückte das Amalgam durch einen künstlich angebrachten Druck so sehr wie möglich zusammen. Das überflüssige Quecksilber läuft an den Ranten der Form ab, wo zu dem Ende äußerst feine Einschnitte angebracht sind.

Nachdem das Amalgam einige Zeit diesem Drucke ausgesetzt gewesen war, wurden die Stöpsel herausgenommen und die hölzerne Form sammt dem Amalgam in einen Ziegel gebracht, welcher vor dem Gebläse bis zum

Weißgläßen erhitzt wurde. Das Holz verkohlte sich, das Quecksilber entwich, und das Platin blieb in der Gestalt, die es durch den Druck erhalten hatte zurück und hatte ganz das Ansehen eines festen Metalles. Es wurde hierauf wieder in einem Ziegel stark und anhaltend gegläht und während des Glühens von Zeit zu Zeit Del darauf gegossen, wodurch es mehrere Geschmeidigkeit erhielt. Hierauf wurden die Stäbe von einem geschickten Schmitt mit derselben Vorsicht wie beim Silber erst behutsam zusammengebrückt, dann wann sie die gehörige Festigkeit erhalten hatten, ausgezogen. (Neues allgem. Journ. der Chem. B. III. S. 453 ff.).

Chenevix hat sich vorzüglich mit den Wirkungen des Quecksilbers auf das Platin beschäftigt. In dem Artikel Palladium wurde schon das dahin Gehörende angeführt. In einer späteren Abhandlung hat er mehrere Versuche angeführt, durch welche er zu zeigen sucht, daß das Quecksilber die Eigenschaften des Platins bedeutend modificire. Es soll ihm die Eigenschaften ertheilen, durch grünes schwefelsaures Eisen im metallischen Zustande gefällt zu werden. Das Platin soll ferner eine beträchtliche Menge Quecksilber vor der Einwirkung der Salpetersäure schützen, und das Quecksilber die Wirkung der salpetrigen Salzsäure auf das Platin verstärken können. Das Quecksilber soll sich ferner mit dem Platin so verbinden können, daß ein Feuergrad, bei welchem die Mischung schmilzt, jenes nicht zu verflüchtigen vermögend sey, indem sie nach dem Schmelzen noch diejenige Eigenschaft besitzt, welche als ein wesentlich charakteristisches Merkmal von der Gegenwart des Quecksilbers in einer Auflösung des Platins anzusehen ist. Die Wirkung des Quecksilbers auf das Platin sey ferner nicht auf den metallischen Zustand beschränkt, sondern diese Metalle können sich, nach ihm, mit einer Säure, die mit dem Platin allein eine sehr auflösbliche Zusammensetzung bildet, verbinden und ein unauflös-

Isäliches dreifaches Salz darstellen. Endlich könne das Platin eine gewisse Menge Quecksilber aufgelöst zurückhalten und seine Fällung durch eine Substanz, welche, wenn kein Platin zugegen ist, in dieser Hinsicht sehr kräftig wirkt, verhindern (Neues allgemeines Journ. d. Chem. B. VI. S. 697 ff.).

Da die hier angeführten Erscheinungen von dem, was andere Chemisten beobachtet haben, so sehr abweichen, so müssen noch nicht aufgeklärte Veranlassungen zum Irrthum, diese Behauptungen von *Chenevix* veranlaßt haben.

Eine bedeutende Menge Platin läßt sich mit Silber äußerst schwer zusammenschmelzen. Gleiche Theile erfordern schon einen sehr hohen Feuergrad, und geben ein Metallgemisch, welches härter, dunkler und spröder als Silber ist. Es läßt sich nicht leicht fließen, ohne bald Risse zu bekommen. Sein Korn ist gröber als das des Silbers. Sieben Theile Silber mit einem Theile Platin schmelzen leicht; das Gemisch ist zwar noch ziemlich Streckbar, jedoch gröber und weit weniger weiß, als Silber. Die Vereinigung des Silbers und Platins ist ferner nur sehr unvollkommen, und *Lewis* bemerkte bei dem ruhigen Erkalten des geschmolzenen Gemisches, daß sich ein Theil des Platins daraus zu Boden senkte. Auch wenn die Mischung einige Zeit im Fluß erhalten wird, findet man, daß das Platin, seines größeren specifischen Gewichtes wegen, zum Theil die untere Stelle des Schmelztiegels einnimmt. Diese Erscheinungen zeigen an, daß eine nur entfernte Verwandtschaft zwischen beiden Metallen statt findet. Nach *Bergmann* giebt schon der dreißigste Theil Platin dem Silber eine dunklere Farbe

*Baumequin* bemerkte, daß wenn dem Silber 5 Prozent Platin zugefetzt worden waren, die Probe gehdrig trieb; die Regenbogenfarben zeigten sich, ohne jedoch so lebhaft

zu seyn, wie bei der gewöhnlichen Silberprobe; waren hingegen mehr als 10 Prozent Platin zugesetzt worden, so blickte die Probe nicht. Ueberhaupt ist diese Erscheinung nie ganz vollständig, so bald dem Silber nur der kleinste Antheil Platin beigemischt ist. Die Oberfläche jedes Kornes ist stets mehr oder weniger krystallförmig, die Ränder sind abgerundeter, die Farbe ist mehr mattweiß und zieht sich etwas in's Gelbe. Diese Erscheinungen sind um so auffallender, je größer die Menge des Platins ist. Es giebt jedoch eine Gränze, wo die Probe nicht mehr gehörig treibt; es sey denn, daß man einen sehr verstärkten Feuergrad anwende. Dieses ereignet sich, wenn das Platin ein Viertel der Mischung beträgt. Unter diesen Umständen wird das Korn, ehe noch alles Blei verschwunden ist, ganz flach wie ein Stück Geld, die Oberfläche ist höckerig, durch die Lupe entdeckt man auf ihm eine Menge von Auswüchsen, welche als eine wirkliche Krystallisation zu betrachten sind; auch hat die Probe eine graue, matte Farbe. Soll eine Probe des platinhaltigen Silbers gehörig treiben, so muß das Silber wenigstens  $\frac{1}{4}$  der Mischung ausmachen: sonst bleibt immer ein Antheil Blei zurück; es sey denn, daß man einen weit stärkeren Feuergrad, als sonst bei Silberproben gewöhnlich ist, angewendet habe.

Wird das platinhaltige Silberkorn in Scheidewasser aufgelöst, so nimmt die Auflösung jedes Mal eine braune Farbe an, die Menge des Platins sey so unbedeutend als sie wolle; auch setzt die Auflösung ein schwarzes Pulver ab, welches von sehr fein zertheiltem Platin herrührt.

Die Trennung beider Metalle auf nassem Wege, kann man, außer der angeführten Abscheidung des Platins durch Salpetersäure, bewirken, wenn man das Metallgemisch mit der erforderlichen Menge salpetriger Salzsäure digerirt, wo denn das Silber, als salzsaures Silber abge-

schieden wird. Auch durch Amalgamation mit Quecksilber, läßt sich das Silber vom Platin zum Theil trennen.

Legt man in eine Auflösung des Platins in salpetriger Salzsäure Silberbleche, so wird das Platin als ein braunes Pulver niedergeschlagen; das sich mit dem entstehenden salzsauren Silber vermischt. Dieser Niederschlag ist metallisches Platin, und nicht unwahrscheinlich wird das Platin aus allen sauren Auflösungen durch's Silber gefällt. In salpetriger Salzsäure aufgelöstes Platin und in Salpetersäure oder Schwefelsäure aufgelöstes Silber, geben, wenn man sie zusammen mischt, einen gelben Niederschlag, welcher aus salzsaurem Silber und Platinoxyd besteht.

Auch mit dem Wismuth läßt sich das Platin durch Zusammenschmelzen verbinden; das Metallgemisch ist um so leichtflüssiger, je größer die Menge des Wismuths ist. Die Verbindung dieser beiden Metalle ist äußerst spröde, und läuft an der Luft purpurfarben, violett und zuletzt schwärzlich an. Beim Schmelzen trennen sich beide Metalle in der Ruhe größtentheils von einander. Wird dieses Metallgemisch beim Zutritte der Luft einem heftigen Feuer ausgesetzt, so wird das Wismuth unter Sprudeln verschlackt. Es hält jedoch schwer alles Wismuth abzuscheiden, weil das Gemisch um so strengflüssiger wird, je mehr die Menge des Wismuthes abnimmt.

Marggraf goß eine Auflösung des Platins in salpetriger Salzsäure, mit einer Auflösung des Wismuths in Salpetersäure zusammen, und es erfolgte kein Niederschlag. Metallisches Wismuth scheidet jedoch das Platin aus seiner Auflösung ab.

Das Platin verbindet sich durch Zusammenschmelzen mit dem Zink äußerst leicht; es entstehet dadurch ein sehr hartes, äußerst schmelzbares Metallgemisch von bläu-

lichtweißer, aber nicht so heller Farbe, als beim reinen Zink. Im Feuer verbrennt der größte Theil des Zinks; ein Theil bleibt jedoch zurück, weil das Gemisch um so strengflüssiger wird, je kleiner die Menge des Zinks ist; zuletzt wird dieses vom Platin ganz umhüllt.

Aus der Auflösung des Platins in salpetriger Salzsäure schlägt das Zink das Platin schwärzlich nieder. Nach Bergmann fallen 416 Theile Zink nur 77 Theile Platin, welches noch etwas Zink enthält. Zink in Salpetersäure aufgelöst und mit der Platinauflösung vermischt, giebt einen ziegelrothen Niederschlag (Bergm. Opusc. Vol. III. p. 146).

Platin und Zinn, welche sich durch Schmelzen leicht verbinden lassen, geben, wenn von beiden Metallen gleiche Theile genommen werden, ein ziemlich schmelzbares Gemisch, das aber hart, spröde, von dunkler Farbe und grob ausfällt. Zwölf Theile Zinn und ein Theil Platin, sind noch ziemlich streckbar, aber auch von einem groben Korne. Ueberhaupt wird die Geschmeidigkeit des Zinnes durch einen Zusatz von Platin vermindert.

Aus der Auflösung des Platins in salpetriger Salzsäure wird dasselbe vom Zinn rothbraun niedergeschlagen; auch die Zinnlösung bringt in jener Auflösung einen rothbraunen Niederschlag zuwege.

Die feuerbeständigen Alkalien greifen weder auf nassem, noch trockenem Wege das metallische Platin an; mit dem aus der Auflösung in Säuren gefällten Oxyd verbinden sie sich auf nassem Wege und lösen es auf.

Das metallische Platin wird von keiner einzigen der bekannten einfachen Säuren angegriffen und aufgelöst. Das eigentliche Auflösungsmittel derselben ist die salpetrige Salzsäure und oxydirte Salzsäure. Von ersterer (welche man zu dieser Auflösung am besten aus einem Theile Salpeters



säure und zwei Theilen Salzsäure bereitet) wird eine größere Menge zur Auflösung des Platins, als zu einer gleichen Menge Gold erfordert; auch muß man die Auflösung durch die Wärme des Sandbades unterstützen. Die Wirkung der salpetrigen Salzsäure auf das Platin erfolgt äußerst langsam und ohne große Heftigkeit. Es entweicht dabei eine nur mäßige Menge Salpetergas. Diese Auflösung ist anfänglich gelb; die Farbe derselben wird aber immer dunkler, je größer die Menge des aufgelösten Platins ist. Bei der Verdünnung mit Wasser, wird ihre Farbe der, der Goldauflösung ähnlich. Wenn eine hinreichende Menge Säure angewendet wurde, so wird das reine Platin völlig aufgelöst.

Die Platinauflösung hat einen sehr scharfen und ägenden Geschmack; die Haut wird von ihr schwarzbraun gefärbt. Verdunstet giebt sie eine dunkelrothe Salzmasse, die zuweilen krystallinisch ist. Sie ist salzsaures Platin s. diesen Artikel.

Bringt man in die Auflösung des Platins in salpetriger Salzsäure kauftisches oder kohlensaures Kali, so wird ein dreifaches aus Salzsäure, Platin und Kali bestehendes Salz niedergeschlagen. Dieses dreifache Salz wird gleichfalls gebildet, wenn die Platinauflösung mit einer Auflösung von Salzen, deren Basis Kali ist, versetzt wird. Diese dreifache Verbindung erscheint in Gestalt kleiner, schwerer, rother Krystalle, welche Octaedern sind; zuweilen auch in Gestalt eines gelben Pulvers. Im Wasser ist sie auflöslich, und wird vom Natrum nur mit Mühe zersetzt.

Das Natrum geht mit dem salzsauren Platin gleichfalls eine dreifache Verbindung ein. Man erhält das natrische Platinmuriat, wenn man sich zur Auflösung des Platins einer mit Kochsalz bereiteten salpetrigen Salzsäure bedient. Dieses Salz krystallisirt leicht, und ist

sehr auflöslich. Der Niederschlag, welcher bei'm Zusatz von Natrum in der salzsauren Platinauflösung entsteht, ist äußerst unbedeutend, und verschwindet bei einem ferneren Zusatz von Natrum wieder. Diese Eigenschaft des Kali mit dem Platin unter den angeführten Umständen ein dreifaches Salz zu bilden, welches sich sogleich abscheidet, ist ein dieses Alkali charakterisirendes, und vom Natrum unterscheidendes Merkmal.

Das natrische Platinmuriat wird durch den Zusatz von Natrum nicht zersetzt, wenigstens dann nicht zersetzt, wenn es nicht bis zum Kochen erhitzt wird. Dieses giebt ein sehr gutes Mittel an die Hand, ein unreines Platin zu reinigen. Bei'm Zusatz von Natrum zu dem dreifachen Salze scheidet sich das Eisen ab, welches man nachmals durch's Filtrum hinwegnehmen kann. Wird dann zu der das dreifache Platinsalz haltenden Auflösung, welche schwach sauer seyn muß, so lange kohlensaures Natrum zugefetzt, bis sie merklich alkalisch wird, so scheidet sich, wenn man sie einige Zeit an der Luft stehen läßt, auch das Iridium als ein grüner Niederschlag ab. Siehe den folgenden Artikel.

Auch das Ammonium, es mag rein, oder mit Kohlenensäure verbunden seyn, bewirkt in der Auflösung des Platins in salpetriger Salzsäure gleichfalls einen Niederschlag, welcher ein dreifaches aus Platinoxyd, Ammonium und Salzsäure bestehendes Salz ist. Dasselbe hat eine gelbe Farbe, ist in Octaedern, welche jedoch klein sind, krystallisirt, und wird von vielem Wasser aufgelöst. Aus dieser Auflösung läßt es sich wieder krystallisiren. Vor dem Löthrohre wird ein Metallhorn erhalten. Wird die Auflösung dieses Salzes durch angewandte Hitze bis zur Trockene verdunstet, so wird das Ammonium verflüchtigt, und das Platin wird hergestellt. Das Natrum zersetzt dieses Salz, jedoch nicht eher, als bei'm Verdunsten bei-

der Auflösungen bis zur Trockniß. Dieser Niederschlag detonirt nicht wie das Knallgold, wenn es erhitzt wird. Bergmann hat zuerst auf dieses dreifache Salz aufmerksam gemacht.

Es läßt sich jedoch ein Knallplatin bereiten, wenn man das dreifache, aus Salzsäure, Platinoxyd und Ammonium bestehende Salz mittelst überflüssigem Kali zersetzt; wodurch das darin befindliche Tribium in grünen Flocken gefällt wird. In die nun filtrirte Flüssigkeit wird eine zur Sättigung des Kali hinreichende Menge Salzsäure gegossen. Wird diese Substanz einer plötzlichen Hitze ausgesetzt, so decrepitiert sie und wird mit einer sehr schnellen Bewegung herumgetrieben, wobei sich ein schwarzer Dampf verbreitet; bei allmäliger Erhitzung hingegen detonirt sie ziemlich heftig. Bauquelin und Fourcroy redeten von dieser Zusammensetzung, welche sie für eine simple Verbindung des Platinoxyds mit Ammonium halten, in einer am 17. Vendemiaire im Jahre 12 (9ten Oktober 1803) im National-Institut vorgelesenen Abhandlung.

Auch Proust erwähnt des durch Zersetzung jenes dreifachen Salzes mittelst Kali erhaltenen Knallplatins; bemerkt aber von ihm, daß es nicht so leicht detonire und stärkerer Hitze bedürfe als das Knallgold (Journ. f. Chem. und Phys. B. I. S. 348).

Auch die Salze, welche die Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure u. s. w. mit dem Ammonium bilden, verursachen in der Platinauflösung einen Niederschlag, welcher dieses dreifache Salz ist. Diese Erzeugung des dreifachen Salzes ist der Grund, warum zur Auflösung des Platins, keine mit Salmiak bereitete salpetrige Salzsäure angewendet werden kann. Es wird jedoch nicht alles Platin gefällt, und der rückständige Antheil läßt sich durch Alkali als Platinoxyd abscheiden. Auch hierin

unterscheidet sich das Platin wesentlich vom Golde, indem letzteres keinesweges durch Salmiak aus seiner Auflösung gefällt wird.

Kalkwasser, ätzende und kohlensaure Kalkerde fällen das Platin aus seiner Auflösung als Dryd.

Mit dem oxydirten Platin verbinden sich die übrigen Säuren leicht. Nach Chenevix verbinden sie sich nicht allein mit dem oxydirten, sondern auch mit dem oxydulirten Platin: man kennt jedoch bis jetzt nur die Salze, welche sie mit ersterem darstellen.

Die reinen blausauren Neutral- und Mittelsalze bewirken in der Auflösung des reinen Platins keinen Niederschlag, sondern machen nur die Farbe desselben etwas dunkler. Das blausaure Quecksilber bewirkt jedoch nach Chenevix (Chenevix on Palladium, p. 27.) einen oranienfarbenen Niederschlag.

Die Auflösung der reinen Platinsalze wird weder von der Gallusäure noch dem Ausguss der Galläpfel gefällt; wenn Morveau (Anfangsgr. Th. III. S. 191) unter den angeführten Umständen einen dunkelgrünen Niederschlag erhielt, der mit der Zeit blaßolivengrün wurde und sich in Salpetersäure auflöste, und welchen er für gallusfaures Platin erklärt, so rührte das abweichende Verhalten daher, weil sein Platin nicht rein war.

Der schwefelhaltige Wasserstoff und die schwefelhaltigen Alkalien fällen das Platin aus den Auflösungen seiner Salze als ein schwarzes Pulver, welches nach Proust schwefelhaltiges Platin ist. Der Schwefel haftet nicht sehr fest an dem Platin und kann leicht davon getrieben werden.

Das durch schwefelhaltigen Wasserstoff gefällte Platin, säuert sich (nach Proust) von selbst und giebt concentrirte Schwefelsäure. Es löst sich in Salpetersäure

auf, und man erhält dadurch eine Platinauflösung in Schwefelsäure, wenn man dafür gesorgt hat, die Salpetersäure durch Verdampfen zu verjagen. Diese Auflösung wurde durch Salmiak nicht gefällt. (Journ. für Chem. u. Phys. B. I. S. 349).

Aus der Auflösung des Platins in salpetriger Salzsäure nimmt der Aether das Platin beim Umschütteln, wiewohl in nur geringer Menge, in sich auf. Noch ist es aber nicht ausgemacht, da dieser Versuch noch nicht mit völlig reinem Platin angestellt worden ist, ob der Aether nicht bloß das dem Platin beigemischte Eisen in sich genommen habe.

Die Neutral- und Mittel-Salze wirken, mit Ausnahme des Salpeters, weder auf nassem, noch auf trockenem Wege auf das Platin. Wird aber Platin mit Salpeter im Feuer behandelt, so verwandelt sich das Metall, ohne zu verpuffen, beim Schmelzen und Glühen nach und nach in ein schwarzgraues Pulver. Nach den Versuchen des Grafen von Siclingen blieben von 8 Unzen Platin, welche in sieben Malen mit 52 Unzen Salpeter geglühet worden waren, nur  $2\frac{1}{2}$  Gran unverändertes Platin übrig. Das so veränderte Platin wurde von allen mineralischen Säuren aufgelöst und schien durch das angegebene Verfahren oxydirt worden zu seyn.

Wenn die Bearbeitung dieses Metalles nicht so große Schwierigkeit hätte und wenn man dasselbe in größerer Menge und für einen geringern Preis haben könnte, so würde es, da es so kräftig dem Feuer und den Säuren widersteht, und da es überhaupt so unzerstörbar ist, zu chemischen Werkzeugen, welche einen sehr heftigen Feuergrad auszuhalten bestimmt sind, vorzüglich anwendbar seyn. Von dem Platinoxyd hat Klaproth in der Porzellanmalerei mit Erfolg Anwendung gemacht. Man kann dadurch dem Porzellan einen silberweißen, unmerklich in's

Stahlgraue übergehenden metallischen Ueberzug geben. (Klaproth in der Sammlung der deutschen Abhandlungen, welche in der Königl. Akad. der Wissenschaft zu Berlin in den Jahren 1788 und 1789 vorgelesen worden, Berlin 1793. S. 12 — 15.)

Das rohe Platin wurde in Europa erst im Jahre 1741 bekannt, wo Wood etwas davon aus Jamaika mitbrachte. Antonio de Ulloa, ein spanischer Mathematiker, welcher die französischen Gelehrten, die mit der Messung eines Grads des Meridians in Peru beschäftigt waren, bei diesem Unternehmen begleitete, gab in seiner Reisebeschreibung umständlichere Nachrichten von diesem Metalle. In dem 46sten Bande der philosophischen Transaktionen erschienen mehrere Abhandlungen über diesen Gegenstand. Dadurch wurde die Aufmerksamkeit der Chemisten rege gemacht. Scheffer in Schweden, welcher eine nur kleine Menge dieses neuen Metalles erhielt, zeigte (im Jahre 1752) durch seine scharfsinnigen Versuche, daß es ein eigenthümliches Metall sey, und entdeckte mehrere der wichtigsten Eigenschaften desselben. Da er es in mehreren Stücken, mit dem Golde übereinstimmend fand, so nannte er es Aurum album, weißes Gold. In England beschäftigte sich Lewis mit der genaueren Untersuchung dieses Metalles und machte 1754 seine Versuche darüber bekannt. An diese frühere Arbeiten schlossen sich die von Marggraf (im Jahre 1757); von Macquer und Baumé (1758), Graf Milly, Guyton, Cronstadt, Wallerius, Buffon, Lillet, Bergmann, Graf von Sickingen. In neueren Zeiten die von Lavoisier, Ucharb, Mousin Puschkin, Proust, Wollaston, Chenevix, Tennant, Descotils, Fourcroy, Wauquelin u. a. m.

Man sehe: Heinr. Theod. Scheffer in der Abhandl. der Königl. schwed. Akad. der Wissensch. B. XIV.

J. 1752. S. 275. ff. deſgl. B. XIX. J. 1757. S. 303  
 ff. Thomas Willis, Philosoph. Transact. Vol. XLVI.  
 p. 584. William Lewis, Philosoph. Transact. Vol.  
 XLVIII. P. II. p. 638; Vol. L. P. I. p. 148 überf. in  
 der phyſik. chem. Abhandl. B. II. Berlin 1767 S.  
 231. ff. Le platine ou l'or blanc etc. (par Morin)  
 à Paris 1758. Andr. Siegm. Marggraf's chem.  
 Schriften, Th. I. S. 1. ff. deſgl. in der Hist. de l'ac.  
 roy. des ſcienc. et belles lettres de Berlin, Année  
 1757 p. 31. Macquer, Mem. de l'acad. roy. des  
 ſciences de Paris Année 1758, p. 119. Deſgl. im chem.  
 Wörterbuche Th. IV. S. 586 ff. Axel Fr. Cronſtedt  
 in den ſchwed. Abhandl. J. 1764 B. XXVI. S. 228. ff.  
 Joh. Gottſch. Wallerius, ebendaſ. J. 1765. B.  
 XXVII. S. 167 ff. Torb. Bergm. Opusc. phys. chem.  
 Vol. II. p. 166. Des Grafen von Sickingen Ver-  
 ſuche über die Platina. Manheim 1782. Wiegleb, in  
 Crell's neueſten Entdeck. Th. XII. S. III. Buffon  
 Supplem. à l'hist. nat. T. II. p. 40. Tillet, Mem.  
 de l'acad. des ſcienc. de Paris 1779. Morveau in  
 den Samml. brauchb. Abhandl. aus Roziers Beobacht.  
 B. II. S. 361. ff. Proust, Annales de Chim. T.  
 XXXVIII. p. 146 et ſuiv. Annal. de Chim. T. XLIX.  
 p. 177 et ſuiv. Journ. für Chem. und Phyſ. B. I. S.  
 347. Collet Descotils, Journ. des Min. N. LXXXV.  
 p. 46 et ſuiv. überf. im neuen allgem. Journ. der Chem.  
 B. II. S. 73 ff. Fourcroy et Vauquelin, Anna-  
 les du Muſéum d'hist. nat. T. III. p. 149 et ſuiv. und  
 in den Annal. de Chim. XLVIII. p. 177 überf. in Neuen  
 Journ. der Chem. B. II. S. 269; Ann. de Chim. T.  
 L. p. 5 et ſuiv. überf. im neuen chem. Journ. B. III.  
 S. 262. Annales du Muſéum d'hist. nat. T. VII. p.  
 401 et ſuiv.; überf. im Journ. für die Chem. und Phyſ.  
 B. II. S. 672 ff. Tennant, Biblioth. britann. T.  
 XXVIII. p. 34; verglichen mit dem Journ. de Chim.

et de Phys. par. van Mons. T. VI. p. 213 et suiv. und Neues allgem. Journ. der Chem. B. V. S. 166 ff. Wollaston, Biblioth. britann. T. XXVIII. p. 230 et suiv. verglichen mit dem Journ. de Chim. et de Phys. par van Mons. T. VI. p. 195 et suiv. übers. im Neuen allgem. Journ. der Chem. B. V. S. 175 ff. Eben. Nicholson's Journ. Vol. XIII. p. 117. übers. im Journ. für Chem. und Phys. B. I. S. 231 ff. Chenevix, Nicholson's Journ. Vol. XI. p. 162. übers. im Neuen allgem. Journ. der Chem. B. VI. S. 697.

Platinerze. *Minerae Platini. Mines de Platine.* Man findet das Platin in kleinen Schuppen oder Körnern, von der Größe einer Linse bis zu der eines feinen Sandes herab, in dem Sande des Flusses Pinto bei Choco, Popayen und Quito in Peru und unweit Carthagena im südlichen Amerika. Es wird durch Verwaschen und Schlämmen zugleich mit dem Waschgolde gesammelt. Die größeren Goldkörner werden ausgelesen, die übrigen Goldtheilchen aber durch Amalgamation vom Platin getrennt. Die Farbe dieser Körner ist gewöhnlich lichtstahlgrau und ihre Oberfläche ist glatt und glänzend. Eine Abänderung davon ist das sogenannte schwarze Platin, von schwärzlicher Farbe, mattem Ansehn, welches abfärbt. Von diesem ist es noch unbekannt, wo es herkommt.

Die Platinkörner sind klein, gewöhnlich sehr klein. Platinkörner von einer bedeutenden Größe gehören zu den mineralogischen Seltenheiten. Das größte Platinkorn in Klaproth's Sammlung wiegt 11 Gran. Von den übrigen größeren Platinkörnern gehen 20 auf eine Drachme. Gillet Laumont besitzt ein Platinkorn, welches 5 Linien lang, 3 Linien breit ist und 40 Gran wiegt. Noch merkwürdiger seiner Größe wegen ist das Platingschiebe, welches in dem Königl. Preuß. Mineralien-



lienkabINETTE aufbewahrt wird und ein Geschenk des Herrn von Humboldt ist. Dasselbe ist größer als ein Taubenei und wiegt 1088,6 Gran. Das specifische Gewicht desselben fand Karsten 16,037. Brisson giebt das specifische Gewicht des Platinsandes nur gleich 15,601 an.

Jenes Geschiebe ist im Jahre 1800 in den Seifenwerken des Bergstädtchens Taddo (am Rio de la Platina, einem kleinen Flüsschen das in den Rio San Juan fällt) westlich von der Quebrada de Raspadora in der Provinz Choco zwischen Porphyrchiefer und Grünsteingerülle gefunden worden.

Kürzlich hat Wauquelin das Platin in den Silbererzen von Guadalcanaal in Estremadura entdeckt. Das platinhaltige Silber ist grau, und hat viel Aehnlichkeit mit dem Fahlerz. Es enthält Kupfer, Blei, Antimonium, Eisen, Schwefel, Silber und bisweilen Arsenik. Seine Gangart bestehet am öftersten aus Kalkstein mit Schwefspath und Quarz.

Das Platin scheint in den Silbererzen von Guadalcanaal in sehr veränderlicher Menge vorzukommen. Einige Proben gaben für die Menge desselben 10 Prozent; andere, kaum wahrnehmbare Spuren.

Wauquelin bediente sich folgendes Verfahrens um das Platin aus diesem Erze abzuscheiden: Nachdem das Erz feingepulvert worden, wurde es unter beständiger Rühren, mit Vermeidung des aufsteigenden Rauches, in gelinder Hitze geröstet; dann wurde es mit einer gleichen Menge Kali in Fluß gebracht, und dadurch ein Korn erhalten, das aus Platin, Silber, Blei, Kupfer und bisweilen aus etwas Antimonium bestand; das Eisen mit einem Theile Blei blieben in der Schlacke; durch Kupelliren wurde hierauf das Kupfer, Blei und Antimonium abgeschieden; worauf nur das Platin und Silber zurück blieben;

ersteres wurde vom Silber durch Scheidewasser geschieden, dieses löste das Silber auf, während das Platin zurück blieb, welches dann ausgewaschen und geglähet wurde, um ihm dem metallischen Glanz zu ertheilen.

Wenn das Blei in dem ersten Metallkorn in nicht hinreichender Menge vorhanden war, um alles Kupfer durch das Kupelliren hinwegzunehmen, so wurde letzteres mit einer frischen Menge Blei wiederholt; war hingegen das Silber in zu geringer Menge vorhanden, als das die Legirung von der Salpetersäure angegriffen werden konnte, so wurde, wie bei der Scheidung des Goldes durch die Quart, mehr davon zugesetzt. Wird bei der Scheidung des Silbers vom Platin ein etwas starkes Scheidewasser angewendet, so wird zugleich mit dem Silber ein Antheil Platin aufgelöst, was man leicht an der braunen Farbe der Auflösung erkennen kann. (Ann. de Chim. T. LX. p. 517 et suiv. Journ. für Chem. und Phys. B. II. S. 694 ff.)

Da übrigens dieses Erz erst seit einiger Zeit bekannt ist, und auch noch nicht ausgemacht ist, ob es eine hinreichende Ausbeute liefern wird, so muß man sich das Platin durch Zerlegung des amerikanischen Platinerzes verschaffen.

Diese ist ungleich schwieriger, indem dieses Erz zum Theil ein Gemenge, zum Theil ein Gemisch aus 12 verschiedenen Metallen, als: Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Eisen, Kupfer, Chrom, Titan, Zirkon, Osmium, Rhodium und Palladium ist.

Außerdem enthält das rohe amerikanische Platin noch mehrere fremdartige Körper: als eine kleine Menge rother Krystalle, die aber so klein sind, daß hundert der größten, welche Wollaston sammeln konnte, kaum  $\frac{1}{10}$  eines Grans wogen. Einer chemischen Untersuchung konnten

sie, der geringen Menge wegen, nicht unterworfen werden, in ihren physischen Eigenschaften kamen sie aber in jeder Rücksicht mit dem Hyacinth überein. Diese, so wie den dem rohen Platin beigemengten Sand, schafft man durch mechanische Mittel, vermöge eines Blasebalges hinweg; der Luftzug führt diese leichteren Körper fort, während die schwereren Metalltheilchen zurückbleiben. Der Sand, welcher dem rohen Platin beigemengt ist, enthält nach Fourcroy und Bauquelin (Ann. du Mus. nat. Vol. III. p. 149.) Titan und Chrom.

Noch unterscheidet man unter den Körnern des Platins eine Art, die sich wegen Aehnlichkeit mit den Platinkörnern kaum durch Auslesen von diesen trennen läßt und sich nur vorzüglich dann manifestirt, wenn das rohe Platin mit salpetriger Salzsäure behandelt wird, wo sie dann zurückbleiben, da sie in diesem Auflösungsmittel unauslöslich sind. Wollaston verschaffte sich jedoch eine Parthe derselben durch Auslesen. Sie haben ein beträchtliches specifisches Gewicht von 19,5; während das des rohen Platins nur gleich 17,7 gefunden wurde. Versucht man sie mit der Feile, so findet man sie härter als die Platinkörner. Unter dem Hammer zeigen sie nicht die mindeste Streckbarkeit, und auf dem Bruche scheinen sie aus Blättern zu bestehen, welche einen eigenthümlichen Glanz besitzen. Dieser blättrige Bruch veranlaßt zuweilen ein äußeres Aussehen, welches dazu dient, sie von den Platinkörnern zu unterscheiden. Die chemische Analyse zeigte sie als eine Zusammensetzung von Iridium und Osmium, ohne Spur von Platin. (Journ. für Chem. und Phys. B. I. S. 232 ff.)

Von dem Quecksilber, das in dem rohen Platin angetroffen wird, vermuthet Proust, daß es gleichfalls eine nur zufällige Beimischung seyn möchte, die von dem Amalgamationsprozeß herrührt, durch welchen man das Gold

zu gewinnen suchte. Durch Glühen des rohen Platins in einem eisernen Gefäß läßt es sich hinwegschaffen. Die Goldtheilchen, welche durch Verbindung mit dem Quecksilber eine weiße Farbe angenommen hatten, und sich deswegen vom Platin nicht unterscheiden ließen, zeichnen sich jetzt durch ihre natürliche Farbe aus. Proust konnte aus dem im Handel vorkommenden weißen rohen Platin in der Mittelzahl auf die angegebene Art 10 Procent Gold abscheiden. Die Goldblättchen hatten eine grüne Farbe, und färbten vor dem Ldthrohre den Borax gleichfalls grün. Unter den Bestandtheilen des rohen Platins fanden Wollaston, und andere, keine bemerkbare Menge Gold.

Das Platinerz von schwarzer Farbe enthält kein Gold beigemengt.

Vor dem Ldthrohre stößt das rohe Platin einen durchdringenden Schwefelgeruch aus. Zugleich erhebt sich bei einer Temperatur, welche höher ist als die bei welcher sich das Quecksilber verflüchtigt (und aus dem schwarzen Platinerz in noch größerer Menge als aus dem weißen) ein Dampf, welcher das Gold nicht weiß färbt. Glüht man das rohe Platin in einem bedeckten Tiegel, so bemerkt man den Schwefelgeruch nur dann, wenn der Deckel abgenommen wird: er verschwindet, sobald man diesen auflegt. Schüttet man das noch heiße rohe Platin in ein silbernes Gefäß, so wird dieses davon geschwärzt. Barntwasser bringt in den Auflösungen des rohen Platins einen häufigen Niederschlag zuwege. Gleiche Theile rohes Platin und mildes salzsaures Quecksilber mit einander erhitzt, gaben eine dünne Rinde Zinnober, welche das Innere der Retorte überzog. Aus diesen vereinten Thatsachen, ergiebt sich die Gegenwart des Schwefels im rohen Platin; es sey, daß derselbe mit dem Platin selbst, oder

mit andern demselben beigemenkten Substanzen verbunden sey.

Durch schickliche Mittel fand Proust auch Phosphor in dem rohen Platin.

Um aus dem rohen Platin das Platin abzuschleiben, überhaupt es in seine Bestandtheile zu zerlegen, verfährt man folgendermaßen:

Nachdem dasselbe durch mechanische Mittel möglichst von allen sichtbaren Unreinigkeiten befreit worden, wird es der Rothglühhitze ausgesetzt, um das anhängende Quecksilber zu verslichtigen; dann sucht man durch Abwaschen mit etwas salpetriger Salzsäure das beigemenkte Gold aufzulösen, so wie alle fremdartigen Körper, welche etwa der Oberfläche der Platinkörner anhängen könnten, hinwegzunehmen.

Das so vorbereitete Platin wird nun mit salpetriger Salzsäure übergossen und digerirt, um es aufzulösen. Proust fand es vortheilhaft, wenn er zur Bereitung dieses Auflösungsmittele, einen Theil Salpetersäure, deren specifisches Gewicht 1,314 war, mit drei Theilen Salzsäure von 1,114 specifischem Gewichte vermischte. Auch eine Auflösung von Kochsalz in Salpetersäure entsprach diesem Zweck, und zwar war das Verhältniß vortheilhaft, wenn in einem Pfunde Salpetersäure, deren specifisches Gewicht 1,314 war, sieben Unzen Kochsalz aufgelöst wurden. Fünf Pfund, elf Unzen des nach der ersten Vorschrift bereiteten Auflösungsmittele reichten hin, ein Pfund schwarzes und eine etwas weniger größere Menge des weißen rohen Platins aufzulösen. Die durch Auflösen des Kochsalzes in Salpetersäure in dem angegebenen Verhältniß bereitete salpetrige Salzsäure war noch wirksamer. Man pflegt das Auflösungsmittele mit Wasser zu verdünnen und eine nur mäßige Wärme anzuwenden, damit die

Wirkung nicht zu heftig sey. Die völig gesättigte Auflösung, wird sorgfältig von einem Rückstande der als ein schwarzes Pulver zurück bleibt, und dem Auflösungs- mittel widersteht, abgegossen. Seine Menge beträgt etwa  $\frac{1}{27}$  des Ganzen. In die abgklärte Flüssigkeit wird, nachdem sie durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreiet worden, eine Salmiakauflösung geschüttet, und dadurch soviel vom Platin, als dadurch niedergeschlagen werden kann, als dreifaches ammonisches Platinmuriat gefällt.

In die vom Niederschlage abgeessene und mit dem Waschwasser desselben vereinigte Flüssigkeit, werden reine Eisenstäbchen gestellt, um dadurch den Rückhalt von Platin, und das in der Flüssigkeit enthaltene Rhodium, Palladium, Kupfer und Blei zu fällen. Durch Digestion des ausgewaschenen Niederschlages mit sehr verdünnter Salpetersäure wird das Kupfer, Blei und das dabei befindliche Eisen aufgelöst.

Das was die Salpetersäure zurückgelassen hat, wird wieder in salpetriger Salzsäure aufgelöst, und die etwas verdampfte Auflösung mit Salmiak versetzt, um einen Rückhalt von Platin zu fällen. Zu der übrig gebliebenen Flüssigkeit thut man Kochsalz, verdunstet sie zur Trockene, und behandelt sie dann mit Alkohol. Dieser löst das dreifache, aus Salzsäure, Natrum und Palladium bestehende Salz auf, ohne merklich auf das dreifache aus Rhodium, Natrum und Salzsäure bestehende Salz zu wirken.

Die Auflösung des dreifachen Palladiumsalzes wird bis zur Trockene verdunstet, wieder in Wasser aufgelöst, und die Auflösung durch blausaures Kali gefällt. Das blausaure Palladium wird dann geglüheth, und der Rückstand mit Salzsäure digerirt, um alles Eisen wegzuschaffen welches aus dem blausauren Kali zugetreten ist.

Das vom Alkohol unaufgelöst gelassene dreifache Rhodiumsalz wird in Wasser aufgelöst, das Dryd durch Kali aus der Auflösung gefällt, und in der Hitze mit etwas Del reducirt.

Das bei der ersten Fällung durch Salmiak erhaltene dreifache Platinsalz, welches mit dem späterhin erhaltenen vermischt wird, wird in dem Feuer zersetzt, und das dadurch erhaltene reine Platinoxyd reducirt.

In dem schwarzen Pulver, welches bei der Einwirkung der salpetrigen Salzsäure auf das rohe Platin, dem Auflösungs mittel widerstanden hat, sind zwei Metalle, das Iridium und Osmium enthalten.

Um diese beiden Metalle abzuscheiden, glühet man das schwarze Pulver mit einer gleichen Menge kaustischem Kali. Beide Metalle werden dadurch oxydirt. Das Osmium löst sich im Kali auf, und kann durch Kali ausgezogen werden; das Iridium löst sich in Salzsäure auf, womit man den Rückstand der mit Wasser ausgelaugten alkalischen Masse erhitzt. Durch wiederholte abwechselnde Behandlung mit Kali und Salzsäure, kann man das schwarze Pulver endlich vollständig auflösen.

Das Kali löst zugleich mit dem Osmium etwas Iridium, und die Salzsäure mit dem Iridium, etwas Osmium auf.

Um das Osmium abgefondert zu erhalten, sättigt man die alkalische Auflösung mit Schwefelsäure und destillirt das Ganze. In der Siedhitze des Wassers verflüchtigt sich das Osmiumoxyd mit dem Wasser, und aus dem Uebergegangenen läßt sich das Metall mittelst Zink und einer hinreichenden Menge Salzsäure niederschlagen. Während des Destillirens der alkalischen Auflösung scheidet sich der vom Kali aufgelöste Antheil Iridium von selbst als dunkel gefärbte Blättchen ab.

Man kann auch das Osmiumoxyd erhalten, indem man das schwarze Pulver mit Salpeter desillirt. Sobald die Retorte glühet, sublimirt sich das Oxyd in dem Halse der Retorte als eine dichte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen, halbdurchsichtigen Masse erstarrt, die einen sehr starken Geruch hat, sich im Wasser auflöst, und demselben diesen Geruch mittheilt.

Beim Verdunsten der salzsauren Iridiumauflösung schießt dieses Salz in oktaëdrischen Krystallen an. Durch Glühen dieser Krystalle erhält man das Iridium rein. (Fourcroy et Vauquelin Ann. du Museum d'hist. nat. T. VII. p. 401 et suiv. übers. im Journ. für Chem. und Phys. B. II. S. 672 ff.)

Trommsdorff bemerkte bei seiner äußerst genauen, schätzbaren Analyse des rohen Platins (Journ. der Pharm. B. XIV. St. II. S. 3 ff.) daß das schwarze Pulver, welches bei der Auflösung des rohen Platins in salpetriger Salzsäure zurückbleibt, außer Osmium und Iridium, auch Chromsäure und Eisenoxyd enthalte.

Es muß ferner nicht außer Acht gelassen werden, daß auch in das bei der Fällung der salpetrigsauren Platinauflösung durch Salmiak gebildete dreifache Salz, ein, wie wohl kleiner, Antheil Iridium eingeht.

Ist es nicht um Darlegung der verschiedenen im rohen Platin enthaltenen Substanzen, sondern nur um Gewinnung des Platins (einen kleinen Verlust nicht geachtet) zu thun, so nimmt man das aus der gesättigten salpetrigsalzsauren Platinauflösung durch Salmiak gefällte dreifache Salz, und sucht durch wiederholtes Auflösen und Fällen das in demselben enthaltene Iridium wegzuschaffen. Dadurch erhält man ein von Iridium immer reineres Salz, indem die Säuren auf letzteres schwächer wirken, und seine Verbindungen leichter auflöslich sind, als die des Platins.



Man kann zwar diese Reinigungs-Operationen dadurch abkürzen, daß man nur denjenigen gelben Niederschlag nimmt, welcher aus einer mit Wasser verdünnten Platinauflösung gefällt worden ist; dann bleibt aber ein Antheil Platin in der Mutterlauge und veranlaßt bei Arbeiten im Großen einen bedeutenden Verlust.

Descotils hat einen bequemeren Weg zur Reinigung des Platins angegeben: Er schmelzt das rohe Platin vorher mit Zink zusammen (4 Theile Zink gegen 1 Theil Platin). Das Zink wird zuerst in Fluß gebracht, auf dieses dann sogleich behutsam das Platin geschüttet; hierauf bedeckt man den Tiegel, und verstärkt die Hitze durch Aufsetzung der Kuppel und einer Zugsöhre. Ein Antheil Zink verflüchtigt sich dabei, was aber unvermeidlich ist, wenn man eine gleichförmige Verbindung haben will.

Das graulichweiße Metallgemisch, welches auf dem Bruch etwas körnig ist, wird gepulvert (welches ohne Mühe geschieht) und mit Schwefelsäure, die mit dem drei- bis vierfachen Gewichte Wasser verdünnt worden, behandelt. So wie die Wirkung der Säure schwächer wird, unterstützt man sie durch Wärme, gießt die Säure ab und neue auf, so lange bis nichts mehr aufgelöst wird. Aus den ersten Abgüssen erhält man mit Leichtigkeit schwefelsaures Zink; die letzteren kann man zu einer neuen Behandlung aufheben.

Wirkt die bloße Schwefelsäure nicht mehr, so bewirkt man durch Zusatz einer kleinen Menge Salpetersäure eine erneuerte Auflösung; auch kann man dann zugleich concentrirte Schwefelsäure anwenden. In diesem Falle löst sich jedoch etwas Platin und Palladium mit auf, die man aber durch Salmiak und grünes schwefelsaures Eisen wieder erhalten, und nachher das schwefelsaure Zink durch regulinisches Zink reinigen kann.

Wird endlich auch jetzt nichts mehr aufgelöst, so wird die Flüssigkeit abgeseiht und der Rückstand \*) ausgewaschen. Er löst sich mit Leichtigkeit in salpetriger Salzsäure auf; denn zu einem in dem oben angegebenen Verhältniß bereiteten Metallgemisch (wobei ein Theil Zink verloren gegangen war) war wenig mehr, als das vierfache Gewicht des Platins von der Säure erforderlich, um es aufzulösen.

Die salpetrige Salzsäure setzte Descotils zu dieser Arbeit am zweckmäßigsten aus 1 Theile Salpetersäure und 3 Theilen Salzsäure zusammen. Statt beide zusammen zu mischen, fand er es besser, die Salpetersäure allein auf den Rückstand zu gießen, und nach und nach so viel Salzsäure zuzusetzen, bis keine Wirkung mehr erfolgte; noch ist es gut, die Säure nur in kleineren Mengen auf einmal anzuwenden, und die bereits gesättigte Auflösung vorher abzugießen.

Nachdem die Säuren nicht weiter wirkten, wurden die Flüssigkeiten in einem hohen, schmalen Zylinder zum Abklären hingestellt; sie wurden dann mit einem engen Heber von dem schwarzen Pulver, das bei der Auflösung des Platins zurückbleibt, hinweggenommen, und bis zur vollkommenen Trockniß verdunstet. Läßt man dann die von der Wiederauflösung des Rückstandes mit einer etwas beträchtlichen Menge Wasser erhaltene Flüssigkeit 24 Stunden lang ruhig stehen, so setzt sich fast alles, in dem rohen Platin befindlich gewesene Gold metallisch ab.

Um aus der abgeseihten Flüssigkeit auch den letzten Antheil von Palladium zu erhalten, setzt man, nach

\*) Dieser Rückstand entzündet sich leicht und in geringer Hitze. Hat man ein kleineres Verhältniß als das angegebene von Zink angewandt, so detonirt er wie Schießpulver. Salzsäure entzieht ihm diese Eigenschaft.

Wollaston, etwas blausaures Quecksilber zu, filtrirt sie und vermischt sie dann mit einer Auflösung von kohlen-saurem, kalifreiem Natrum, so lange, bis kein Niederschlag weiter entsteht. Dieß letztere dient dazu, das dreifache, aus Salzsäure, Platin und Natrum bestehende Salz zu bilden, das, wie schon an einem andern Orte erinnert wurde, durch in angemessener Menge zugesetztes kohlen-saures Natrum nicht zersetzt, wo hingegen das Eisen dadurch gefällt wird.

Letzteres scheidet man durch ein Filtrum oder noch besser durch Absetzen ab, und wäscht es, nach abgegossener Flüssigkeit wohl aus. Da das Waschwasser nur wenig Platin enthält, so thut man besser, es daraus durch schwefelhaltigen Wasserstoff, oder durch eine Schwefelverbindung zu fällen, und den gerösteten Niederschlag bei einer künstigen Behandlung von rohem Erz hinzuzufügen. Sollte man fürchten, das das Eisenoxyd Platin enthielte, so kann man sich davon leicht durch Auflösung eines kleinen Antheils desselben in starker Salzsäure und Prüfung mit Salmiak überzeugen, und im wirklichen Falle den ganzen Niederschlag auf diese Art behandeln.

Die Flüssigkeit, welche das dreifache aus Platin, Natrum und Salzsäure bestehende Salz enthält, muß noch ein wenig Säureüberschuß haben. Man setzt ihr soviel kohlen-saures Natrum zu, bis sie merklich alkalisch geworden ist. Es scheidet sich dann nach einigem Stehen an der Luft das Tridium als ein grüner Satz ab. Damit aber dieß schneller und vollständiger erfolge, muß die Flüssigkeit schwach, (d. h. höchstens auf 122 bis 140° Fahr.) erhitzt werden; da sich dann das Tridium reichlich absetzt. Damit die Abscheidung möglichst vollständig geschehe, muß die Auflösung weder zu stark konzentriert, noch zu stark mit Natrum übersetzt seyn.

Die nach vollendeter Niederschlagung abfiltrirte Flüssig-

figkeit, wird wieder mit soviel Salzsäure versetzt, daß sie merklich sauer ist; nach dem Erkalten wird sie mit Salmiak gefällt, der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und mit kleinen Mengen Wassers mehrmals ausgewaschen. Die Flüssigkeiten enthalten noch Platin und etwas Iridium, welche man durch eine Schwefelverbindung fällt, und wie vorhin behandelt.

Das durch dieses Verfahren erhaltene dreifache Salz muß, wenn es recht rein ist, eine hell goldgelbe Farbe haben. Salpetersäure, die es im Sieden auflöst, darf ihm keine dunklere Farbe geben, als die größte Anhäufung von Krystallen hat, welche sich beim Erkalten bilden.

Uebrigens hat man ein leichtes Mittel, auch die kleinste Spur von Iridium in diesem Salze zu entdecken. Man darf nur eine kleine Menge desselben reduciren, das Metall (oder, wenn man lieber will, grade zu, das in diesem Fall zerlegt werdende dreifache Salz) in salpetrige Salzsäure auflösen, das Metall aufs Neue durch eine nur eben hinreichende Menge Salmiaks niederschlagen, und die Lauge nach Absonderung des Niederschlags verdunsten. Ist das Salz welches sie giebt hellgelb, so darf man von der Abwesenheit des Iridiums überzeugt seyn; ist dasselbe hingegen roth, so ist Iridium vorhanden, und man muß, wenn man anders das Platin ganz rein haben will, die ganze Menge des Niederschlags auf eben angeführte Art behandeln.

Noch bemerkt Descotils, daß die Reduktion des dreifachen Platinsalzes durch die Hitze Vorsicht erfordert, wenn man sie mit großen Quantitäten unternehmen will, indem die oft entstehenden Dampfströme einen großen Theil des Salzes fortführen, wenn man in einem Tiegel arbeitet. Er trocknet daher vorher das Salz in einer Porzellan- oder Zinnschale, vollendet dann die Reduktion in einer irdenen Retorte und wäscht hierauf das Metall, welches ein

schwammartiges Ansehn hat, so lange aus, bis es nichts Auflösliches mehr enthält, läßt es selbst mit etwas Schwefelsäure kochen, und wäscht es wieder aus. Löset man nun dieses Metall nochmals auf (wozu man bei diesem Grade der Zertheiltheit einer nur geringen Menge Säure bedarf), so erhält man, wenn die Auflösung wieder mit Salmiak gefällt, und der mit kleinen Antheilen Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wie vorhin reducirt wird, das Platin in dem höchsten Grade der Reinheit, in welchem wir dasselbe kennen. (Memoires de la Societé d'Arcueil T. I. p. 370 et suiv. übers. im Journ. für Chem. und Phys. B. V. S. 321 ff.)

Der Methode von Mousin Puschkin das Platin zu reinigen, um es dann leichter bearbeiten zu können, wurde im vorigen Artikel schon Erwähnung gethan.

Die älteren Versuche das Platin zu schmelzen um Gefäße daraus verfertigen zu können, mußten unvollkommen ausfallen, weil es an einer genauen Kenntniß der Bestandtheile des rohen Platins fehlte; und nie konnte man hoffen, dadurch reines Platin zu erhalten. Einige derselben sollen hier nur kurz angeführt werden.

Sickingen reinigte das Platin durch Amalgamation, löste es in salpetriger Salzsäure auf, schied das Eisen durch blausaures Kali ab, welches nach Klaproth auch durch bloßes Natrum geschehen kann, und fällte das in der Auflösung zurückgebliebene Platin durch Salmiak. Der Niederschlag wurde einem heftigen Feuersgrade ausgesetzt, und das Schmelzen mit dem Schmieden verbunden. (Crel's neueste Entdeck. Th. VI. S. 141 ff.) Einem ähnlichen Verfahrens das Platin zu reinigen bedienten sich de l'Isle (Crystallogr. Vol. III. p. 488.) und Bergmann (Opusc. II. 178. sq. et 491.)

Achard brachte das Platin mit gleichen Theilen

weißem Arsenik und Weinstein Salz in einem wohl verklebten hessischen Schmelztiegel in Fluß. Das erhaltene Metallgemisch war spröde und stöß nach dem Glühen. Es wurden aus demselben Gefäße gegossen, durch Glühen wurde das Arsenik verflüchtigt, und durch Hämmern den Gefäßen Festigkeit ertheilt.

Welletier suchte das Platin durch Phosphor zu reinigen. Er setzte zwei Theile Platin mit einem Theile Phosphorglas und  $\frac{1}{2}$  Kohle einer Temperatur aus, bei welcher Gold schmelzt. Das dadurch erhaltene phosphorhaltige Platin wurde viermal nach einander in Kupellen geschmolzen, dadurch wurde der Phosphor theils abgeschoben, theils verbrannte er, theils verschlackte sich ein Theil der dem rohen Platin beigemischten Metalle. Durch Detonation des phosphorhaltigen Platins mit oxydirtsalzsaurem Kali wurde dasselbe noch mehr gereinigt.

Jeannetty in Paris bedient sich folgendes Verfahrens, bei welchem das von Achard angegebene zum Grunde liegt, um mehrere Pfunde des Platins zu verarbeiten:

Er mischt drei Mark rohes Platin mit sechs Mark weißem Arsenik und zwei Mark gereinigter Pottasche zusammen. Von dieser Mischung trägt er in einen wohl erhitzten Schmelztiegel, welcher ungefähr vierzig Mark faßt, den dritten Theil ein. Es wird eine starke Hitze gegeben, dann der zweite, hierauf der dritte Theil der Mischung zugesetzt, und jedesmal vorher das im Tiegel Befindliche mit einem Platinstäbchen umgerührt. Man hält nun das Ganze in einem heftigen Feuer, und wenn alles gehörig fließt, nimmt man den Schmelztiegel heraus und läßt ihn erkalten. Nach dem Zerbrechen des Schmelztiegels findet man ein wohlgeschlossenes Metallkorn, das durch ein zweites, oft durch ein drittes Schmelzen, mit den oben angegebenen Substanzen völlig vom Eisen gereinigt werden muß.

Nach Beendigung dieser Arbeit, nimmt man Schmelztiegel mit flachen Boden, die ungefähr  $3\frac{1}{2}$  Zoll im Durchmesser haben, macht sie glühend und trägt in dieselbe drei Mark von dem durch das oben angegebene Verfahren gereinigten Platin mit gleichen Theilen Arsenik und einer Mark gereinigter Pottasche ein. Es wird ein starkes Feuer gegeben, und wenn die Masse geschmolzen ist, nimmt man die Ziegel aus dem Feuer und stellt sie recht horizontal, damit die Platinkuchen durchgängig einerlei Dicke erhalten. Nach dem Zerbrechen der Schmelztiegel findet man ein reines klingendes Metallstück, welches gewöhnlich drei Mark drei Unzen wiegt.

Nach Feannety's Beobachtung erfolgt die Reinigung des Platins um so leichter und schneller, je größer die Menge des Arseniks ist, welche sich mit demselben verbunden hat. In diesem Zustande wird das Metall in einen Ofen gebracht, welcher mit einer Muffel versehen ist, die nicht höher seyn darf, als die auf ihre schmale Seite gestellten Platinkuchen, welche etwas schräg gegen die Seitenwände der Muffel angelehnt werden. Auf jeder Seite der Muffel werden ungefähr drei derselben aufgestellt, und die Muffel wird gleichförmig erhitzt. So wie die Platinkuchen anfangen auszudunsten, werden die Oeffnungen des Ofens verschlossen, um denselben Feuergrad zu erhalten. Auf letzterem Umstande beruhet vorzüglich das Gelingen der Arbeit; denn durch einen zu starken Feuergrad würde, wenn er auch nur kurze Zeit anhielte, die ganze Arbeit mißglücken.

In diesem Ofen läßt man das Platin sechs Stunden lang. Um die verschiedenen Stücke gleichförmig zu erhitzen, verwechselt man die Plätze derselben. So wie sie aus dem Ofen herausgenommen werden, werden sie in Del getaucht, und abermals sechs Stunden einer Hitze ausgesetzt, bei welcher sich das Del in Dämpfe verwandelt. Diese Operation wird so lange fortgesetzt,

als sich Dämpfe zeigen; hren diese auf; so wird das Feuer so sehr als möglich verstärkt. Das Arfenit verdampft im metallischen Zustande, indem das Del die Reduktion desselben bewirkt.

Nach Beendigung dieser Vorarbeiten, dauert das übrige Geschäft nur noch acht Tage. Die Platinplatten werden vermittelst salpetriger Salzsäure gereinigt, und hierauf so lange in destillirtem Wasser gekocht, bis keine Spur von Säure mehr bemerkbar ist. Dann werden mehrere aufeinander gelegt, dem möglichst stärksten Feuergrade ausgesetzt und stark gehämmert. Das erste Glühen nimmt man in einem Schmelztiegel vor, um zu verhindern, daß in die Platinkuchen, welche vor dem ersten Hämmern ganz schwammicht sind, kein fremder Körper eindringe. In der Folge glüht man sie im freien Feuer, formt sie zu einem Viereck das auf allen Seiten, je nach dem sein Volumen größer oder kleiner ist, längere oder kürzere Zeit gehämmert wird. Fourcroy, Syst. des connoiss. chim. Vol. VI. p.410 et suiv. Auszug von S. Wolff B. II. S. 631 ff.

Man sehe außer den angeführten, die bei'm vorhergehenden Artikel befindlichen Schriften.

Polirschiefer. *Silex schistus politorius*. Dieses Fossil kommt vom Kritschelberge bei Rutschlin  $\frac{3}{4}$  Stunden von Bilin in Böhmen. Es wird stets derb in ganzen Flöthschichten angetroffen. Im Haupt- und Längenbruch ist es zart und dünnblättrig schiefrig, und läßt sich leicht nach dieser Richtung in dünne Scheiben trennen; ist locker, mürbe und äußerst leicht zerreiblich, auch etwas abfärbend; es hängt sich nur wenig an die Zunge.

Es bestehet aus äußerst zart- und feinerdigen Theilchen, ist matt und undurchsichtig; zwischen den Fingern zer-



zerrieben, nur mager, nicht scharf und rauh anzufühlen, greift daher Metalle auch nur schwach an, und dient demnach zum Putzen und Feinpoliren derselben, daher der Name Silbertrippel, unter welchem dieses Fossil im sächsischen Erzgebirge bekannt ist.

Von Farbe ist es selten vollkommen weiß, gewöhnlich gelblichweiß und isabellgelb; meistens streifenweise abwechselnd. Hundert Theile davon saugen in einem Zeitraume von 12 — 24 Stunden 117 Theile Wasser ein, wodurch der Stein nach der blättrig-schieferigen Richtung sich gewöhnlich in dünne Scheiben trennt, aber nicht wie Thon zerfällt. Nach vollständigem Einsaugen des Wassers ist sein wahres specifisches Gewicht 1,909 bis 1,911. Das scheinbare spec. Gewicht vor dem Einsaugen ist wegen Lockerheit der Masse und der vielen eingeschlossenen Luft 0,590 bis 0,606; es zeigt sich daher der Stein für einen Augenblick auf dem Wasser schwimmend. Für sich ist er unschmelzbar.

In 100 Theilen dieses Fossils fand Buchholz:

Kieselerde	79
Kalkerde	1
Alaunerde	1
Eisenoxyd	4
Wasser	14
	<hr/>
	99

(Journ. für Chem. u. Phys. B. II. S. 28 ff.)

Pompholyx s. Zink.

Porzellan s. Töpferwaare.

Pottasche s. Kali.

Präzipitat s. Niederschlag.

Prasem s. Quarz.

Prehmit. *Silex Prehnites Wern. Prehnite.*  
 Bis jetzt hat man den Prehmit nur allein von apfelgrüner, grünlichgrauer, sich etwas dem Berggrün nähernder und grünlichweißer Farbe angetroffen. Diese Farben kommen fast von allen Graden der Höhe vor.

Man muß zwei Arten desselben unterscheiden: den blättrigen und faserigen Prehmit.

Den blättrigen findet man verb und krystallisirt. Die Krystalle sind theils in Gruppen zusammengehäuft, theils liegen sie durcheinander. Sie scheinen vierseitige Prismen mit diëdrischen Zuschärfungen zu seyn. Zuweilen sind die Krystalle unregelmäßige sechsseitige Tafeln, zuweilen rhomboidale, flache Parallelepipeden.

Der Haupt- oder Längenbruch dieser Art ist meist, jedoch nicht ganz vollkommen, blättrig, selten strahlig; der Querbruch uneben, von feinem Korn. Die Krystalle sind äußerlich fast immer glänzend; auf dem Hauptbruche ist der blättrige Prehmit glänzend, was sich meist dem Wenigglänzenden nähert; im Querbruche hingegen wenig glänzend.

Er ist fast immer halbdurchsichtig, welches beim Verbren zuweilen dem Durchscheinenden, bei einigen Krystallen dem Durchsichtigen nahe kommt.

Er ist hart, doch in keinem hohen Grade; spröde, leicht zersprengbar und nicht sonderlich schwer, das in's Schwere übergeht. Sein specifisches Gewicht beträgt nach Hauy 2,6969.

Vor dem Ldthrohre schäumt der Prehmit noch bestän-

tiger als der Zeolith, und schmilzt zu einem braunen Email.

In 100 Theilen des blättrigen Prehnits vom Kap fand Klaproth:

Kieselerde	43,83
Thonerde	30,33
Kalkerde	18,33
Eisenoxyd	5,66
Luft und Wasser	1,16
	<hr/>
	99,31

(Schriften der Gesellsch. naturf. Freunde zu Berlin B. VIII. S. 217.)

Hassenfratz fand in einem von ihm untersuchten Exemplare dieses Fossils aus der Dauphiné:

Kieselerde	50,0
Thonerde	20,4
Kalkerde	23,3
Eisen	4,9
Wasser	0,9
Kalkerde	0,5
	<hr/>
	100,0

(Ann. de Chim. T. I. p. 208.)

Dieses Fossil ist zuerst von Werner vom Zeolith richtig unterschieden und als eine eigene Gattung in das Mineralsystem aufgenommen worden. Das Exemplar, welches Werner untersuchte, war vom Obersten Prehn vom Vorgebirge der guten Hoffnung gebracht worden; daher der Name Prehnit, welchen dieses Fossil erhielt.

Außerdem hat man es in der ehemaligen Dauphiné angetroffen.

Der faferige Pehnit unterscheidet sich in der Farbe wenig von dem blättrigen. Er wird herb und in nierenförmigen Stücken gefunden. Er ist matt, im Innern glänzend, zuweilen nur wenig glänzend, von Wachsglanz, manchmal auch von Perlmutterglanz. Der Bruch dieser Abänderung ist grob- auch zart sternförmig aus einander laufend faferig; zuweilen ist er grobblättrig, in's Blättrige scheinbar übergehend. Er ist durchscheinend, hart und spröde. Sein spezifisches Gewicht beträgt 2,8333.

Der Pehnit, welchen Grottsche unweit Dunbarton in Schottland gefunden hat, gehört zu der letzteren Abänderung (Ann. de Chim. Vol. I. p. 215). Seit der Zeit hat man ihn, in mehreren Gegenden Schottlands, wo er in den Basalt- und Mandelsteingebirgen vorkommt ferner zu Reichenbach und Oberstein angetroffen.

Der Kupholith gehört höchst wahrscheinlich mit dem Pehnit zu derselben Gattung. Bauquelin fand als Bestandtheile desselben:

Rieselerde	48
Alaunerde	24
Kalkerde	23
Eisenoxyd	4

---

 99

Probiren. Docimasia. *Efsai*. Das Probiren besteht in chemischen Operationen, welche man im Kleinen anstellt, um zu bestimmen, wie viel Metall und andere Körper in einem Erze enthalten sind, oder auch um den Gehalt des Goldes und Silbers festzusetzen; der Inbegriff der hierzu erforderlichen Arbeiten macht die Probirkunst aus.

Man unterscheidet Proben auf dem trockenen

und Proben auf dem nassen Wege. Da bei Erzen die Proben darum angestellt werden, um auszumitteln, auf welches Metall ein neuanbrechendes Erz mit Vortheil benutzt werden könne, und auf welche Art es sich am Zweckmäßigsten bearbeiten lasse, so wird, da das Ausbringen der Erze durch Auszuschmelzen geschieht, die Probe auf dem trockenen Wege die angemessenste seyn. Diese ist ein Schmelzprozeß im Kleinen. In dieser Hinsicht pülvert man das Erz, und beschickt es mit den nöthigen Zuschlägen in den erforderlichen Verhältnissen. Man bringt das Gemenge in eine Probirtute, deren Hals mit einem locker schließenden Stöpsel verwahrt wird, und setzt es einer hinreichenden Glühhitze in einem starkziehenden Windofen, oder vor einem doppelten Blasebalge aus. Nachdem der Inhalt des Gefäßes gehörig geflossen ist, läßt man dasselbe langsam erkalten. Man zerschlägt es alsdann behutsam mit einem keilförmigen Hammer, worauf man das Metallorn unter der Schlacke, welche sich leicht davon abschlagen läßt, findet.

Von Erzen, welche eine beträchtliche Menge Schwefel oder Arsenik enthalten, die demnach ehe sie ausgeschmolzen werden können, geröstet werden müssen, muß auch die Probe, der Röstung unterworfen werden, um die Röstung im Großen zu kontrolliren. Zur Schmelzprobe auf dem trockenen Wege ist es jedoch für die Abscheidung des Schwefels nicht immer nöthig, die Erze vorher zu rösten, indem man im Kleinen eine hinlängliche Menge Eisen zuschlagen kann, welches im Großen nicht immer vortheilhaft seyn würde.

Bei Erzen, welche das Metall gebiegen enthalten, bringt man das Gestein in Fluß, wozu man schickliche Schmelzmittel, Borax, Fluß s. diese Artikel wählt. Das Metall senkt sich, vermöge seines größeren specifischen Gewichtes in der hinlänglich dünn fließenden Schlacke zu

Boden. Man hat den Vorschlag gemacht, bei Erzen in welchen das Metall mit Schwefel verbunden ist, die Abscheidung des letzteren bloß durch Kali zu bewirken, das, wenn es in einer Menge, welche die des Schwefels fünf bis sechsmal übertrifft genommen wird, diesen auflöst und dem Metalle entziehet, ohne von diesem eine beträchtliche Menge aufzulösen.

Dieses Verfahren ist jedoch keinesweges allgemein anwendbar. Läßt sich gleich dem schwefelhaltigen Blei der Schwefel dadurch entziehen, so wird doch bei andern schwefelhaltigen Erzen sich dadurch keinesweges eine vollständige Abscheidung des Schwefels bewirken lassen.

Erze, in welchen sich das Metall im oxydirtem Zustande befindet, werden mit schwarzem Fluß beschickt, es ist auch wohl vortheilhaft, den Tiegel mit einem Teige aus Kohlenstaub, Wasser und Tragantgummi auszufüttern, wobey man aber ja darauf zu sehen hat, daß derselbe vor dem Gebrauche gehdrig trocken werde. Wenn das Erz nicht sehr leicht flüßig ist, so muß man außerdem noch Borax zusetzen, damit das hergestellte Metall sich senken könne. In manchen Fällen wendet man statt des schwarzen Flußes auch Pech an, das im Anfange der Arbeit sich verkohlet, und dessen Kohle dann zur Herstellung dient. Wo nur dieses angewandt wird, setzt man zu gleicher Zeit Borax zu.

Zur Decke bey allen diesen Proben dient abgekühltes Kochsalz, bei strengflüssigen Erzen, welche eine starke Glühbize erfordern, bei welcher Glas schmilzt, geschliffenes Glas. Damit die Könige leicht aus der konischen Vertiefung der Probirtute lösgen, ist es nützlich, diese mit gebranntem Borax auszustreichen.

Bei den Proben auf dem trockenem Wege geht immer eine nicht unbeträchtliche Menge Metall in die Schla-

ke. Da jedoch die Schmelzprozesse im Großen selten eine verhältnißmäßig so große Ausbeute geben, als die Probe liefert, so bleibt sie dennoch mehr als hinreichend. Will man übrigens den Metallgehalt eines Erzes sehr genau kennen lernen, so zieht man die Probe auf nassem Wege vor. Man löst zu dem Ende das gepulverte Erz in einer schicklichen Säure auf, oder zieht vermittelst einer Säure die auflösblichen Theile aus; fällt das aufgelöste Metalloxyd durch ein schickliches Fällungsmittel, wäscht den Niederschlag wohl aus und trocknet ihn. Das Metalloxyd wird nicht reducirt, um den etwanigen Verlust zu vermeiden, sondern aus dem Gewichte des Oxyds, das Gewicht des in demselben befindlichen Metalles geschlossen, indem man sich vorher durch Versuche von der Menge Sauerstoff, die sich mit einem gegebenen Quantum des Metalles verbindet, überzeugt. Man sehe Bergmann, de docimasia mineralium, in seinen Opusculis Vol. II. p. 399. sqq. und Encyclopädie der gesammten Chemie, abgefaßt von Friedrich Hildebrandt Heft XIII. S. 1047 ff. so wie auch diejenigen Artikel in diesem Wörterbuche, welche von den Erzen der besondern Metalle handeln.

Von dem Probiren des Goldes und Silbers auf die Feine, um den Gehalt des Goldes und Silbers in einer bestimmten bestimmten Menge der mit andern Metallen legirten Metallmassen zu finden, sehe man die Artikel: Gold und Silber.

Pulverung, s. Theilung, mechanische.

Pyrop s. Granat.

Pyrometer, Feuermesser. Pyrometrum. Pyromètre. Die Thermometer (s. diesen Artikel) können

nur zur Messung der Veränderungen in der Temperatur der Atmosphäre, oder andern nicht sehr hohen Temperaturen gebraucht werden. Diejenigen Substanzen, durch deren Ausdehnung und Zusammenziehung man bei diesen Werkzeugen die Veränderungen in der Temperatur schätzt, sind vorzugeweise Alkohol und Quecksilber; sie werden demnach aufhören, den beabsichtigten Zweck zu erfüllen, sobald die Temperatur so hoch wird, daß dadurch jene Flüssigkeiten in Dampf verwandelt werden. Dieses ereignet sich bei den Weingeistthermometern bei einer Temperatur die ungefähr  $180^{\circ}$  Fahr., bei den Quecksilberthermometern bei einer Temperatur die ungefähr  $600^{\circ}$  Fahr. gleich ist.

Für den Chemisten ist es jedoch oft von der größten Wichtigkeit weit höhere Temperaturen messen zu können. Er wünscht die Intensität des Feuergrades bestimmen zu können, bei welchem verschiedene chemische Erfolge statt finden; Temperaturen, welche jene Maxima, die durch unsere Thermometer angegeben werden, bei weitem übertreffen. Dieses sucht er durch das Pyrometer zu erreichen.

Unter den verschiedenen Einrichtungen, welche in dieser Hinsicht angegeben worden sind, verdient vorzüglich das Pyrometer von Wedgwood genannt zu werden; weil es unter allen dem beabsichtigten Zwecke noch am besten entspricht.

Wedgwood ging bei der Konstruktion dieses Werkzeuges davon aus, daß der Thon, wenn man ihn dem Feuer aussetzt, in ein kleineres Volumen zusammengezogen wird, und daß das Volumen desselben, auch nach dem Erkalten sich nicht wieder vergrößert. Diese Verminderung des Volumens steht ferner mit dem Grade der Hitze, welchem die Substanz ausgesetzt worden, im Verhältniß. Diese scheinbare Anomalie des Thon's, der zufolge er eine Ausnahme von der allgemeinen Regel macht: daß alle



Körper von der Wärme ausgebehnt werden, rührt davon her, daß Wasser und luftförmige Flüssigkeiten durch die Wirkung des Feuers aus ihm geschieden werden.

Zu diesem Pyrometer gehören zwei Hauptstücke: eine Anstalt um die Raumverminderung der Thonstücke, nachdem sie dem Feuer ausgesetzt worden, zu messen, oder der Maaßstab; dann kleine Thonstücke von bestimmter Länge, welche durch die Größe der Raumverminderung, die sie in einem bestimmten Feuersgrade erleiden die Dichtigkeit desselben anzeigen.

Der Maaßstab wird entweder von Messing oder Platin verfertigt. Er bestehet aus einer Platte, auf welcher zwei Lineale von derselben Materie so befestigt sind, daß sie einen konvergirenden Kanal bilden. An dem Ende wo sie am weitesten von einander absehen, beträgt ihre Entfernung einen halben Zoll, an den andern Ende, wo sie sich einander am meisten nähern  $\frac{3}{8}$  Zoll. Die ganze Länge des Kanals von einem Ende zum andern ist in 240 gleiche Theile eingetheilt, da nun der ganze Kanal 24 Zoll lang ist, so ist jeder Theil gleich  $\frac{1}{10}$  eines Zolles. Die Abtheilungen werden von dem weiteren Ende des Kanals gegen das schmalere hin gezählt. Ist nun ein Körper so eingerichtet, daß er, wenn er noch nicht dem Feuer ausgesetzt war, genau in das weitere Ende des Kanals paßt, so ist begreiflich, daß, wenn sein Volumen durch die Wirkung des Feuers vermindert wird, er dann weiter in dem Kanal müßte fortgeschoben werden können, und zwar um so weiter, je kleiner sein Volumen wurde.

Die Thonstücke erhalten die Gestalt von Zylindern, welche an der einen Seite etwas abgeplattet sind. Da die verschiedenen Thonarten durch gleiche Wärmegrade verschieden zusammengezogen werden, so suchte Wedgwood eine Zusammensetzung auszumitteln, welche sich immer gleichförmig zusammenzoge. Versuche überzeugten ihn, daß

eine Mischung aus zwei Theilen Cornwallischem Porzellanthon und einem Theil Maunerde die verlangte Eigenschaft besitze. Die Maunerde verschaffte er sich dadurch, daß er Alaun in Wasser auflöste, die Auflösung durch Kali fällte, und den Niederschlag reichlich mit kochendem Wasser auswusch.

Der Thon muß mit der Maunerde auf das Innigste gemengt werden. Die Masse erhält vermittelst einer Form die Gestalt eines Zylinders, sie wird dann in Stücke von der erforderlichen Länge zerschnitten, die fast eben so lang sind, als sie im Durchmesser halten. Sie werden hierauf im Feuer bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, damit sie etwas Härte erhalten, und leichter transportirt werden können. Vor der Anwendung müssen die Thonstücke gemessen werden, indem man sie an das weiteste Ende des Kanals bringt. Findet irgend ein Unterschied statt, so muß, wofern der Zylinder zu groß seyn sollte, er vorher auf die erforderliche Länge zurückgebracht werden; sollte er etwas zu klein seyn, so muß die Anzahl der Grade, um welche er zu klein ist, sorgfältig bemerkt, und bei der Anwendung nachmals abgezogen werden.

Will man von diesem Pyrometer Gebrauch machen, so legt man einen von den Thonzylindern in das Feuer, dessen Intensität man messen will; und läßt ihn so lange darin verweilen, bis er die ganze Intensität der Hitze erfahren hat. Man nimmt ihn dann heraus, läßt ihn erkalten, und bringt ihn an den Maasstab; indem man ihn nehmlich zwischen den beiden Linealen, so weit hineinschiebt, als es die nunmehrige Länge des Zylinders erlaubt. Die an der Stelle bis zu welcher er geschoben werden kann befindliche Zahl, giebt die Größe seiner Verkürzung an, und hieraus läßt sich der Grad der Hitze schätzen, welcher der Thonzylinder ausgesetzt war.

Ein schon zum Messen eines Feuergrades gebrauch-

ter Zehnzylinder, kann zwar wieder zur Bestimmung höherer Wärmegrade, nie aber zu Angaben von geringeren Graden der Hitze gebraucht werden.

Wedgwood hat das Verhältniß, in welchem die Grade seines Pyrometers mit denen des Fahrenheit'schen Quecksilberthermometers stehen, zu bestimmen gesucht. Die Auseinandersetzung seines Verfahrens würde hier zu weitläufig seyn; es genüge demnach hier bloß das von ihm gefundene Resultat anzuführen; dem zufolge glaubte,  $1^{\circ}$  seines Pyrometers gleich  $130^{\circ}$  Fahrenheit, und seinen Nullpunkt gleich  $1077,5^{\circ}$  nach Fahrenheit's Thermometer setzen zu können.

Folgende Tabelle enthält eine Nebeneinanderstellung mehrerer korrespondirender Wärmegrade von Wedgwood's Pyrometer und Fahrenheit's Thermometer:

Endpunkt der Skale von Wedgwood's Pyrometer	Fahrenh.	Wedgw.
Größte Hitze eines Windofens von 8 Zoll im Durchmesser, die, Porzellan von Nanking weder schmelzte, noch erweichte	32277°	240°
Chinesisches Porzellan ) beste Sorte	21877°	160°
wurde weich ) geringere Sorte	21357	156
	15600	120
Guß Eisen schmolz völli	20200	150
Wristoker Porzellan widerstand	18627	135
Guß Eisen fängt an zu schmelzen	17977	130
Größte Hitze einer gemeinen Schmelzdeesse	17327	125
Größte Hitze eines Glasplattenofens	17197	124
Bow Porzellan verglast	16807	121
Stärkste Hitze eines Flintglasofens	25897	114
Porzellan von Derby verglast	15637	112

	Fahrenh.	Wedgw.
Porzellan von Chelsea verglast . . . . .	14727	105
Steingut backte . . . . .	14337	102
Worcester-Porzellan verglast . . . . .	13297	94
Schmeldehitze des Eisens ) größte	13427	95
) kleinste	12777	90
Milchfarbenedes (schmutzig weißes) Stein- gut backte . . . . .	12257	86
Flintglasofen (schwache Hitze) . . . . .	10177	70
Hitze zur Verfertigung von Glasplatten	8487	57
Delfter-Steingut backte bei . . . . .	6467	41
Feines Gold schmilzt . . . . .	5237	32
Hitze zum Setzen des Flintglases . . . . .	4847	29
Feines Silber schmilzt . . . . .	4717	28
Schwedisches Kupfer schmilzt . . . . .	4587	27
Messing schmilzt . . . . .	3807	21
Hitze zum Einbrennen der Emailfarben	1857	6
Um Tage vollkommen sichtbares Roth- glühen . . . . .	1077	0

Raum bedarf es wohl erinnert zu werden, daß die hier angegebenen Grade von Fahrenheit nur ideal sind. Man denkt sich nemlich in Gedanken die Skale von Fahrenheit's Thermometer willkürlich verlängert, und nimmt an, daß auch über den Siedpunkt des Quecksilbers hinaus, die Ausdehnung desselben eben so gleichförmig erfolge, als unter demselben. Im Grunde kann Fahrenheit's Thermometer in seinen Angaben nicht über 600° hinausgehen.

Bei dieser Vergleichung wird ferner vorausgesetzt, daß die Grade der Wedgwoodschen Skale immer gleiche Wärmevermehrungen ausdrücken, oder daß die Thonzylinder sich genau in dem Verhältnisse der Wärmevermehrung zusammenziehen. Damit stimmen jedoch die Versuche von Miché und Fourmy keinesweges. Diese fan-

den, daß die verschiedenen Thonzylinder keine korrespondirenden Resultate gaben; daß verschiedene Thonzylinder, welche derselben Hitze ausgesetzt wurden, ganz verschiedene Grade anzeigten, und daß überhaupt die Angaben dieses Instrumentes keinesweges allein und unveränderlich von der Intensität der Wärme abhängen, und mit den verschiedenen Graden dieser Intensität im Verhältniß stehen, sondern daß diese von der Dauer der Hitze, von der größeren oder geringeren Genauigkeit, mit welcher die Pyrometerstücke gefertigt werden, und von dem Verhältnisse der Bestandtheile im Thongemische, aus welchem die Thonstücke geformt sind u. s. w. abhängen. Miché Journ. des Min. Vol. XIV. p. 42 et suiv. Fourmy ibid. p. 423 et suiv. übers. im Neuen allgem. Journ. der Chem. B. II. S. 637 ff.

Guyton glaubte in dem Platin einen Körper gefunden zu haben, welcher sich in den verschiedenen Temperaturen gleichförmig ausdehnt und zugleich die größte Hitze aushalten kann, ohne zu schmelzen und oxydirt zu werden. Das von ihm erfundene Werkzeug (Ann. de Chim. Vol. XLVI. p. 276 et suiv.) besteht aus einer dünnen Platte aus Platin, welche horizontal in einen Kanal eingeschoben wird, der in einer Platte aus dem strengflüssigsten Thon, welcher in dem stärksten Feuer gebrannt worden ist, sich befindet. Das Platinstück ruhet an dem einen Ende auf der dichten Thonmasse, welche den Kanal endigt; das andere Ende berührt einen Winkelhebel, dessen längerer Arm einen Zeiger bildet, welcher sich auf einem eingetheilten Gradbogen bewegt. Die Größe der Bewegung des Zeigers, giebt die Größe der Ausdehnung an, welche das Metall in der Hitze erleidet.

Uebrigens haben alle Pyrometer, welche die kleinen Ausdehnungen erwärmter fester Körper durch Nebel, Räucherwerk u. s. w. sichtbar machen sollen, den Nachtheil,

daß die Bewegung selten gleichförmig erfolgt, indem nur zu leicht ein Klemmen der Theile und dadurch ein Hinderniß der Bewegung statt findet.

Eine sehr ausführliche Beschreibung von Wedgwood's Pyrometer findet man in B. LXXII; LXXIV und LXXVI der philosophischen Transaktionen und im Allgemeinen Journal der Chemie B. II. S. 50 ff.

Audere zum Theil weniger zweckmäßige Einrichtungen von Pyrometern sind beschrieben in Gehler's phys. Wörterbuche B. III. S. 565 ff.

Noch verdient bemerkt zu werden, daß man häufig mit dem Nahmen Pyrometer auch diejenigen Werkzeuge belegt, welche gebraucht werden, um die Ausdehnungen verschiedener fester Körper, bei denselben Temperaturen zu bestimmen, und die Pyrometer von Muschenbröck, Ellicot, Smeaton, de Luc u. a. m. gehören in diese Klasse. Von den für diesen Zweck eingerichteten Pyrometern, scheint das von Ramsden das vorzüglichste zu seyn, von welchem man Band LXXV der philosophischen Transaktionen eine genaue Beschreibung findet, welche General Roy entworfen hat.

Pyrophorus, Luftzünder, Hombergischer Maunluftzünder. Pyrophorus Hombergii. *Pyrophore d'Homberg*. Der Pyrophorus ist eine chemische Bereitung, welche die Eigenschaft besitzt sich zu entzünden, wenn sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Homberg (Hist. de l'acad. roy des scienc. de Paris 1710. p. 54 et suiv. und Mem. de l'Acad. roy. des scienc. 1711 p. 49 et suiv. et p. 307 et suiv. übers. in Crell's neuem chem. Arch. B. I. S. 59 und 65) machte im Jahre 1710 diese Entdeckung zufällig, als er Menschenkoth mit Maun destillirte, um aus

dem ersteren ein weißes Del zu ziehen. Lemeroy der jüngere (Mem. de l'Acad. des scienc. de Paris 1714 p. 520. übers. in Crell's neuem Chem. Arch. S. 139; desgl. Mem. de l'année 1715 p. 30. übers. a. a. D. S. 147.) zeigte hierauf (in den Jahren 1714 — 1715) daß statt jener Materialien andere thierische und vegetabilische Substanzen, welche sich in der Hitze verkohlen, zur Bereitung des Pyrophors gebraucht werden können. Cuvigny (Mem. présent. T. III. p. 180.) hat endlich dargethan, daß auch ohne Alaun, durch Behandlung schwefelsaurer Salze mit brennbaren Stoffen Pyrophor erhalten werden könne.

Folgendes Verfahren ist zur Bereitung des Pyrophors sehr bequem: Man röstet ein Gemenge aus drei Theilen Alaun und einem Theile Zucker so lange, unter beständigem Umrühren in einer eisernen Pfanne, bis es in ein schwarzes, kohleartiges Pulver verwandelt ist. Mit diesem Pulver füllt man eine irdene niedrige Kruse mit enger Mündung, bis auf Zweidrittheil an, setzt sie in einen Ziegel mit Sand und stellt diesen in's Feuer. Man erhitzt denselben nach und nach, bis zum Glühen des Gefäßes. Die aus der Mündung derselben sich entwickelnden Dämpfe entzünden sich und brennen mit blauer Flamme. Wenn die Flamme dem Verlöschten nahe ist, verschließt man das Gefäß mit einem Kreidensdöpsel, nimmt den Ziegel aus dem Feuer, und wenn derselbe genugsam erkaltet ist, verstopft man die Kruse mit einem gut passenden Korkdöpsel und verbindet sie mit Blase oder Papier.

Kürzer ist das Verfahren Pyrophor zu verfertigen, daß man fünf Theile gebrannten Alaun mit einem Theile Kohlenstaub vermengt, und das Gemenge auf die beschriebene Art calcinirt. Statt des Kohlenpulvers und Zuckers kann man andere verbrennliche vegetabilische und animalische Substanzen, welche Kohle geben, anwenden.

Süvigny bereitete Pyrophor aus gleichen Theilen schwefelsaurem Natrum und Mehl; ferner aus vier Theilen schwefelsaurem Kali und fünf Theilen Mehl; desgleichen aus gleichen Theilen Zinkvitriol und Kali und halb so vielem Mehl; endlich aus gleichen Theilen Kali und Mehl, denen man ein Viertel Schwefel zugesetzt hatte (Mem. présentés etc. T. III. p. 180). Bergmann erhielt Pyrophor aus einem Theile Natrum, einem Viertel Schwefel und einem Drittel Kohlenstaub (Anmerk. zu Scheffer's chem. Vorles. S. 205. N. 1.); Scheele aus schwefelsaurem Kali mit drei Theilen (dem Volumen nach) Kohlenstaub, die auf ähnliche Art calcinirt wurden.

Wenn der Pyrophor gut gerathen ist, so stellt er ein schwarzes oder schwarzgraues Pulver dar, das sich beim Zutritte der atmosphärischen Luft, vorzüglich wenn es angehaucht wird, erhitzt und dann von selbst entzündet. Er brennt mit Glühen, sibt einen starken Schwefelgeruch aus und hinterläßt eine weißgraue Asche.

Wird der Pyrophor in Sauerstoffgas geschüttet, so verbrennt er heftig, mit einer röhlichen sehr glänzenden Flamme. Beim Verbrennen in atmosphärischer Luft entzieht er dieser das in ihr enthaltene Sauerstoffgas stärker als irgend ein anderer brennender Körper. Es werden kohlensaures Gas und schweflichtsaures Gas gebildet; diese, nebst dem Rückstande, wiegen, den Versuchen von Lavoisier (Mem. de l'acad. roy. des scienc. 1777 p. 563 et suiv. übers. in Crell's neuest. Entdeck. Th. V. S. 168 ff. desgl. in seinen Schriften übers. von Weigel B. III. S. 86.) zufolge, genau soviel, als das Gewicht des absorbirten Sauerstoff's und das des verbrannten Pyrophors zusammen betragen.

In nicht wohl gegen den Zutritt der Luft verwahrten Gefäßen, verliert der Pyrophor, nach und nach, das Vermögen sich von selbst zu entzünden; man kann ihm jedoch



jedoch dasselbe durch erneuertes Glühen, wofern er nur nicht etwa schon verbrannt ist, wiedergeben.

Die Schwefelsäure wird, bei der Bereitung des Pyrophors, indem man sie mit brennbaren Substanzen behandelt, offenbar zersetzt. Es wird Schwefel gebildet, dessen Dämpfe, durch ihre Entzündung, die während der Operation an der Mündung des Gefäßes sich zeigende Flamme veranlassen. Das Kali scheint gleichfalls ein wesentlicher Bestandtheil des Pyrophors zu seyn; denn der Alaun giebt nur insofern Pyrophor, als er Kali enthält, oder wenn dieses nicht der Fall seyn sollte (wenn statt des Kali er etwa Ammonium enthielte) insofern man ihn mit solchen Substanzen in Verbindung bringt, in denen Kali befindlich ist.

Im Pyrophor ist demnach die Bildung eines wahren Schwefelkali unverkennbar. Schon der Geschmack giebt die Gegenwart desselben zu erkennen. Wird er vor dem Verbrennen in Wasser gekocht, so kann man aus der filtrirten Abkochung durch Säuren Schwefelmilch, wiewohl in nur geringer Menge, niederschlagen. Wird die Bereitung des Pyrophors in einer Retorte in Verbindung mit dem pneumatisch-chemischen Apparat vorgenommen; so erhält man kohlen-saures Gas, Wasserstoffgas und es sublimirt sich Schwefel.

Die wesentlichen Bestandtheile des Pyrophors sind demnach Kali, Schwefel und kohlige Substanz. Die Alaunerde hingegen ist ein außerordentlicher Bestandtheil und im Vorhergehenden wurden mehrere Bereitungsarten angeführt, zu welchen keine Alaunerde, wohl aber jene drei Bestandtheile genommen wurden.

Aus diesen Bestandtheilen lassen sich nun die Erscheinungen, welche der Pyrophor darbietet, folgendermaßen erklären: Ein Theil des Kali befindet sich im ägenden

Zustande, ein anderer mit Schwefel verbunden; beide gleichen begierig Feuchtigkeit an. Der in der atmosphärischen Luft befindliche Wasserdunst wird demnach von ihnen verdichtet, und eine beträchtliche Menge Wärmestoff in Freiheit gesetzt; wodurch eine Erhitzung des Pyrophors bewirkt wird.

Die Zersetzung einer bedeutenden Menge Sauerstoffgas erdffnet eine neue Quelle von freierwirdendem Wärmestoff, und die äußerst fein zerkleinerte Kohle, erleichtert, in Verbindung mit dem Schwefel, die Entzündung ungemein.

Diese Erklärung stimmt mit den Erscheinungen, welche die Selbstentzündung des Pyrophors darbietet, sehr gut. Der Pyrophor erhitzt sich, ehe er sich entzündet; in ganz trockener Luft erfolgt, wie Scheele (phys. Chem. Schr. B. I. S. 183.) gezeigt hat, die Entzündung desselben nicht; sie wird ferner durch Anhauchen oder schwaches Anfeuchten des Papiers, auf welches man den Pyrophor geschüttet hat, ungemein befördert.

Außer den angeführten Schriften sehe man über den Homberg'schen Luftzänder: Macquer's chem. Wörterbuch von Leonhardi. Zweite Ausg. Th. IV. S. 724 ff. J. A. C. Gren's system. Handb. der gesammten Chem. durchges. und umgearb. von M. S. Klaproth. Th. I. S. 408 ff. Göttling's Bemerkungen über den Luftzänder in Crell's Beitr. zu den chem. Annal. B. I. St. I. S. 60 ff.

Außer dem Homberg'schen Pyrophor, dessen Bestandtheile wie bemerkt wurde, Kali, Schwefel und Kohle sind, giebt es noch andere Zusammensetzungen, welche sich beim Zutritte der Luft entzünden. Hieher gehdrt Reir's metallischer Luftzänder, welcher aus dem mit den Dünsten glühender Sägespäne durchdrungenen Hornblei besteht Priestley Vers. und Beob. über verschiedene Ge-

genst. der Naturlehre B. III. S. 351 ff.); so lassen ferner mehrere Neutralsalze, welche vegetabilische Säuren mit Erden bilden, wenn sie bei einem heftigen Feuer aus einer Retorte destillirt werden, einen Rückstand, der sich, nach Proust, beim Zutritte der Luft von selbst entzündet. Grindel bemerkte, daß jedesmal, wenn er künstliches Berlinerblau einige Zeit über der Lampe erhitzt hatte, bis es ziemlich zersetzt und bräunlich schwarz geworden war, sich dasselbe, wenn das Glas noch heiß zerbrochen wurde, hin und wieder entzündete, vollkommen wie Homberg'scher Pyrophor. (Neues allgem. Journ. der Chem. B. I. S. 661).

## Q.

### Quarz. Silix Quarzum Wern. Quartz.

Dieses Fossil kommt sehr häufig, fast in allen Gegenden und Gebirgen vor. Man findet es derb und krystallirt. Die primitive Form seiner Krystalle ist nach Hauy ein Parallelepipedum, dessen Seitenflächen Rhomben sind, welche Winkel von  $96^\circ$  und  $84^\circ$  haben; so daß das Parallelepipedum sich sehr dem Würfel nähert. Die gewöhnlichste Varietät ist ein Dodekaëder, welches aus zwei sechsseitigen Pyramiden, die mit ihren Grundflächen an einander gefügt sind, gebildet wird. Die Seitenflächen der Pyramiden sind gleichschenklige Dreiecke, von denen der ungleiche Winkel an der Spitze  $40^\circ$ , die beiden gleichen Winkel an der Basis, jeder  $70^\circ$  halten. Die Seitenfläche der einen Pyramide ist gegen die angränzende der andern unter einem Winkel von  $104^\circ$  geneigt.