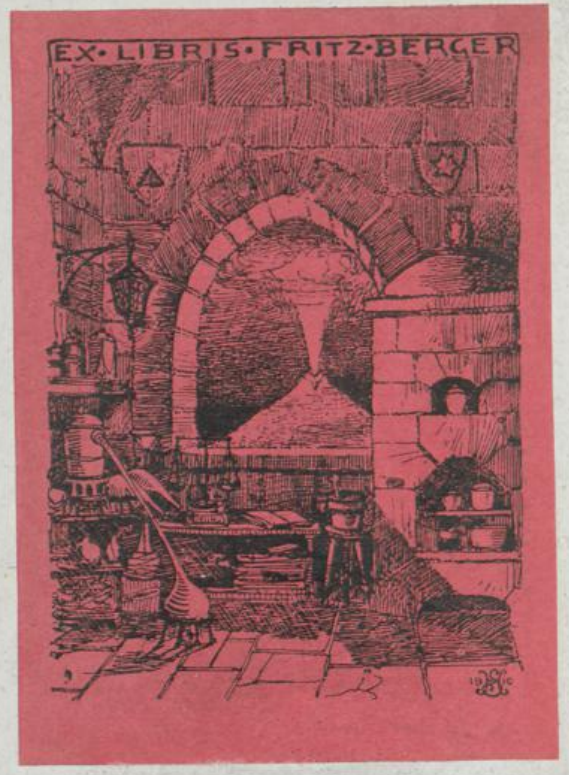
Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0001-9
DFG

B5
53



Dv 332/2,2

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0002-5
DFG

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
– Medizinische Abt. –
DÜSSELDORF
V 1056

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0003-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0004-6
DFG

Lehrbuch der Chemie,

von

J. Jacob Berzelius.

Zweiten Bandes zweite Abtheilung.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0005-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0006-7
DFG

7. Kupfer. *(Cuprum.)*

Das Kupfer gehört zu den allgemeinsten Metallen. Man trifft es theils in gediegenem Zustande, und dann in cubischen oder in regelmäßig octaëdrischen Krystallen angeschossen an, theils geschwefelt, theils oxydirt und theils als arseniksaures, kohlensaures und phosphorsaures Kupferoxyd. Dies Metall wird gewöhnlich aus seiner Verbindung mit dem Schwefel gewonnen. In den reichen Kupfergruben Nordamerika's und Sibiriens kommt das Kupfer öfters gediegen in großer Menge vor. Die vornehmste schwedische Kupfergrube liegt bei Fahlun in der Provinz Dalarna.

Das Kupfer ist seit undenklichen Zeiten bekannt gewesen, weit früher als man das Eisen kannte, und es machte das Hauptmaterial in den Waffen und schneidenden Werkzeugen der ältesten Völker aus, welche gewöhnlich aus Kupfer, mit einer Portion Zinn versetzt, bestanden. Die Griechen und die Römer erhielten die größte Menge ihres Kupfers von der Insel Cypern, woher es den Namen *Cyprium* bekam, welches nachher in *Cuprum* umgeändert wurde.

Die gewöhnlich vorkommenden Kupfererze sind entweder reines Schwefelkupfer, von den Bergleuten graues Kupfererz genannt, und bisweilen Kupferlazur, welches das kupferreichste ist, aber nur selten in großer Menge gefunden wird, oder gelbes Kupfererz, welches aus einer chemischen Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelkupfer besteht, und worin das relative Verhältniß der beiden Schwefelmetalle

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0007-3
DFG

sehr oft verschieden ist. Dieses Erz wird mit noch mehr Schwefeleisen gemischt, wenn es nicht damit von der Natur hinreichend gemengt ist, so daſs das Gemenge höchstens 8 pro Cent Kupfer enthält, wonach die Masse in eigenen Oefen oder sogenannten Rostgruben geröstet wird. Hiebei verbrennt der gröſste Theil des Schwefels, und die Metalle werden in basische schwefelsaure Salze umgeändert, die mit der Bergart und den noch nicht gerösteten Theilen des Erzes gemischt sind. Diese geröstete Mischung wird mit Zusatz von quarzhaltigen Mineralien niedergeschmolzen, wenn das Erz nicht eine hinreichende Menge davon enthielt, in eignen Oefen, Suluoefen genannt, wobei die Schwefelsäure zu Schwefel und das Kupferoxyd zu Kupfer reducirt werden. Es wird hier Schwefelkupfer wieder gebildet, während das meiste des Eisens mit der Kieselerde zu einer leichtflüssigen Schlacke sich verbindet; diese besteht aus einem Eisenoxydulsilicat, worin der Sauerstoff des Eisenoxyduls dem der Kieselerde an Menge gleich ist. Das Schwefelkupfer, welches am schwersten ist, sammelt sich in einer Grube am Boden des Ofens, und die leichtere Schlacke, welche obenauf schwimmt, wird abgenommen. Man sucht hierbei die Schlacke so leichtflüssig wie möglich zu erhalten, welches von richtigen Proportionen zwischen der Kieselerde und dem Eisenoxydul abhängt: weil, wenn die Schlacke nur langsam flieſst, kleine Theile des Schwefelkupfers, die nicht schwer genug sind, um darin niederzusinken, davon zurückgehalten werden und mit der Schlacke verloren gehen. Man nennt jetzt das geschmolzene Schwefelkupfer Skärsten. Es enthält noch viel Schwefeleisen.

Die Masse dieses Schwefelkupfers wird jetzt zerschlagen und in eigenen, mit Dächern versehenen Oefen geschmolzen. Diese Operation dauert mehrere Wochen und fordert Uebung und Geschicklichkeit der Arbeiter. Es verwandelt sich bei dieser Gelegenheit das Kupfer in Oxyd. Man reducirt dieses Oxyd mit Kohle unter Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, deren Kieselerde das Ei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0008-9 DFG

senoxydul wegnimmt, womit die Kieselerde zur Schlacke schmilzt, und das reducirte Kupfer, welches noch Eisen, Schwefel, Silber und nicht selten Kobalt und Nickel enthält, bekommt den Namen Rohkupfer. Das erhaltene Rohkupfer wird durch Umschmelzung in einem eigenen Ofen gereinigt, wobei Schwefel, Eisen und überhaupt die darin enthaltenen verbrennlicheren Stoffe oxydirt und verschlackt werden. In diesem Reinigungsprozefs nimmt man gewöhnlich zu einem Male eine Kupfermasse, die 3 Fufs im Durchmesser hat und 2 Fufs dick ist. Nachdem man sie hinreichend gereinigt hat, wirft man Wasser auf die Oberfläche des gereinigten Metalls; es bildet sich dadurch ein erstarrter Kuchen, welcher abgezogen wird, und dieses wird wiederholt bis die ganze Kupfermasse auf diese Art erstarrt und ausgezogen ist. Dieser Prozefs wird das Gaarmachen genannt, und man nennt das gereinigte Kupfer Gaarkupfer (Rosette-Kupfer). Es stellt sich bei dieser Gelegenheit eine eigene Erscheinung ein, die noch nicht recht erklärt worden ist. Nachdem das Kupfer eine Zeit lang in Flufs gewesen ist und entblöfst gestanden, wobei es von den Arbeitern fleifsig abgeschäumt wird, entsteht oft eine Art von Kochen, es zerplatzen eine Menge Blasen auf der Oberfläche des Metalls und verursachen ein Spritzen von metallischem Kupfer, welches, wenn man über einem Theil der Oberfläche des Metalls eine Eisenschaufel hält, als das feinste Mehl auf die Schaufel herunter fällt. Man nennt dieses Kupferpulver, welches aus lauter sphärischen Körnern besteht, Spritzkupfer *).

---

*) Lucas, welcher fand, dafs das Silber im Schmelzen Sauerstoff aufnimmt, den es im Augenblick des Erstarrens wieder abgiebt, hat wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs dieses auch mit dem Kupfer der Fall sei, woraus denn folgen sollte, dafs die Entwickelung von Sauerstoffgas diese Erscheinung verursachen würde; derselbe hat die Entwickelung des Sauerstoffgases dadurch zu bestätigen gesucht, dafs Kupfer, in Wasser gegossen, das Wasser mit Heftigkeit umherschleudert, welches von einer schnellen Gasentwickelung herrühren würde. Aber

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0009-8 DFG

Das reine Kupfer hat eine rothe Farbe, und theilt, wenn es mit schwitzigen Händen angefaſst wird, diesen einen eigenen, höchst unangenehmen Geruch mit. Es ist eines der geschmeidigsten Metalle. Es kann zum dünnsten Blatte ausgehämmert und zum feinsten Drath ausgezogen werden. Dabei hat es doch einen sehr starken Zusammenhang, so daſs ein Kupferdrath von $\frac{78}{1000}$ Zoll im Durchmesser, nach von Sickingen, eine Schwere von 302 Pfund, ohne zu zerreiſsen, tragen kann. Das Kupfer schmilzt bei 27 Pyrometergraden, gegen + 788° des Thermometers, und krystallisirt, beim langsamen Erkalten, in Octaëdern. Bei der Rothglühhitze ist es wenig geschmeidig. Das Kupfer ist einer der besten Leiter der Wärme, und dieſs ist vermuthlich die Ursache, weswegen, wenn Kupfer gegossen werden soll, die Formen völlig trocken sein müssen; denn die geringste Feuchtigkeit verursacht eine starke Explosion, welche die glühende Masse umherschleudert. Das eigenthümliche Gewicht des Kupfers im geschmolzenen Zustande fällt oft verschieden aus, weil es nicht selten kleine Höhlungen hat; daher kommt es auch, daſs man es so verschieden angegeben hat. Das richtigste scheint 8,667 für geschmolzenes und 8,723 für geschmiedetes oder gewalztes Kupfer zu sein. Brisson giebt letzteres zu 8,878 an, und Hatchett fand das eigenthümliche Gewicht des reinsten Fahluner Kupfers = 8,895.

Das Kupfer hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Es zersetzt das Wasser nicht, welche Temperatur man auch dazu anwenden mag, und wenn es mit concentrirter Salzsäure gekocht wird, giebt es kaum eine Spur von entwickeltem Wasserstoffgas. In der Luft wird es nicht oxydirt, wenn es nicht zugleich mit Wasser in

---

Chaudet hat gezeigt, daſs oxydationsfähigere Metalle als Kupfer, z. B. Zink, Wismuth, Antimon, dieselben Explosionen machen, wenn sie in glühendem Zustande ins Wasser gegossen werden, und daſs ein geringer Gehalt, z. B. von 2 p. C. Kupfer im Silber, letzteres hindert, Sauerstoffgas aufzunehmen und zu spritzen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0010-9 DFG

Berührung kommt; ist diefs jedoch der Fall, so bildet es da, wo die Luft es berührt, kohlensaures Kupferoxyd. Bei einer etwas erhöheten Temperatur wird es zwar oxydirt, aber es entzündet sich nicht; daher kommt es, dafs das Kupfer, auch zur Härte des Stahls gebracht, nicht mit dem Feuerstein Funken giebt, denn die abgeriebenen Spähne verbrennen nicht. Aus dieser Ursache bedient man sich in den Pulverfabriken des Kupfers statt des Eisens zu den meisten Instrumenten. Bei einer sehr hohen Temperatur verbrennt das Kupfer mit grüner Flamme, und in einem angezündeten Strom von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas soll es, nach Thomson, mit einem blendenden Glanze brennen. Wenn Kupfer, oder dessen Oxyde, in ein Flammenfeuer geworfen wird, so erhält die Flamme eine grüne Farbe, die bei solchen Flammen, welche nicht stark leuchten, besonders schön ist. Bei gelinderem Glühen überkleidet es sich mit einer Rinde von Oxyd, deren Farbe, nach der ungleichen Menge von Sauerstoff, verschieden ausfällt und entweder roth oder schwarz wird. Im ersten Fall war der Zutritt der Luft geringer und die Oberfläche des Kupfers ist zu Oxydul verwandelt. Man pflegt oft polirte kupferne Gefäfse durch Kunst zu oxyduliren, wodurch sie der Luft und dem Wasser besser widerstehen; und dieses geschieht, wenn sie mit einem Gemenge rothen Eisenoxyds und Wasser übermalt, und darauf zu einem gewissen Grade erhitzt werden, worauf das Eisenoxyd abgewischt wird *). — Wir ken-

*) Das Kupfer kann auch auf nassem Wege oxydulirt werden, und dieses mit weit geringerer Mühe, als wenn es mit Eisenoxyd behandelt wird. Zwei Theile Grünspahn und ein Theil Salmiak werden in Essig aufgelöst. Die Auflösung wird gekocht, abgeschäumt und mit Wasser verdünnt, bis dafs sie blofs einen schwachen Geschmack von Kupfer hat, und bei weiterer Verdünnung auch keinen weifsen Niederschlag mehr absetzt. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, und das Kochgefäfs wird von dem sich während der Verdünnung gebildeten pulverförmigen Niederschlage rein gemacht. Die Flüssigkeit wird wiederum, aber sehr schnell gekocht, damit sie sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0011-5 DFG

nen vom Kupfer drei Oxydationsstufen: das Oxydul, das Oxyd und das Superoxyd.

a) Das Oxydul wird erhalten, wenn 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. Spritzkupfer oder feinen Kupferfeilspähnen gemischt und in einem bedeckten Tiegel geglüht werden, oder noch besser, wenn dünne Kupferbleche schichtweise mit feingeriebenem Kupferoxyd in dünne

---

nicht concentrirt; denn das weifse Pulver würde dann anfangen sich wieder zu bilden. Sobald sie in vollem Kochen ist, wird sie über das zum Bronziren bestimmte Stück, welches vorher fein polirt ist, gegossen. Dieses hat man in ein anderes Kochgefäfs gestellt, welches sogleich aufs Feuer gesetzt wird, damit die heifse Flüssigkeit augenblicklich zu sieden anfängt. Will man Medaillen bronziren, so werden diese gegen einen Rost von Kupfer oder Holz, welcher am Boden des Gefäfses mit eingesetzt worden, auf die Kante gestellt. Die Medaillen dürfen einander nicht berühren, denn die Bronzirung wird dann leicht uneben. Es versteht sich von selbst, dafs sie von der Flüssigkeit ganz bedeckt werden müssen. Die Operation darf höchstens 5 Minuten fortfahren, wonach die Stücke nachgesehen werden müssen. Anfangs läuft das Kupfer mit schwarzer oder mit einer sehr dunkelblauen Farbe an, die nachher ins Braunrothe und endlich ins Dunkelrothe übergeht; aber in diesem Fall ist das Oxydhäutchen gewöhnlich dick und besteht aus kleinen Schuppen, wodurch die bronzirte Oberfläche ihren Glanz verliert und uneben wird. Sobald sie die rechte braune Farbe erhalten hat, wird das Gefäfs vom Feuer genommen und die Auflösung abgegossen, wonach das bronzirte Stück mehrere Male nach einander mit viel Wasser abgespült und aufs sorgfältigste abgetrocknet wird; denn wenn die geringste Spur der Kupferauflösung zurückbleibt, so bildet sich Kupfergrün, wenn man die Oberfläche mit der Luft in Berührung kommen läfst. Wenn man eine grofse Menge Medaillen hat, die eine gleiche Farbe erhalten sollen, müssen auch diese auf einmal aus der Auflösung herausgenommen werden, denn sonst werden die am längsten zurückgebliebenen dunkler. Da man nicht alle geschwind genug abtrocknen kann, wird die ganze Menge gegen die Einwirkung der Luft unter Wasser aufbewahrt und man nimmt eine nach der anderen heraus. Ueberhaupt kann man beinahe niemals die Kupferauflösung zu schwach machen, man hat davon keinen Nachtheil. Das Bronziren geht nur etwas langsamer, aber um so viel sicherer. Ist im Gegentheil die Auflösung zu stark, so überkleidet sich das polirte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0012-0 DFG

Lagen gelegt und in bedecktem Tiegel stark geglüht werden. Das Oxyd verwandelt sich in Oxydul, und das überschüssige Kupfer mischt sich nicht damit, sondern kann leicht weggenommen werden. Es hat eine kupferrothe Farbe und wird von der Luft nicht verändert. Es kommt in der Natur vor, und nicht selten in octaëdrischen, rothen, durchsichtigen Krystallen. Dieses Oxydul hat, so wie die Oxydule des Goldes, des Platins und des Rhodiums gemischte Eigenschaften von Suboxyd und Oxydul. Mit verdünnten Säuren übergossen, wird es in Oxyd und in metallisches Kupfer zersetzt; und Salpetersäure löst es mit Entwickelung von nitrösem Gase auf, wobei es in Oxyd verwandelt wird. Concentrirte Salzsäure löst es unverändert, mit brauner Farbe, zur undurchsichtigen Flüssigkeit auf. Aus seiner Verbindung mit Salzsäure wird es durch die kaustischen Alkalien mit hochgelber Farbe niedergeschlagen, und in diesem Zustande ist es ein Oxydulhydrat, welches an der Luft sich bald zum Oxyde verändert, und welches nicht ohne besondere Sorgfalt völlig ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne oxydirt zu werden. Es wird auch zum Theil gebildet, wenn kaustisches Ammoniak mit metallischem Kupfer digerirt wird. Diese Auflösung erhält sich in verschlossenen Gefäfsen unverändert, aber an der Luft wird sie oxydirt und nimmt eine blaue Farbe an. Dieses geschieht mit einer solchen Geschwindigkeit, dafs, wenn man in einem etwas feinen Strahl die Flüssigkeit, ein Paar Fufs hoch, in ein offenes Gefäfs hineingiefst, die ausgegossene Flüssigkeit blau wird, ehe sie in das Gefäfs

---

Kupfer mit einer dicken Lage des weifsen Niederschlages, welcher in der Luft eine grüne Farbe annimmt, und nun mufs das zum Bronziren bestimmte Stück umpolirt werden, denn man kann die grüne Lage nur durch Scheuern wegschaffen. Sobald die Bronze beim Abwischen mit einem Stück Leinewand fleckweise fortgeht, ist die Auflösung zu stark gewesen. Eine durch Einkochen concentrirte Auflösung kann wieder verdünnt werden. Hiebei wird gewöhnlich ein wenig Essig zugesetzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0013-6 DFG

herunterkommt. Legt man in die blau gewordene Flüssigkeit ein Kupferblech hinein und verstopft das Gefäſs, so verliert die Flüssigkeit nach einiger Zeit ihre Farbe wieder dadurch, daſs das Oxyd des Kupfers zum Oxydul wieder hergestellt wird; und dieses kann wechselsweise wiederholt werden, so lange das Ammoniak nicht gesättigt ist. Das Kupferoxydul kann mit Glasflüssen zu rubinrothem Glase zusammengeschmolzen werden, wobei es jedoch schwer ist, seine Oxydirung zu verhindern, welche dem Glase eine grüne Farbe giebt. In Glasflüssen erkennt man das Kupfer, wenn dessen Farbe auch gar nicht erkennbar ist, wenn man auf den vor dem Löthrohr geschmolzenen Fluſs ein wenig Zinn legt, welches in einem Augenblicke das Kupferoxyd zum Oxydul reducirt, wovon die Perle beim Erkalten roth wird. War der Kupfergehalt gering, so wird sie durchsichtig; aber von einem gröſseren Gehalte wird sie undurchsichtig. Die Einmischung fremder Metalle macht die Farbe öfters dunkel, beinahe schwarz. Das Oxydul besteht aus 88,78 Th. Kupfer und 11,22 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Kupfer nehmen 12,636 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Oxyd erhält man, sowohl wenn Kupfer beim freien Zutritt von Sauerstoff verbrannt, als wenn salpetersaures oder kohlensaures Kupferoxyd durch Glühen zersetzt wird. Im ersten Fall ist es bedeutend dichter und schwerer als im letzteren. Es ist kohlenschwarz und behält seine Schwärze im feinsten Pulver. Bei einer sehr hohen Temperatur schmilzt es und wird im Bruch krystallinisch. Bei der Weiſsglühhitze erweicht es und sintert zusammen. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es leicht im Oxydationsfeuer, aber es wird in der Reductionsflamme mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt ein Kupferkorn. Es macht die Base der gewöhnlichen Kupfersalze aus. Wird eine Auflösung von Kupfer durch Eintröpfeln in eine kalte Lauge von kaustischem Kali gefällt, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, welcher das Hydrat des Oxyds ist, und welcher sich zwar in der Luft erhält, aber bei der Wärme

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0014-2 DFG

des kochenden Wassers zersetzt wird, auch wenn er sich im Wasser befindet, und schwarzes Oxyd giebt. Man bedient sich des Kupferhydrats, wegen seiner schönen blauen Farbe, als Malerfarbe; aber da es im Trocknen leicht schwarz wird, ist es schwer zu bereiten. Palmstedt hat gefunden, dafs die Bereitung dieses Hydrats am besten gelingt, wenn kohlensaures Kupferoyd, welches vorher mit kochendheifsem Wasser behandelt worden ist, mit kaustischem Kali übergossen wird. Ein Zusatz von Leim oder Eiweifs macht, dafs es sich im Trocknen sicherer erhält. Die alkalische Flüssigkeit löst dann eine Portion mit Leim verbundenes Kupferoxyd auf, und die Auflösung erhält eine schöne violette Farbe. Das Kupferoxyd wird leicht und mit Wärmeentwickelung von den Säuren aufgelöst, aber kaustisches Kali oder Natron lösen es nicht auf dem nassen Wege auf; werden dagegen sowohl diese Alkalien, als die alkalischen Erden, damit bis zum Glühen erhitzt, so verbinden sie sich und die Verbindung ist grün oder blau. Das Kupferoxyd treibt auf diese Weise die Kohlensäure in der Glühhitze aus. Diese Verbindungen werden vom Wasser zersetzt, welches das Alkali ohne allen Kupfergehalt auszieht und das Kupferoxyd zurückläfst. Kaustisches Ammoniak löst die Salze des Kupferoxyds mit einer schönen dunkelblauen Farbe auf. Wenn man in einem Gefäfse, welches sogleich verschlossen wird, reines Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak übergiefst, so wird wenig oder nichts vom Oxyd aufgelöst und das Alkali wird kaum gefärbt; aber setzt man nur einen einzigen Tropfen eines Ammoniaksalzes, z. B. von kohlensaurem Ammoniak, zu und schüttelt das Gemenge, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine tiefe blaue Farbe an, die bis zur Undurchsichtigkeit übergeht. Dieses scheint zu beweisen, dafs dasjenige, was man gemeiniglich als eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak angesehen hat, hauptsächlich Auflösungen von basischen Doppelsalzen in Ammoniak gewesen sind. Wenn man einer solchen Auflösung kaustisches Kali in ziemlicher Menge zusetzt, so

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0015-7 DFG

schlägt sich Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe daraus nieder, und die Flüssigkeit wird farbenlos, wenn das Kali in hinreichender Menge zugegen war. Das Niederschlagen geschieht nicht immer sogleich, sondern erst nach einer Weile. Die rückständige klare Flüssigkeit enthält so wenig Kupfer, daſs es von Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen wird, aber sie nimmt einen Stich ins Gelbbraune davon an. Diese Wirkung von kaustischem Kali scheint zum Theil davon herzurühren, daſs sich das Kali mit der in der ammoniakalischen Auflösung befindlichen Säure verbindet, wodurch das Ammoniak sein Vermögen, das Oxyd aufgelöst zu halten, verliert. Es hängt jedoch nicht nur davon ab, weil dann eine geringe Quantität Kali hinreichend wäre, den Niederschlag zu bewirken, wogegen jetzt um so mehr Kali nöthig ist, als Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten ist. Das Kupferoxyd wird im Schmelzen von Glasflüssen aufgelöst und giebt ein grünes Glas, welches unter gewissen Umständen blau erhalten wird. Die blaue Farbe, welche man an Gemälden aus den Zeiten der Römer gefunden hat, ist ein blaues Glas in grobem Pulver gewesen, dessen Farbestoff Kupferoxyd ist. Kupferoxyd wird von den Oelen mit grüner Farbe zu dem Grade aufgelöst, daſs Oel, in kupfernen Gefäſsen aufbewahrt, sich davon grün färbt. Dieses Oxyd besteht aus 79,825 Th. Metall und 20,175 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Kupfer nehmen 25,272 Th. Sauerstoff auf, welches doppelt so viel als im Oxydul ist.

c) Das Superoxyd ist von Thénard neulich entdeckt worden. Man erhält es, wenn Kupferoxydhydrat, welches nicht angefangen hat schwarz zu werden, bei 0° Temperatur mit einer Auflösung von Wasserstoff-Superoxyd in Wasser, welches nicht mehr als höchstens 8 Mal das Volumen der Flüssigkeit Sauerstoffgas enthalten darf, aber wohl mehr verdünnt sein kann, übergossen wird. Man mischt es sorgfältig, wobei die Farbe des Hydrats erst eine grünliche und endlich, wenn das Superoxyd fertig ist, eine dunkel-gelbbraune Farbe an-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0016-3 DFG

nimmt. Man muſs überschüssiges Wasserstoff-Superoxyd anwenden, aber wenn das Kupfer überoxydirt ist, fängt Sauerstoffgas an sich zu entwickeln, welches durch Verdünnung mit Wasser sogleich gehemmt werden muſs, weil sonst auch das Kupferoxyd am Ende zersetzt wird. Dieses wird mit Wasser abgespült, zwischen Papier gepreſst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. In nassem Zustande wird es, mit Entwickelung von Sauerstoffgas, bald von selbst zersetzt, und dieses geht noch geschwinder durch Zusatz von kaustischem Alkali vor sich. Man kann es in trockener Form verwahren, aber es wird doch bei einer Temperatur zersetzt, die den Siedpunkt des Wassers nicht erreicht. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es und das Kupfer wird reducirt. Im Wasser ist es ganz unauflöslich und verändert nicht die Farbe des Lackmus. Durch Säuren wird es zersetzt und es bilden sich dabei Kupferoxydsalze und Wasserstoff-Superoxyd. Es scheint hieraus zu folgen, daſs dieses Superoxyd chemisch gebundenes Wasser enthält, wenigstens vor dem Trocknen. Thénard fand, daſs es das Kupfer mit doppelt so viel Sauerstoff als im Oxyd verbunden enthält; die Quantitäten des Sauerstoffs in den drei bekannten Oxydationsstufen des Kupfers verhalten sich also, wie 1, 2 und 4. 100 Th. Kupfer nehmen folglich darin 50,544 Th. Sauerstoff auf.

Mit Schwefel verbindet sich Kupfer in mehreren Verhältnissen. Im Minimum wird es erhalten, wenn Schwefel und Kupfer zusammengeschmolzen werden. Das Schwefelkupfer bildet eine schwarzgraue, etwas metallische Masse, die leichtflüssiger als Kupfer ist. Es wird auch gebildet, wenn man Schwefel und Kupferoxyd zusammenschmilzt. Es besteht aus 79,73 Th. Kupfer und 20,27 Th. Schwefel, oder 100 Th. Kupfer nehmen 25,43 Th. Schwefel auf. Ich habe schon angeführt, daſs diese Verbindung theils rein, als sogenanntes graues Kupfererz, und theils mit geschwefeltem Eisen, in der Natur vorkommt. Man nennt diese Verbindung Kupferkies, und sie enthält beide Schwefelmetalle

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0017-9 DFG

in mehreren bestimmten Verhältnissen. Die dunkelgelben (bunt Kupfererz) enthalten das meiste Kupfer. Schwefelkupfer kommt auch, mit Schwefelantimon, Schwefelsilber und Schwefelwismuth chemisch verbunden, in der Natur vor, wobei der Schwefel mehrentheils zwischen dem Kupfer und dem anderen Metall gleich getheilt ist.

Eine mit dem Kupferoxyd proportionale Verbindung von Schwefel mit Kupfer erhält man, wenn Kupferoxydsalze mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. Der Niederschlag sieht zuerst bräunlich aus, nachher wird er aber schwarz. Nach dem Trocknen bekömmt er ein grünliches Ansehn und röthet ein befeuchtetes Lackmuspapier, worauf er gelegt wird; er hat jedoch keinen sauren Geschmack. Diese Eigenschaft, beim Trocknen sauer zu werden, ist also hier nicht so ausgezeichnet wie beim Schwefelplatin. Erhitzt giebt er ein wenig Feuchtigkeit, schwefelichte Säure, Schwefel, und giebt Schwefelkupfer in Minimum. Vom kaustischen Alkali wird es nicht aufgelöst, auch nicht vom Schwefelkalium oder Hepar auf dem nassen Wege, nicht einmal vom Hydrothion-Ammoniak. Das Kupfer nimmt darin doppelt so viel Schwefel als im vorhergehenden auf.

Wenn Schwefelkalium (Hepar) mit einem Kupfersalze gemischt wird, so entsteht ein leberbrauner Niederschlag, welcher mit kochheifsem Wasser gewaschen werden kann, ohne verändert zu werden, und welcher im Trocknen schwarz wird. Noch im nassen Zustande ist diese Verbindung mit einer gelbbraunen Farbe in kohlensauren Alkalien auflöslich. Die Zusammensetzung hängt vom Schwefelgehalt im angewandten Schwefelkalium ab, und das Kupfer kann darin mit 4 bis 10 Mal so viel Schwefel als im Schwefelkupfer in Minimum verbunden sein, ohne dafs dieses auf die äufseren Eigenschaften der Verbindung eine merkbare Wirkung hat.

Mit Phosphor verbindet sich das Kupfer leicht. Die Verbindung ist hellgrau, metallglänzend, hart, spröde und leichtflüssiger als Kupfer. Durch Röstung wird es

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0018-4 DFG

leicht zersetzt. Streut man Phosphor auf glühende Kupferspähne, so schmilzt das Gemenge bald zur spröden, hellgrauen Masse, die ein Fünftel ihres Gewichts Phosphor enthält, und wenn diese Masse nachher unter einer Decke von geschmolzenem Glase einer fortwährenden Hitze ausgesetzt wird, so entweichen fünf Sechstel des aufgenommenen Phosphors und man erhält eine Verbindung, die nicht mehr von der Hitze allein zerstört wird. Sie enthält 7,7 p. C. Phosphor. Die erstere dieser Verbindungen entspricht in der Zusammensetzung dem phosphorsauren Kupferoxydul oder dem basisch phosphorsauren Kupferoxyd. In der letzteren ist der Phosphor mit 6 Mal so viel Kupfer als in der vorigen verbunden.

Man erhält auch ein Phosphorkupfer, wenn Kupfersalze mit Phosphorwasserstoffgas niedergeschlagen werden, aber seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt. Durch einen geringen Zusatz von Phosphor wird das Kupfer so hart, daſs es zu schneidenden Instrumenten geschliffen werden kann und behält dabei seine ursprüngliche Farbe. Ich habe ein von Phosphorkupfer bereitetes Federmesser gesehen, welches die Herren v. Helwig und Hjelm hatten verfertigen lassen.

Auch Kohlenstoff verbindet sich mit Kupfer. Ein geringer Kohlengehalt macht es spröde und theilt ihm Eigenschaften mit, wodurch es zur Verarbeitung unbrauchbar wird; doch wird er durch Umschmelzen leicht weggebrannt. Man kennt keine Verbindung des Kupfers mit dem Wasserstoff.

Verschiedene Legirungen des Kupfers mit anderen Metallen sind in der Oekonomie und den Künsten von der äuſsersten Wichtigkeit. Seine Verbindungen mit den Radikalen der Erden und der Alkalien sind noch unbekannt, aber man weiſs, daſs es mit Kohle und Kieselerde zusammengeschmolzen Silicium aufnimmt.

Kupfer und Selenium verbinden sich mit derselben Feuererscheinung, die bei der Verbindung des Kupfers mit dem Schwefel statt findet. Die Verbindung ist schon lange vor dem Glühen flüssig. Sie ist dunkel-stahlgrau

von Farbe, hat einen dichten Bruch und gleicht, dem Ansehen nach, dem Schwefelkupfer. Geröstet wird es schwer zersetzt, giebt anfangs viel Selenium, aber wird darauf langsam verändert, und giebt noch nach einem langwierigen Feuer eine ungeschmeidige, im Bruch dunkelgraue Metallmasse. Das Selenkupfer kommt in der Natur vor, und ist bei der Kupfergrube zu Skrickerum in Småland gefunden worden. Wenn ein Kupfersalz mit Seleniumwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so erhält man eine Verbindung, die doppelt so viel Selenium als die vorhergehende enthält. Sie ist schwarz, wird im Trocknen grau und hat einen grauen, metallglänzenden Strich. Destillirt giebt es die Hälfte seines Seleniums ab, und es bleibt die erstgenannte Verbindung zurück.

Das Kupfer verbindet sich mit dem Arsenik, aber es behält diesen nicht, sondern der gröſsere Theil des Arseniks verdampft wieder. Man erhält diese Verbindung, wenn metallisches Arsenik auf glühendes Kupfer geworfen wird, oder wenn ein Gemenge von arsenichter Säure, Kohlenpulver und Kupferspähne, unter einem Fluſs von Glas erhitzt werden. Die Verbindung ist weiſs, spröde und läuft in der Luft an. Durch langes Brennen in offenem Feuer, entweicht das Meiste vom Arsenik, das Kupfer wird geschmeidiger, doch hat der letzte Rückstand noch einen Stich ins Gelbe. Gleiche Theile Kupfer und Silber geben eine gelbe, messingähnliche Metallmischung, die von 2 p. C. Arsenik eine silberweiſse Farbe erhält, ohne ihre Geschmeidigkeit zu verlieren. Von 5 pro Cent Arsenik wird sie spröde. Mit Wolfram verbindet sich das Kupfer zur dunkelbraunen, porösen Masse, die etwas geschmeidig ist. Mit Titan hat man keine Verbindung hervorbringen können. Mit Tellur und Antimon schmilzt es leicht zusammen und giebt eine blaſsrothe Verbindung, wenn die Quantität des letzteren geringe war. Gleiche Theile Antimon und Kupfer geben eine spröde Metallmasse von einer violetten Farbe. Die Verbindungen des Goldes, des Platins und des Silbers mit dem Kupfer, habe ich schon bei diesen Me-

Metallen in Erwähnung gebracht. Mit dem Quecksilber verbindet sich das Kupfer sehr schwer. Um ein Kupferamalgama zu erhalten, schlägt man Kupfer aus seiner Auflösung durch Zink nieder, wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, übergiefst ihn mit einigen Tropfen salpetersauren Quecksilberoxydul, wovon das Kupfer amalgamirt wird; man reibt es darauf mit 3 Mal seines Gewichts Quecksilber, und erhitzt endlich das Gemenge in einem Tiegel. Das Amalgam ist hellroth von Farbe. Von den Verbindungen des Kupfers mit Zink und Zinn zu Messing und Bronze werde ich bei diesen Metallen sprechen. Ich werde jedoch hier den Ueberzug von Zinn, Verzinnung, den man den kupfernen Gefäfsen giebt, mit einigen Worten berühren. Die inwendige Seite des Kupfers wird ganz gereinigt und mit feinem Sande geschäuert, so dafs die Oberfläche völlig metallisch wird. Darauf wird die Oberfläche entweder mit einer concentrirten Auflösung von Salmiak bestrichen, oder sie wird mit Harz überpudert, oder man macht beides, wonach das kupferne Gefäfs über dem Feuer erhitzt wird, so dafs es auf allen Punkten die Hitze von schmelzendem Zinn, oder etwas darüber, annimmt. Der Salmiak dient zur Auflösung des Kupferoxyduls, welches sich dabei bildet, und das Harz wird zugesetzt, um es zu reduciren. Nun giefst man geschmolzenes Zinn ein, welches mit einem groben Wischlappen auf der Oberfläche des Kupfers umhergerieben wird, bis dafs sich diese mit einem Häutchen von Zinn überall bedeckt hat, wonach das überflüssige Zinn abgestrichen und ausgegossen wird. Diese Operation ist so einfach, und es ist von so grofser Wichtigkeit, dafs sie von Zeit zu Zeit auf Kochgefäfsen von Kupfer gemacht werden kann, dafs man in späteren Zeiten angefangen hat, sie blofs von Dienstboten verrichten zu lassen.

Kupfersalze.

Die beiden Oxyde des Kupfers geben Salze, aber die Oxydulsalze, welche Proust zuerst entdeckte, sind noch beinahe unbekannt. Wenn Kupfer in concentrirter Schwe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0021-0 DFG

felsäure aufgelöst wird, bleibt ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurück, welches, mit Wasser gewaschen und schnell getrocknet, mit Entwickelung von nitrösem Gas von Salpetersäure aufgelöst wird und schwefelsaures Kupferoxydul zu sein scheint. Uebergiefst man Kupferoxyd mit schweflichter Säure, so entsteht schwefelsaures Kupferoxyd, welches in der Flüssigkeit aufgelöst wird, und schweflichtsaures Kupferoxydul, welches als ein rothes, krystallinisches Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Man erhält es auch, wenn schweflichtsaures Kali oder Natron in der Siedhitze mit schwefelsaurem Kupferoxyd niedergeschlagen wird. Durch langes Kochen in Wasser kann die Säure völlig ausgezogen werden. Das unterschweflichtsaure Kupferoxydul wird erhalten, wenn, nach Herschel, ein auflösliches unterschweflichtsaures Salz mit kohlensaurem Kupferoxyd digerirt wird. Das Salz ist in Wasser auflöslich, farbenlos, von einem süfsen Geschmack, dessen Nachgeschmack dem des Lackritzensaftes gleicht, wird nicht von Ammoniak niedergeschlagen und nimmt davon keine Farbe an, wenn die Luft nicht zugelassen wird, wodurch es schnell ins Blaue übergeht. Salzsaures Kupferoxydul erhält man, wenn salzsaures Kupferoxyd, mit etwas Salzsäure gemischt, in einem wohl bedeckten Gefäfse mit Kupfer digerirt wird, wobei das Oxydulsalz allmählig in weifsen, körnigen Krystallen anschiefst. Man erhält es auch, wenn salzsaures Kupferoxyd in einer Retorte erhitzt wird, wobei sich erst Wasser, und dann Salzsäure-Superoxydul oder Chlor entwickelt. Es bleibt endlich eine dunkle Masse zurück, die zur braunen Flüssigkeit schmilzt und dann wasserfreies salzsaures Kupferoxydul oder Chlorkupfer in Minimum ist. Man erhält es ebenfalls, wenn 2 Theile salzsaures Quecksilberoxyd mit 1 Theil Kupferfeilspähne gemischt und in einem Destillationsgefäfse erhitzt werden, wobei Quecksilber mit einer kleinen Quantität des überschüssigen Salzes entweicht, und eine geschmolzene Masse in der Retorte zurückbleibt, die nicht flüchtig ist, nach dem Erkalten durchsichtig wird und eine bernsteingelbe Farbe annimmt. Boyle, der diese zuerst entdeckte, gab ihr den Namen *Resina Cupri*. Es soll

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0022-6 DFG

auch erhalten werden, wenn in Alkohol aufgelöstes salzsaures Kupferoxyd dem Sonnenlichte ausgesetzt, oder wenn das Oxydsalz mit einer Auflösung von salzsaurem Zinnoxydul gemischt wird. Sie wird mit brauner Farbe in concentrirter Salzsäure aufgelöst und Wasser schlägt sie als eine weiſse, schwere Masse daraus nieder. Die braune Farbe, welche die Flüssigkeit erhält, wenn das Oxydulsalz in Salzsäure aufgelöst wird, gehört nicht diesem Salze, sondern sie entsteht, nach Colin, von einer Portion Oxydsalz, welches durch die concentrirte Salzsäure seines Krystallwassers beraubt wird. Setzt man die Digestion mit metallischem Kupfer in geschlossenen Gefäſsen fort, so erhält man eine klare, farbenlose Flüssigkeit. Das mit Wasser niedergeschlagene Salz kann nur in luftleerem Raume getrocknet werden, ohne Sauerstoff aufzunehmen. In der atmosphärischen Luft wird es oxydirt und in ein Gemenge von neutralem und basischem salzsauren Kupferoxyd verwandelt, wobei es eine grüne Farbe annimmt. Von kaustischem Ammoniak wird es zur farbenlosen Flüssigkeit aufgelöst, die in der Luft eine blaue Farbe annimmt. Uebergieſst man das Salz mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so wird das Kupfer zum Metall reducirt. — Es ist wahrscheinlich, daſs man die Oxydulsalze des Kupfers am besten erhält, wenn man das salzsaure Salz einer doppelten Zersetzung mit neutralen Silbersalzen unterwirft. Wenn man versucht, sie durch Oxydul direct zusammen zu setzen, so erhält man Oxydsalze und metallisches Kupfer. Kohlensaures Kupferoxydul wird, nach Colin, erhalten, wenn eine Auflösung von saurem salzsauren Kupferoxydul in eine Auflösung von kohlensaurem Natron eingetröpfelt wird. Man erhält einen gelben Niederschlag, den man im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. In der Luft oxydirt es sich allmählig zu basischem, kohlensaurem Kupferoxyd, aber in geschlossenen Gefäſsen kann es aufbewahrt werden. Selensaures Kupferoxydul ist weiſs; man erhält es, wenn das Hydrat des Oxyduls mit Selensäure übergossen wird. Es ist unauflöslich. Essig-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0023-2 DFG

saures Kupferoxydul erhält man bei der Destillation von essigsaurem Kupferoxyd, wobei es sich als eine weifse, voluminöse, schneeähnliche Masse sublimirt. An der Luft wird es schnell zersetzt und nimmt eine grüne Farbe an. Es ist auch dem Grünspahn oder dem im Handel vorkommenden basischen essigsauren Kupferoxyd zuweilen mechanisch beigemischt und ist die Ursache des rothen Ueberbleibsels von Kupferoxydul, welches nicht selten gebildet wird, wenn man Grünspahn in Essigsäure auflöst, weil dieses Salz bei der Digestion seine Säure dem im basischen Salze befindlichen Kupferoxyd abgiebt, aus der Ursache, dafs das Oxyd eine stärkere Base ist als das Oxydul. Blausaures Kupferoxydul ist, nach Proust, ein weifses, unauflösliches Pulver.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine blaue oder grüne Farbe aus, haben einen herben, metallischen, unangenehmen Geschmack, geben mit überschüssig zugesetztem kaustischen Ammoniak schöne, dunkelblaue Auflösungen, und werden von der Blutlauge mit rothbrauner, und von Schwefelwasserstoffgas oder Hydrothionalkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Das Kupfer wird durch Eisen und Zink metallisch geschieden.

Schwefelsaures Kupferoxyd erhält man, wenn Kupfer durch Kochen in Schwefelsäure aufgelöst wird, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist. Die Säure wird zersetzt und es entwickelt sich schweflichtsaures Gas. Das Salz schiefst, nachdem es in Wasser aufgelöst und abgedampft worden ist, in saphirblauen Krystallen an. Diese Krystalle verändern sich wenig in der Luft und lösen sich in 4 Th. kalten und $\frac{1}{2}$ Th. kochenden Wasser auf. Dieses Salz enthält 36 pC. Wasser, dessen Sauerstoff 5 Mal so grofs als der in der Basis ist. An einem lauwarmen Orte fatiscirt es und verliert $\frac{2}{5}$ von diesem Wasser, während es unklar und hellblau wird. Bei $+ 40°$ und darüber verliert es allmählig seinen ganzen Wassergehalt, wird weifs und zerfällt bei der geringsten Berührung. In stärkerer Hitze schmilzt es zuerst, und verwandelt sich darauf zur weifsen Salzmasse. Im Feuer kann die Schwe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0024-7 DFG

felsäure ausgejagt werden, wenn die Hitze lange fortgesetzt wird. Man kennt kein saures Salz von Schwefelsäure und Kupferoxyd, obgleich mehrere Chemiker das neutrale für ein solches ansehen. Man erhält im Handel eine Art von schwefelsaurem Kupferoxyd unter dem Namen blauer Vitriol, cyprischer Vitriol u. s. w., welches oft durch Zink und immer durch Eisen verunreinigt ist. Es wird fabrikmäfsig auf die Art bereitet, dafs altes Kupfer in einem Reverberofen bis zum Glühen erhitzt wird. Sobald alles durchglüht ist, wird der Schieber zugeschoben und alle Luftzüge geschlossen, worauf Schwefel, und zwar ein Viertel vom Gewicht des Kupfers, zugesetzt wird. Sobald das Kupfer sich mit dem Schwefel verbunden hat, werden die Züge wieder geöffnet und die Masse bis zum Glühen erhitzt, wonach der Ofen unvollständig geschlossen wird und die Masse, bis sie mit dem Ofen erkaltet ist, liegen bleibt. Hierbei oxydiren sich der Schwefel und das Kupfer gemeinschaftlich bei einer Temperatur, welche die Schwefelsäure nicht austreibt. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Das Unaufgelöste wird aufs Neue mit Schwefel behandelt und wie vorher geröstet, wonach es mit demselben Wasser ausgelaugt wird; und man fährt hiermit fort, bis die Flüssigkeit concentrirt genug ist, wonach man sie in bleiernen Gefäfsen zur Krystallisation abdampft. Ein eisenhaltiger Vitriol kann durch gelindes Brennen in einem Calcinirofen, wobei er mit einem kupfernen Haken umgerührt wird, verbessert werden. Das Eisen wird dann zum Oxyd oxydirt und verliert seine Säure, worauf das gebrannte Vitriolpulver in Wasser aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Das Eisenoxyd bleibt dann meistens unaufgelöst zurück. Wenn dieses Salz sehr eisenhaltig ist, scheidet man das Kupfer durch Einlegen von Eisen davon ab. So macht man es z. B. mit dem kupferhaltigen Grubenwasser in Fahlun, welches über altes Eisenschrot geleitet wird, bis der Kupfergehalt ausgefällt ist, welcher sich am Eisen absetzt und Cementkupfer genannt wird. Basisches schwefelsaures Kupferoxyd erhält man, wenn

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0025-3 DFG

schwefelsaures Kupfer mit kaustischem Kali unvollkommen niedergeschlagen wird. Das basische Salz ist ein unauflösliches, hellgrünes, voluminöses Pulver, welches in der Wärme zusammenbackt und eine dunklere grüne Farbe annimmt. Das trockene Salz verliert nach und nach sein chemisch gebundenes Wasser und wird schwarz. Die Säure, die Base und das Wasser enthalten darin gleich viel Sauerstoff. Schweflichtsaures Kupferoxyd, so wie auch das unterschweflichtsaure Kupferoxyd, existiren nicht. Salpetersaures Kupferoxyd giebt eine schöne blaue Auflösung, die abgedampft krystallisirt. Die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, und werden in Alkohol leicht aufgelöst. Das Salz verpufft sowohl auf glühenden Kohlen, als wenn es mit ein wenig Phosphor gemischt wird und man mit einem Hammer darauf schlägt. Wird es in ein wenig Stanniol eingewickelt, welches hart zugedrückt und an einen lauwarmen Ort gelegt wird, so oxydirt sich das Zinn davon mit solcher Heftigkeit, dafs die Masse nicht selten an gewissen Punkten zu glühen anfängt. Wird ein Papier in eine Auflösung dieses Salzes in Alkohol eingetaucht und vor dem Feuer gehalten, so entzündet es sich bei einer sehr niedrigen Temperatur, die das Zinn nicht würde schmelzen können. Wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Ammoniak abdampft, so zersetzen sie einander, bei einem gewissen Grade der Concentration, mit einer heftigen Verpuffung, die gefährlich werden kann, und wofür man sich bei analytischen Operationen hüten mufs. Basisches salpetersaures Kupferoxyd wird erhalten, theils wenn die Salpetersäure durch eine sehr mäfsige Hitze aus dem neutralen Salze verjagt wird, theils wenn man dieses mit einem kaustischen Alkali mischt, welches nicht im Ueberschufs zugesetzt werden darf. Es ist unauflöslich und hellgrün von Farbe. Dieses Salz erhält man ebenfalls, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit metallischem Kupfer kocht. Das salpetrichtsaure Kupferoxyd ist noch wenig untersucht. Man erhält es, wenn salpetrichtsaures Bleioxyd mit schwe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0026-9 DFG

felsaurem Kupferoxyd zersetzt wird. Seine Auflösung ist grün, und es wird in der Luft zerlegt, besonders wenn man es erwärmt, und giebt ein salpetersaures Salz. Salzsaures Kupferoxyd wird erhalten, wenn Kupferoxyd in Salzsäure aufgelöst wird. Es giebt eine grüne Auflösung, welche nach dem Abdampfen in kleinen, grünen Nadeln anschiefst, die sich in Alkohol leicht auflösen lassen. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, schmelzen sie, verlieren ihr Krystallwasser und geben eine gelbbraune, pulverförmige Masse, die in der Luft ihre Farbe und ihr Wasser wiederaufnimmt. Bei einer noch höheren Temperatur wird das Salz zersetzt, es entweicht Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, und es bleibt das vorerwähnte Oxydulsalz zurück. Wird das wasserfreie Salz dem Ammoniakgas ausgesetzt, so wird dieses, nach Faraday, sehr schnell davon absorbirt und das Salz schwillt zur blauen, pulverförmigen Masse auf, die in Wasser auflöslich ist. Erhitzt schmilzt es und giebt das Ammoniak wieder ab. Eine verdünnte Auflösung dieses Salzes kann als eine sympathetische Tinte angewandt werden. Die trokkene, unsichtbare Schrift nimmt beim Erwärmen eine gelbe Farbe an; aber die Farbe verschwindet darauf nicht gänzlich, weil beim Erhitzen eine kleine Portion Säure verjagt wird, und ein basisches Salz sich bildet. Man erhält auch diese sympathetische Tinte, wenn gleiche Theile Kupfervitriol und Salmiak in Wasser aufgelöst werden. Eine Auflösung dieses Salzes in Alkohol, worin man ein wenig Baumwolle gelegt und nachher angezündet hat, brennt mit einer schönen, grünen Flamme. Basisches salzsaures Kupferoxyd wird auf gleiche Weise, wie das basische schwefelsaure Salz, erhalten. Es bildet ein grünes, schleimiges Pulver, welches getrocknet und gelinde erhitzt sein Krystallwasser verliert und eine leberbraune Farbe annimmt. Die Säure nimmt darin 4 Mal so viel Basis, als im neutralen Salze, auf. Man hat es in Chili fossil gefunden. Es dient zur Malerfarbe und wird dann auf die Art bereitet, dafs zerschnittene Kupferbleche von Zeit zu Zeit entweder mit Salzsäure oder mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0027-4 DFG

einer Auflösung von Salmiak benetzt werden, wobei das Kupfer durch die Einwirkung der Flüssigkeit oxydirt wird. Wenn es sich mit einer hinreichenden Quantität Farbestoff bedeckt hat, wird dieser abgespült und getrocknet. Man pflegt es Braunschweiger Grün zu nennen, und es eignet sich vorzüglich zum Oelmalen für solche Sachen, die der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Oxydirt salzsaures Kupferoxyd soll man, nach Chenevix, erhalten, wenn Salzsäure-Superoxydul oder Chlor durch eine Mischung von Kupferoxyd-Hydrat mit Wasser geleitet wird. Es ist mit grüner Farbe in Wasser auflöslich. Die Auflösung krystallisirt nur langsam. Wird ein Papier darin getaucht und getrocknet, so entzündet es sich bei einer wenig erhöheten Temperatur und brennt mit einer grünen Flamme. Jodsaures Kupferoxyd ist ein unauflöslicher, schmutzig weifser Niederschlag. Das basische Salz ist hellgrün und ebenfalls unauflöslich. Oxydirt jodsaures Kupferoxyd ist ein weifser Niederschlag. Phosphorsaures Kupferoxyd wird durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem auflöslichen phosphorsauren Salze erhalten. Es ist ein grünes, unauflösliches Pulver, welches geglüht sein Krystallwasser verliert und braun wird. Nach Du Menil ist es ein basisches Salz. Es löst sich in einem Ueberschufs von Phosphorsäure auf und das saure Salz trocknet zur grünen, gummiähnlichen Masse ein. In der Natur kommt basisches phosphorsaures Kupferoxyd als ein grünes Fossil vor, dessen Oberfläche mit der Zeit durch Verlust des Krystallwassers eine schwarze Farbe annimmt. Kohlensaures Kupferoxyd erhält man, indem Kupferoxyd mit einem kohlensauren Alkali niedergeschlagen wird. In der Kälte gefällt, giebt es ein voluminöses, bläuliches Pulver, welches sich in der Wärme sammelt, einen schwarzen Bodensatz giebt und grün wird. Das Salz scheint dabei eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden, wenigstens in Ansehung des Wassergehalts; denn das voluminöse Salz, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Behutsamkeit getrocknet, giebt nach

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0028-0 DFG

dem Glühen einen geringeren Oxydgehalt, obgleich ein grofser Theil davon während des Waschens grün und schwer wird. Das auf diese Art erhaltene kohlensaure Kupferoxyd ist immer ein basisches Salz, worin die Säure und die Base eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten. Man bedient sich desselben als Malerfarbe unter dem Namen Mineralgrün; diese wird durch Waschen mit siedendheifsem Wasser besonders schön. Wird sie im Gegentheil lange mit Wasser gekocht, so nimmt sie eine schwarze oder dunkelbraune Farbe an und verliert ihr Wasser, aber nicht ihre Kohlensäure. Es kommt in der Natur vor, und ist unter dem Namen Malachit bekannt; es bildet ein sehr hartes Mineral, welches zu Zierrathen und zum Schmuck verarbeitet wird. Auch die wasserfreie schwarze Verbindung ist in der Natur gefunden worden. Man hat neutrales kohlensaures Kupferoxyd nicht hervorbringen können, d. i. ein solches Salz, worin die Kohlensäure 2 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält; aber in der Natur kommt diese Verbindung vor, die den Namen Kupferlazur erhalten hat. Sie bildet Krystalle von einer schönen dunkelblauen Farbe und giebt ein schönes, himmelblaues Pulver, welches unter dem Namen Mineralblau *(Cendres bleus)* zu Malerfarben dient. Dieses Mineral besteht aus kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxyd-Hydrat zu einer Art von Doppelsalz verbunden, welches der Zusammensetzung nach mit *Magnesia alba* (1. Th. S. 722.) analog ist, und die Basis ist darin auf die Kohlensäure und das Wasser so vertheilt, dafs ersteres doppelt so viel Kupferoxyd als das Letztere aufnimmt. Man behauptet, dafs die Goldscheider in London, die durch Ausfällung des Silbers mit Kupfer viel salpetersaures Kupferoxyd erhalten, eine Methode, diese Verbindung nachzumachen, gefunden haben, aber sie halten die Bereitung desselben geheim. Pelletier der Aeltere suchte die Bereitungsart dieser Farbe auszuforschen, und giebt dazu folgende Vorschrift an: Man mischt neutrales salpetersaures Kupferoxyd mit Kalkmilch, die in kleinen Portionen zugesetzt wird, bis alles gehörig nie-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0029-9 DFG

dergeschlagen ist. Der Niederschlag ist das basische Salz und ist grün. Man wäscht diesen gut aus, und wenn er halb trocken ist, mischt man ihn mit 8 bis 10 pC. Kalkhydrat, wobei er seine schöne blaue Farbe erhält. Man trocknet ihn darauf bei einer gelinden Wärme. Dieses Präparat ist jedoch nur Kupferoxyd-Hydrat mit Kalkhydrat gemischt, welches letztere mit der Zeit kohlensauer wird, und ist auſserdem als Farbestoff weit schlechter und blässer. Fluſsspathsaures Kupferoxyd ist ein in Wasser schwer auflösliches Salz, welches durch einen Ueberschuſs von Säure etwas leichter aufgelöst wird. Dampft man die Auflösung ab, so schieſst das neutrale Salz in kleinen, bläulichen Krystallen an. Fluſsspathsaures Kali schlägt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gar nicht oder nur wenig nieder, wenn sie nicht concentrirt ist. Boraxsaures Kupferoxyd, mit Borax niedergeschlagen, ist ein bleichgrünes, unauflösliches Pulver, welches im Waschen zum Theil zersetzt wird, in Säuren auflöslich ist und im Feuer zu grünem, undurchsichtigem Glase schmilzt. Arseniksaures Kupferoxyd erhält man durch Niederschlagen mit arseniksaurem Alkali; es ist ein grünes, unauflösliches Pulver. Es kommt in schönen, grünen Krystallen von verschiedenen Krystallformen in der Natur vor; Chenevix hat davon 5 verschiedene Arten untersucht, bei welchen allen er eine ungleiche Proportion zwischen den Bestandtheilen fand, welches gewiſs mehr eine Folge der Unvollkommenheit der Analyse sein dürfte, als von der Mannigfaltigkeit in diesen Zusammensetzungen herrührt. Man sieht jedoch deutlich aus diesen Versuchen, daſs die Arseniksäure mit dem Kupferoxyd sowohl ein neutrales, als basische Salze giebt. Man ist noch veranlaſst zu vermuthen, daſs einige der von ihm untersuchten Salze, vielleicht Phosphorsäure, oder sogar arsenichte Säure enthalten haben. Chenevix schlug eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit arseniksaurem Ammoniak nieder, und erhielt dabei einen grünen Niederschlag; die rückständige Auflösung wurde filtrirt und bis zu einem gewissen Grade abge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0030-0 DFG

dampft, wonach sie mit Alkohol gemischt wurde, welcher einen bläulichen Niederschlag abschied. Chenevix sieht ersteren als ein neutrales und letzteren als ein saures Salz an; aber aus der von ihm von diesen Salzen gemachten Analyse findet man, dafs letzteres neutral und das erstere basisch ist. Eine Untersuchung über die Verbindungen der Arseniksäure mit dem Kupferoxyd, und besonders von denen, die in der Natur vorkommen, würde vieles noch dunkele aufklären. Arsenichtsaures Kupferoxyd erhält man, wenn kohlensaures Kupferoxyd mit Wasser und arsenichter Säure digerirt wird. Die Auflösung wird weder von Alkalien, noch von Säuren niedergeschlagen. Abgedampft giebt es ein gelbgrünes Salz, welches einen Ueberschufs von Säure zu haben scheint. Man erhält eine neutrale Verbindung, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit arseniksaurem Kali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist grün. Wenn das Alkali vorwaltet, so bekommt er zwar eine höhere Farbe, aber er zersetzt sich von selbst nach einiger Zeit, wird dunkelbraun und enthält arseniksaures Kupferoxyd und arsenichtsaures Kupferoxydul. Dieses Salz wird von kaustischem Ammoniak zur farbenlosen Flüssigkeit aufgelöst, die wahrscheinlich arseniksaures Kupferoxydul enthält. Unter dem Namen Scheelsches Grün kommt eine sehr schöne Malerfarbe im Handel vor, die man nach Scheele's Vorschrift erhält, wenn 2 Pfund reines und eisenfreies schwefelsaures Kupferoxyd in 12 Quart Wasser, die man vorher in einem kupfernen Kessel erwärmt hat, aufgelöst werden. In einem andern Kessel löst man 2 Pfund reine, calcinirte Pottasche und 22 Loth arsenichte Säure in 4 Quart reinem Wasser auf. Nach geschehener Auflösung wird die Flüssigkeit durch Leinen filtrirt. Von dieser Auflösung werden kleine Portionen unter stetem Umrühren zu einer noch warmen Auflösung von Kupfervitriol gegossen. Nachdem alles zusammengemischt ist, läfst man die Flüssigkeit stehen, giefst das Klare ab, übergiefst den Bodensatz mit noch einigen Quart heifsen Wassers, und läfst dieses abfliefsen, sobald es klar geworden ist, wo-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0031-6 DFG

nach neues zugegossen wird. Nachdem die Farbe sich zu Boden gesetzt hat, wird sie auf ein leinenes Tuch zum Abtröpfeln gegossen, und bei einer gelinden Wärme getrocknet. Man erhält 1 Pfund und 13 Loth von einer sehr schönen, grünen Farbe. Man bedient sich ihrer meistens als Wasserfarbe, aber man kann sie auch als Oelfarbe anwenden. Selensaures Kupferoxyd ist grün und unauflöslich. Wenn eine warme Auflösung eines Kupfersalzes mit einer Auflösung von saurem selensauren Ammoniak gemischt wird, so erhält man einen gelblichen, käseähnlichen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken zu einer Masse von kleinen, seidenglänzenden Krystallkörnern von einer schönen bläulichen Farbe zusammensinkt. Sie bestehen aus neutralem, selensaurem Kupferoxyd, und werden weder vom Wasser, noch von überschüssiger Selensäure aufgelöst. Erhitzt giebt dieses Salz sein Krystallwasser ab und wird leberbraun. Bei einer noch höheren Temperatur schmilzt es, wird schwarz, kommt ins Kochen und es sublimirt sich Selensäure. Basisches selensaures Kupferoxyd ist ein pistaziengrünes Pulver, welches geglüht eine schwarze Farbe annimmt und erst Wasser, darauf Selensäure abgiebt. Wolframsaures Kupferoxyd bildet einen weifsen, unauflöslichen Niederschlag. Molybdänsaures Kupferoxyd ist ein gelbgrünes, schwerauflösliches Pulver, welches sowohl von Säuren als von Alkalien leicht zersetzt wird. Chromsaures Kupferoxyd ist ein gelbgrünes Pulver, welches nach und nach eine braune oder rothe Farbe annimmt. Antimonsaures Kupferoxyd ist ein grünes, unauflösliches Krystallmehl. Erhitzt verliert es an $19\frac{1}{2}$ pC. Wasser und wird schwarz. Wird die Hitze bis zum Glühen verstärkt, so scheint es sich zu entzünden und für einen Augenblick zu brennen, worauf es weifs und etwas ins Grüne schillernd wird. Es kann dann auf dem nassen Wege weder von Säuren, noch von Alkalien zersetzt werden. Auf Kohlen vor dem Löthrohr wird es leicht reducirt, und giebt ein blasses Kupferkorn. Antimonichtsaures Kupferoxyd gleicht dem vorhergehenden, aber

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0032-1 DFG

es ist nicht so krystallinisch, verglimmt ebenso, wie dieses, und wird weiſs. Tellursaures Kupferoxyd ist ein schöner, smaragdgrüner, unauflöslicher Niederschlag. Erhitzt giebt es sein Wasser ab und wird schwarz. Vor dem Löthrohr wird es mit Verpuffung reducirt und giebt ein blaſsrothes Kupferkorn. — Die Kieselerde verbindet sich mit dem Kupferoxyd in mehreren Verhältnissen. Wir können diese Verbindungen kieselsaures Kupferoxyd (Kupferoxyd-Silicate) nennen. Man erhält diese durch Kunst, wenn Kupfersalze mit *Liquor silicum* gefällt werden, aber sie enthalten dann immer einen Ueberschuſs an Basis. — In der Natur kommen diese Verbindungen selten vor. Man nennt sie Dioptas oder Kieselmalachit, in dem jedoch das relative Verhältniſs der Bestandtheile noch nicht gehörig bestimmt ist. Essigsaures Kupferoxyd erhält man, wenn das Oxyd in Essig aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Es schieſst in schönen, dunkelgrünen Krystallen an, welche in der Luft an der Oberfläche fatisciren. Sie brauchen zur völligen Auflösung 5 Th. kochendheiſses Wasser und werden auch etwas in Alkohol aufgelöst. Wird dieses Salz in offener Luft erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit einer schönen und intensiven grünen Flamme. Man bedient sich dieser Verbindung, der schönen Farbe wegen, zum Malen; es hat den wenig passenden Namen destillirter Grünspahn erhalten. In der Destillation wird es zersetzt, giebt erst sein Krystallwasser, dann Essigsäure ab, und es bleibt eine Menge von Kohle, Metall und Oxydul in der Retorte zurück. Man erhält aus 16 Unzen Salz, 3 Unzen Wasser, $6\frac{1}{2}$ Unze Säure, die durch Umdestilliren zu $5\frac{1}{2}$ Unzen vermindert wird, 1 Unze entweicht als Gas und in der Retorte bleiben $5\frac{3}{4}$ Unzen zurück. Dieses Salz enthält 9 pC. Wasser. Durch langsames Einwirken unter dem Zutritt der Luft löst die Essigsäure metallisches Kupfer auf; daher überzieht man unsere Kochgefäſse mit einem Häutchen von Zinn. Während des Kochens löst der Essig nichts vom Kupfer auf; aber wenn man sie in der Kälte zusammen stehen läſst,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0033-7 DFG

und die Luft durch die Flüssigkeit zum Kupfer dringen kann, so wird diese kupferhaltig. Man muſs also Eſswaaren in kupfernen Gefäſsen nicht erkalten, und in denselben stehen lassen, nachdem das Kochen beendigt ist. Basische essigsaure Kupfersalze. Die Essigsäure verbindet sich mit dem überschüssigen Kupferoxyde in mehreren Verhältnissen. 1) Grünspahn. Der Grünspahn wird, nach Chaptal, in Montpellier folgendermaſsen bereitet: Man läſst die bei der Weinbereitung ausgepreſsten Ueberbleibsel der Trauben gähren, und wenn die Essiggährung anfängt, legt man sie schichtweise mit kupfernen Platten in steinerne Krüge. Die Kupferplatten sind vorher durch einen Ueberzug von im Wasser aufgelösten Grünspahn corrodirt, und werden vor dem Einlegen so stark erhitzt, daſs sie mit bloſsen Händen nicht gut angefaſst werden können. Gewöhnlich sind sie nach 3 Wochen zum Herausnehmen fertig; sie werden dann herausgenommen, mit Wasser benetzt und einige Tage der Luft ausgesetzt. Der auf diese Weise bereitete Grünspahn ist blau von Farbe. In der Gegend von Grenoble wird der Grünspahn durch Bespritzen des Kupfers mit Essig bereitet, und bei uns (in Schweden) schichtet man Kupferplatten zwischen in Essig getauchtes dickes Tuch auf. Der so gewonnene Grünspahn ist grün von Farbe. — Ich glaubte früher, daſs bei der Bereitung dieses Präparats zuerst sich nur essigsaures Kupferoxydul bilde, und daſs dieses dann, an der Luft oxydirt, ein Oxydsalz bildet, durch einen Prozeſs, dem ähnlich, den die Mineralogen *Epigenie* nennen, wobei das schon feste Oxydulsalz oxydirt werden könnte, und die Bestandtheile mechanisch in Proportionen zusammengehalten würden, die bei der freien Beweglichkeit jener nicht statt fänden. Ich hatte gefunden, daſs wenn Grünspahn in Destillationsgefäſsen nach und nach erhitzt werde, man bei einer gewissen Periode ein weiſses Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul erhalte, das bisweilen die Kugel der Retorte mit einer leichten wollenartigen Krystallisation ausfüllt. Ich setzte dieses der feuchten Luft aus, um dadurch Base und Säure auf die Art wie im Grünspahn verbunden zu erhalten,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0034-3 DFG

aber es veränderte sich nicht. — Ich schichtete ferner reine Kupferplatten, die mit einem Teige aus neutralem essigsauren Kupferoxyde und Wasser belegt waren, auf einander und liefs sie so zwei Monate lang in einer Luft stehen, die zuweilen gewechselt, aber stets bis zum Maximum feucht erhalten wurde. Nach Verlauf dieser Zeit waren die Platten mit einer Kruste kleiner, seidenglänzender, blauer Krystalle von Grünspahn bedeckt. Es wird hierdurch die Idee einer Epigenie völlig widerlegt.

Der Grünspahn enthält oft verschiedene mechanische Einmengungen von den Trauben und deren Schalen und Kerne. Er kommt, wie schon angeführt worden, im Handel von zweierlei Aussehn vor, entweder ist er hellblau, er besteht dann aus einer Menge feiner Krystallschuppen und giebt ein schönes hellblaues Pulver, oder er ist grünlich und sieht dann nicht so krystallinisch aus. Der blaue Grünspahn ist so zusammengesetzt, dafs die Säure darin $1\frac{1}{2}$ Mal, und das Krystallwasser 4 Mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kupferoxyd, d. h. 43,34 Kupferoxyd, 27,45 Essigsäure und 29,21 Wasser. Umstände, die ich weiter unten anführen werde, scheinen zu beweisen, dafs ein Salz, worin der Sauerstoff der Säure $1\frac{1}{2}$ Mal der der Base ist, keine so einfache Verbindung ist, als sie im ersten Augenblick erscheint, und es ist möglich, dafs der Grünspahn eigentlich angesehen werden müfste, als eine Verbindung von neutralem essigsauren Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat und Krystallwasser; in diesem Falle ist die Hälfte des Kupferoxyds als Hydrat im Grünspahn enthalten. Mit dieser Ansicht stimmt auch die grofse Leichtigkeit überein, mit welcher der Grünspahn zersetzt wird. Wird er bis zu + 60° erhöht, so verändert er seine Farbe, verliert Wasser und hinterläfst 76,5 pC. einer grünen Masse, die eine Mengung von neutralem und einem basischen Salze ist; beide mit Krystallwasser; im letztgenannten ist der Sauerstoffgehalt in der Säure und im Oxyd gleich, und es nimmt $\frac{3}{4}$ vom Kupferoxyd auf. — Wird Grünspahn mit Wasser übergossen, so zerfällt er zu einem losen Teige, das Wasser

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0035-8 DFG

wird blau gefärbt und hinterläſst eine Menge kleiner blauer Krystallschuppen unaufgelöst. Behandelt man Grünspahn mit Wasser, so lange noch dieses etwas auflöst, so fängt endlich das Ungelöste an dunkler zu werden, und wird endlich schwarz. Diese Erscheinung rührt daher, daſs der Grünspahn vom Wasser zerlegt wird, welches 0,1 Theil des Kupferoxyds davon als neutrales essigsaures Kupferoxyd auflöst; und 0,3 Theile als ein im Wasser lösliches, basisches, krystallinisches Salz, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff gegen die Base enthält, und endlich 0,6 Theile vom Kupferoxyd als ein im Wasser unlösliches Salz zurückläſst, in welchem der Sauerstoff der Säure und der der Base gleich sind. Daſs dies endlich schwarz wird, rührt daher, daſs ein noch mehr basisches Salz erzeugt wird, das sogleich entsteht, wenn Grünspahn mit Wasser gemischt und gekocht wird. 2) Lösliches, basisches, essigsaures Kupferoxyd. Dies kann man auf 2 Arten erhalten: *a)* wenn Grünspahn mit Wasser ausgelaugt und die Lösung einem freiwilligen Abdunsten überlassen wird, wobei diese Verbindung an den Kanten anfängt als nicht krystallinische blaue Masse zu efflorescirен; *b)* wenn eine concentrirte kochende Auflösung von dem neutralen Salze mit kaustischem Ammoniak in kleinen Mengen gemischt wird, so lange als die Fällung, die bei dem Eintröpfeln gebildet wird, wieder aufgelöst wird. Wird die Flüssigkeit abgekühlt, so setzt sich dies Salz als ein nicht krystallinisches Magma ab, das den Raum der ganzen Flüssigkeit einnimmt. Man filtrirt es, preſst es aus und wäscht es mit Spiritus, in welchem es unlöslich ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man mehr von diesem Salze, wenn sie mit Alkohol vermischt wird, wodurch dies Salz als krystallinische Schuppen gefällt wird. Dieses Salz verändert sich unbedeutend bei + 100°; es wird dadurch etwas grüner und verliert 10 pC. am Gewicht. Es ist im Wasser löslich, und die Lösung setzt, wenn sie erhitzt wird, das braune basische Salz ab und wird neutral. — In diesem Salze enthält sowohl die Säure als auch das Wasser doppelt so viel Sauerstoff

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0036-4
DFG

stoff als das Kupferoxyd; aber es verliert gerade davon die Hälfte, wenn das Salz bis nahe zu + 100° erhitzt wird, wonach die Sauerstoffmengen im Wasser und im Oxyd gleich werden. Vor der Erhitzung besteht es aus 43,24 Th. Kupferoxyd, 37,14 Th. Essigsäure und 19,62 Th. Wasser. Es macht die grüneren Arten vom Grünspahn aus, und ist dann mit dem folgenden Salze gemengt. Beide Arten von Grünspahn enthalten gleiche Mengen von Kupferoxyd, aber die grünere Art hat als Farbestoff in der Hinsicht den Vorzug, dafs, wenn die blaue Art beim Trocknen grün wird und $\frac{1}{4}$ von seinem Gewichte verliert, die grüne Art noch nicht 10 pC., aber gewöhnlich immer noch weniger verliert. Die grüne Art, als reicher an Essigsäure, ist auch zum chemischen Gebrauch der blauen Art vorzuziehen. 3) Unlösliches, basisches, essigsaures Kupferoxyd wird auf mehrere Art erhalten; entweder wenn Grünspahn mit Wasser ausgezogen wird, oder wenn das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak gefällt, oder mit Kupferoxydhydrat macerirt wird. Mischt man essigsaures Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak in nicht hinreichender Menge, um etwas von dem Gefällten aufzulösen, so erhält man dieses Salz als eine Fällung, die beim Waschen blau wird. Mischt man es hingegen bei der Kochhitze im concentrirten Zustande, so erhält man eine schwere, körnige, schmutzig-graugrüne Fällung, die indessen dieselbe Verbindung ist. Dies ist die beständigste von den Verbindungen des Kupferoxyds mit Essigsäure. Sie ist so zusammengesetzt, dafs die Säure und das Kupferoxyd gleich viel Sauerstoff enthalten, aber das Wasser enthält nur halb so viel, d. h. das Salz enthält 64,36 Th. Kupferoxyd, 27,6 Th. Essigsäure und 6,04 Th. Wasser. 4) Ueberbasisches, essigsaures Kupferoxyd. Dies erhält man, wenn das lösliche basische Salz, mit Wasser verdünnt, erhitzt wird; je mehr die Flüssigkeit verdünnt ist, desto niedriger braucht die Temperatur zu sein, so dafs es schon in einer sehr verdünnten Flüssigkeit zwischen 20 und 30° gebildet wird. Selbst eine sehr verdünnte Auflösung von dem neutralen Salze setzt diese

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0037-0 DFG

Verbindung ab, wenn sie gekocht wird. So lange sie in der Flüssigkeit ist, sieht sie leberbraun aus, aber auf einem Filtrum gesammelt ist sie schwarz und schmutzt stark. Wird sie mit Wasser gewaschen, so fängt sie an, wie eine unklare Flüssigkeit das Filtrum zu durchdringen, und ein Theil davon löst sich wirklich im Wasser, und bildet, wenn die Auflösung eingetrocknet wird, einen klaren, farbenlosen, dünnen, firnifsartigen Ueberzug. Erhitzt verbrennt sie mit einer schwachen Detonnation, und sprüht umher. Dieses Salz besteht aus 92,3 pC. Kupferoxyd, 2,45 pC. Essigsäure und 5,25 pC. Wasser; d. h. das Kupferoxyd enthält 16 Mal, und das Wasser 4 Mal so viel Sauerstoff als die Essigsäure. — Ure hat bemerkt, dafs die basischen Salze des Kupferoxyds von Zucker aufgelöst werden. Grünspahn braucht 48 Th. Zucker, um vollständig aufgelöst zu werden. Die Lösung ist grün und wird selbst nicht von den empfindlichsten Reactionsmitteln zerlegt, wie z. B. vom Ammoniak, Cyan-Eisen-Kalium und Schwefelwasserstoff. Unter dem Namen Schweinfurther Grün kommt im Handel eine sehr schöne grüne Farbe vor, die eine Verbindung von arsenichtsaurem und essigsaurem Kupferoxyd ist. Sie wird folgendermafsen bereitet: Man läfst 10 Th. Grünspahn in einem kupfernen Kessel in so viel warmen Wasser zergehen, als nöthig ist, um damit einen dünnen Brei zu bilden; diesen filtrirt man zur Abscheidung von mechanisch eingemischter Unreinigkeit durch ein Sieb. Nachher werden 8 bis 9 Th. fein gepulverte arsenichte Säure in einem kupfernen Kessel in 100 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Die Auflösung wird, noch kochendheifs, filtrirt und nachher wiederum zum Kochen erhitzt. Dann setzt man unter fortwährendem Kochen den Grünspahn in kleinen Mengen nach und nach zu. Man fährt mit dem Kochen fort, bis die Flüssigkeit klar und farbenlos erscheint. Die erhaltene Farbe wird gewaschen und getrocknet. Kleesaures Kupferoxyd ist unauflöslich, pulverförmig und hellblau, wird durch einen Ueberschufs von Kleesäure aufgelöst und schiefst dann nach dem Ab-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0038-5 DFG

dampfen in grünen Krystallen an. Weinsteinsaures Kupferoxyd erhält man sowohl durch eine lange Digestion von metallischem Kupfer mit aufgelöster Weinsteinsäure, als auch wenn das Oxyd darin aufgelöst wird. Es schiefst, nachdem es abgedampft worden, in Krystallen von dunkler, blaugrüner Farbe an. Citronensaures Kupferoxyd ist in kochendem Wasser auflöslich, und schiefst beim Erkalten in hellgrünen Krystallen an. Ameisensaures Kupferoxyd schiefst in blaugrünen Krystallen an, welche platte, sechsseitige Prismen bilden, die in der Luft verwittern und die zur völligen Auflösung $8\frac{1}{2}$ Th. kaltes Wasser nöthig haben. In Alkohol, welcher sich doch davon bläulich färbt, wird es wenig aufgelöst. Es schmilzt im Erhitzen, aber es ist eine sehr hohe Temperatur nöthig, um dieses Salz zu zersetzen, wobei die Ameisensäure zerstört wird und metallisches Kupfer zurückbleibt. Benzoesaures Kupferoxyd giebt ein schwerauflösliches Salz, welches in kleinen, spitzen, dunkelgrünen Krystallen anschiefst; es wird in Alkohol nicht aufgelöst. Bernsteinsaures Kupferoxyd schiefst in bleichgrünen Krystallen an, und verwandelt sich durch Digestion mit mehr Kupferoxyd zum basischen, bleichgrünen, in Wasser unauflöslichen Salze. Honigsteinsaures Kupferoxyd ist ein grünes, unauflösliches Pulver, welches von stärkeren Säuren aufgelöst wird. Gallussaures Kupferoxyd bildet einen braungelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure auflöst. Blausaures Kupferoxyd, oder vielmehr Cyan-Kupfer, erhält man, wenn kohlensaures Kupferoxyd mit verdünnter Blausäure übergossen wird; es entwickelt sich kohlensaures Gas, der Wasserstoff der Blausäure reducirt das Oxyd und das Cyanogen verbindet sich mit dem Kupfer zu einem gelben, ins Hochgelbe spielenden Pulver. Eisenhaltiges blausaures Kupferoxyd, oder Cyan-Eisenkupfer, wird als ein schönes, braunes Pulver niedergeschlagen, welches als Malerfarbe dienen kann. In Säuren löst es sich nicht auf, und nur zum Theil in Ammoniak; von kaustischem Kali wird es zersetzt. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure erhält es

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0039-4
DFG

eine weiße Farbe, die durch Verdünnung mit Wasser wieder braun wird. Die Blutlauge ist ein so empfindliches Reagens für Kupfersalze, daſs man 1 Th. Kupfer in 60,000 Th. einer Flüssigkeit aufgelöst, noch deutlich dadurch erkennen kann.

Doppelsalze.

Das Kupfer ist eben so geneigt, wie das Nickel, Doppelsalze zu bilden, besonders mit Ammoniak, welches mit den meisten Kupfersalzen sowohl neutrale, als basische Doppelsalze giebt. Auch Kali giebt mit verschiedenen Säuren mit dem Kupferoxyd Doppelsalze.

Schwefelsäure, Kali und Kupferoxyd, geben ein Doppelsalz, welches in groſsen, blauen, regelmäſsigen Krystallen anschieſst, die Krystallwasser enthalten. Der Sauerstoff der beiden Basen ist gleich, und derjenige des Wassers ist 6 Mal so groſs als in jeder von den Basen. Schweflichte Säure, Kali und Kupferoxydul, bilden ein Doppelsalz, welches sich als ein gelbes Pulver niederschlägt, wenn nicht gar zu verdünnte Auflösungen von schweflichtsaurem Kali und salpetersaurem Kupferoxyd gemischt werden. Dieses Salz wird durch langes Waschen zersetzt, und dieses geschieht sehr schnell durch Kochen. Es wird schweflichtsaures Kali vom Wasser aufgelöst und das Kupfersalz bleibt mit rother Farbe unaufgelöst zurück, daher schlägt sich letzteres allein aus einer warmen Auflösung nieder. Seine Bildung hängt davon ab, daſs ein Theil der schweflichten Säure sich auf Kosten des Kupferoxyds zu Schwefelsäure oxydirt. Das Kali enthält darin, nach Chevreuls Analyse, doppelt so viel Sauerstoff als das Kupferoxydul. Kleesäure, Kali und Kupferoxyd, bilden ein auflösliches Doppelsalz, welches man erhält, wenn eine Auflösung des sauren kleesauren Salzes mit Kupferoxyd digerirt wird; es schieſst in blauen Krystallen an. Man kann dieses Salz auf zweierlei Weise krystallisirt erhalten; theils in Nadeln oder kurzen Prismen und theils in dicken Tafeln. Das letztere dieser Salze fatiscirt; das erstere wird aber nicht in der Luft verändert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0040-6 DFG

In beiden ist das Verhältniſs der Säure zu den Basen dasselbe, aber das prismatische enthält gerade doppelt so viel Krystallwasser als das nadelförmige, und es verwandelt sich in letzteres dadurch, daſs es im Verwittern gerade die Hälfte seines Gehalts von Krystallwasser verliert. Das nadelförmige Salz besteht aus 40,5 Th. Kleesäure, 27 Th. Kali, 22½ Th. Kupferoxyd und 10 Th. Wasser; und das prismatische aus 36,46 Th. Kleesäure, 25,04 Th. Kali, 20,5 Th. Kupferoxyd und 18 Th. Wasser, wovon es im Fatisciren 10 Th. verliert. Die ganze Wassermenge enthält 4 Mal so viel Sauerstoff als jede der Basen, und folglich die nach dem Verwittern rückständige nur 2 Mal so viel. Die Basen haben gleiche Menge Sauerstoff. Weinsteinsäure, Kali und Kupferoxyd, geben auf ähnliche Art ein auflösliches Doppelsalz, welches eine dunkelblaugrüne Salzmasse bildet, die beim Illuminiren von Karten als Saftfarbe angewandt wird. Man bereitet diese Auflösung gewöhnlich aus Grünspahn und *Cremor tartari*. Der eingetrockneten, pulverförmigen Salzmasse bedient man sich als Malerfarbe. Kleesäure, Natron und Kupferoxyd, geben, nach Vogel, ein Doppelsalz, welches erhalten wird, wenn eine concentrirte, warme Auflösung von kleesaurem Natron zu einer warmen, concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gemischt wird. Das schwerauflösliche Salz wird Anfangs niedergeschlagen, aber es löst sich nachher auf und schieſst während des Erkaltens oder etwas abgedampft in kleinen, dunkelblauen, vierseitigen Prismen an. In der Luft werden sie nicht verändert, aber im Sonnenlicht nehmen sie erst eine grüne, und endlich eine schwarze Farbe an. Das Salz besteht aus Kleesäure 46,48, Natron 19,02, Kupferoxyd 23,5 und Wasser 11,00. Mit dem Ammoniak und dem Kupferoxyd geben alle Säuren Doppelsalze, sowohl neutrale als basische, obgleich sie nicht alle untersucht worden sind. Schwefelsäure, Kupferoxyd und Ammoniak geben ein leichtauflösliches Doppelsalz, welches in hellblauen Krystallen anschieſst. Es besteht aus 39 Th. Schwefelsäure,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0041-1 DFG

20 Th. Kupferoxyd, 8,3 Th. Ammoniak und 32,7 Th. Wasser. Das Ammoniak und das Kupferoxyd enthalten hier eine gleiche Quantität Sauerstoff, und es ist zu glauben, daſs dieses mit allen neutralen Doppelsalzen dieser Basen auch der Fall ist. Wird schwefelsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung mit Alkohol gemischt, so scheidet sich ein krystallinischer, dunkelblauer Niederschlag ab, welcher ein basisches Doppelsalz von Schwefelsäure, Kupferoxyd und Ammoniak ist. In der Luft wird es nach und nach zersetzt, stöſst Ammoniak aus, wird hellblau und endlich grün. Destillirt wird es zerlegt, giebt Ammoniak, schwefelichtsaures Ammoniak, und es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul in der Retorte zurück. Es löst sich leicht in Wasser auf, aber die Auflösung wird durch starke Verdünnung zersetzt, wobei sich basisches schwefelsaures Kupferoxyd niederschlägt und schwefelsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt. Dieses Salz wird als Arzneimittel angewandt, und wird in den Officinen *Cuprum ammoniacum* genannt. Es besteht aus 32,58 Th. Schwefelsäure, 32,22 Th. Kupferoxyd, 27,89 Th. Ammoniak und 7,31 Th. Wasser. Die Säure und das Kupferoxyd sind folglich darin in demselben Verhältniſs, wie im neutralen schwefelsauren Oxydsalze, und das Ammoniak in dem Verhältniſs, daſs es 2 Mal so viel Sauerstoff, als das Oxyd, enthält. Salzsaures Ammoniak wird sowohl von metallischem Kupfer als von seinen Oxyden zersetzt, und man erhält ein Doppelsalz, welches bisher wenig untersucht worden ist. Die Kleesäure giebt mit dem Ammoniak und Kupferoxyd ein neutrales und zwei basische Salze. Man erhält das neutrale Salz, wenn kleesaures Kupferoxyd mit Wasser und kleesaurem Ammoniak digerirt wird. Es löst sich auf und die Flüssigkeit giebt abgedampft kleine blaue Krystalle. Diese Krystalle werden nicht mehr vom Wasser aufgelöst. Sie geben, gelinde erhitzt, Wasser und Ammoniak, und verpuffen, wenn sie schnell erhitzt werden. Die Basen enthalten gleiche

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0042-7 DFG

Menge Sauerstoff und das Wasser 4 Mal so viel Sauerstoff als jede der Basen. Das erste basische Salz wird erhalten, wenn kleesaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung einem freiwilligen Abdampfen überlassen wird. Es schiefst dabei in platten Prismen, von einer dunkelblauen Farbe, an. In der Luft verlieren die Krystalle 18 pC. ihres Gewichts. Die Basen und das Wasser enthalten darin gleichviel Sauerstoff, aber das Ammoniak ist mit einer Menge Säuren gesättigt, die doppelt so viel Sauerstoff als die Basis enthält, da sich im Gegentheil in der mit dem Oxyd verbundenen Säure eine gleiche Quantität Sauerstoff, wie in jenem, befindet. Das zweite basische Salz erhält man, wenn kleesaures Kupferoxyd mit einer gesättigten Auflösung desselben Salzes in kaustischem Ammoniak macerirt wird. Es wird dabei zum blauen Pulver verwandelt, welches sich in der Luft nicht verändert. Bei einer höheren Temperatur entweicht Ammoniak und das Salz verbrennt. In diesem Salze enthält das Kupferoxyd 2 Mal so viel Sauerstoff als das Ammoniak, und die Säure 2 Mal so viel als die Basen. Es enthält kein Krystallwasser. Diese Salze sind von Vogel in Bayreuth untersucht worden. — Kohlensaures Kupferoxyd wird von den kohlensauren Alkalien mit einer blauen Farbe aufgelöst und die Verbindung ist als ein basisches Doppelsalz von Kohlensäure, Alkali und Kupferoxyd anzusehen. Wird Cyan-Kupfer mit Cyan-Kalium (blausaurem Kali) digerirt, so wird es, nach v. Ittners Versuchen, aufgelöst, und die Flüssigkeit erhält eine hellgelbe Farbe. Wird die Auflösung mit Cyan-Kupfer gesättigt und dann abgedampft, so erhält man kleine, gelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle von einem bittern, metallischen Geschmack. Dieses Salz wird von den Alkalien weder zersetzt noch verändert, aber Säuren schlagen daraus das Cyan-Kupfer nieder und lösen dieses nachher mit Entwickelung von Blausäure auf, wenn sie überschüssig zugesetzt war. Schwefelwasserstoff schlägt nur langsam Schwefelkupfer daraus nieder. Wenn eine Auflösung dieses Salzes oder dieser

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0043-3 DFG

salzähnlichen Verbindung mit Metallauflösungen gemischt wird, so wird Kalium gegen das aufgelöste Metall ausgetauscht, und so entstehen doppelte Cyanuren oder blausaure Doppelsalze, in welchen das Kupfer immer das eine Metall, oder dessen Oxyd die eine Basis ist. Der Niederschlag mit Gold ist grün und wird nachher gelbgrün. Mit Silber ist der Niederschlag schwarzbraun. Salpetersäure zieht daraus das Kupfer aus, wodurch die Farbe heller wird, bis diese endlich weiſs wird, und nur Silbercyanur zurückbleibt. Eisen wird aus den Oxydulsalzen mit grüngelber Farbe niedergeschlagen. Aus Oxydsalzen schlägt sich nur ein Gemenge von Eisenoxyd mit Cyan-Kupfer nieder. Der Bleiniederschlag hat eine hellgrüne Farbe; Zink, Wismuth und Mangan werden mit hellgelber Farbe niedergeschlagen. Säuren zersetzen alle diese Niederschläge, lösen sie auf und entwickeln Blausäure; die Verbindung mit Eisen giebt blausaures Eisen, welches in der Luft eine blaue Farbe annimmt. Aus den Zinnsalzen (sowohl aus den Oxyd- als den Oxydulsalzen) wird nur ein Gemenge von Zinnoxyd mit Cyan-Kupfer niedergeschlagen. Das relative Verhältniſs zwischen dem Kupfer und den anderen Metallen in diesen Doppelcyanuren ist noch nicht richtig ausgemittelt.

Die Anwendbarkeit des Kupfers in der Oekonomie und den Künsten zu beinahe unzähligen Bedürfnissen ist allgemein bekannt. Man bedient sich seiner Oxyde und Salze, auſser dem vorher angeführten Gebrauch zu Malerfarben, auch in der Arzenei. Sie sind stark zusammenziehend und stärkend, erregen in gröſseren Dosen Erbrechen und in einer noch gröſseren Menge eingenommen, äuſsern sie giftige Wirkungen, Kolikplagen, Erbrechen, Diarrhoe u. s. w. Das beste Mittel, diese Plagen zu lindern, ist eine starke Auflösung von Zucker in Wasser, die in Menge eingenommen wird. Die Wirkung des Zuckers ist hiebei so kräftig, daſs, nach Orfila's Versuchen, eine Dose Grünspahn, die innerhalb 2 Stunden einen Hund würde getödtet haben, ihm keine Art von Unannehmlichkeit verursacht, wenn es mit viel Zucker gemischt ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0044-8 DFG

Duval injicirte in den Magen eines Hundes 4 Loth Grünspahn in Essig aufgelöst, und nach einigen Minuten injicirte er 8 Loth Zuckersyrup, welches mit einem Zwischenraum von einer halben Stunde noch 2 Mal wiederholt ward, wodurch also 24 Loth Syrup eingegeben wurden. Die Symptome von Vergiftung, welche sich anfangs einstellten, hörten auf und der Hund blieb gesund. Aeufserlich wirken sie in geringer Quantität zusammenziehend, und in gröfserer als reizend oder sogar als Aetzmittel. In den Officinen bedient man sich von den Salzen des Kupfers des schwefelsauren, essigsauren und basischen essigsauren Kupferoxyds und des basischen Doppelsalzes, das aus Ammoniak, Kupferoxyd und Schwefelsäure besteht.

8. Wismuth. *(Bismuthum.)*

Wismuth ist ein, schon in der Vorzeit bekanntes Metall, welches jedoch die Alten öfters mit Zinn und Blei verwechselten. Stahl und Dufay zeigten zuerst, dafs es ein eigenes, von anderen bestimmt verschiedenes Metall sei. Es kommt meistens gediegen vor. Man findet es bisweilen mit Schwefel verbunden und sehr selten oxydirt. Man erhält das Wismuth meistens aus dem gediegenen Wismuth, welches in Sachsen, Böhmen und Siebenbürgen vorkömmt, und zwar auf die Art, dafs man das Erz zwischen Kohlen oder Holz erhitzt, wobei das Metall ausfliefst und in einer Grube unter dem Ofen gesammelt wird. Im Jahre 1770, als man bei Gregersklack am Bispberge in Dalarne nach Metallen suchte, und dabei durch Anwendung eines gegen den Felsen gestellten Holzfeuers sprengte, flofs eine bedeutende Menge geschmolzenes Wismuth heraus. Man hat dieses Metall nachher an demselben Orte gesucht, aber nur einige Cabinets-Stuffen davon gefunden. Das auf diese Weise aus der Gangart ausgeschmolzene Metall kommt im Handel vor und ist nicht theuer, wenn man die Seltenheit seines Vorkommens berücksichtigt. Es ist jedoch so nicht rein, sondern es enthält Arsenik, Eisen und vielleicht auch andere Me-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0045-4 DFG

talle. Es wird davon gereinigt, wenn man das Metall in Salpetersäure auflöst, die klare Auflösung mit Wasser mischt, welches das Wismuth abscheidet und die andern Metalle zurückbehält, worauf man den Niederschlag trocknet, mit etwas schwarzem Flufs mischt und bei gelindem Feuer in einem Tiegel reducirt, wobei sich das Metall in einem Klumpen am Boden sammelt. Chaudet giebt folgende Methode an. Wismuth, so wie man es im Handel erhält, wird auf einem Test oder einer solchen Kapelle, die gewöhnlich zum Abtreiben von Silberproben angewandt werden, geschmolzen, wobei das Metall oxydirt wird und sich in die Kapelle einsaugt. Man mischt darauf diese Kapellmasse mit 2 Th. schwarzem Flufs und erhitzt sie, wobei das Wismuth reducirt wird. Wenn man diese Operation noch einmal wiederholt, so erhält man ein ziemlich reines Metall.

Wismuth ist weifs von Farbe, hat beinahe das Ansehen von Antimon, hat aber einen Stich ins Rothe und ist mehr bestimmt krystallinisch. Es hat vielen Glanz, ist spröde und kann leicht gepulvert werden. Das reine Wismuth soll jedoch, nach Chaudets Angabe, etwas biegsam sein. Ein gegossener Stab von Wismuth, $\frac{1}{10}$ Zoll im Durchmesser, trägt, nach Muschenbrock, ein Gewicht von ungefähr 48 Pfund. Dieses Metall hat eine grofse Neigung zur Krystallisation, und man erhält es mit der gröfsten Leichtigkeit krystallisirt, wenn z. B. 2 Pfund Wismuth in einem Tiegel von Thon, welcher in einen gröfseren, mit Sand umgeben, gestellt ist, und darauf der Abkühlung überlassen wird, was durch die dicke Umgebung sehr langsam statt findet. Sobald das Metall an dem Rand und an der Oberfläche steif geworden ist, macht man ein Loch durch das Gestandene und giefst das noch Flüssige aus. Nachdem der Tiegel kalt geworden ist, klopft man das Metall heraus und theilt den Klumpen in zwei Theile; man findet dann auf der innern Seite treppenförmige, pyramidalische Vertiefungen, die den Krystallen des Kochsalzes ganz ähnlich sind. Die Grundfigur des Wismuths ist, so wie diejenige der meisten Metalle,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0046-0 DFG

ein regelmäſsiges Octaëder. Sein eigenthümliches Gewicht ist = 9,67, aber durch vorsichtiges Hämmern kann es so zusammengepreſst werden, daſs es 9,8827 wird. Es ist leichtflüssiger als Blei und flieſst, nach Creightons Versuchen, bei + 246°. Hat man es geschmolzen, so kühlt es sich zu + 242¼° ab, ehe es zu gestehen anfängt. In einer hohen Temperatur ist es flüchtig und läſst sich in verschlossenen Gefäſsen überdestilliren.

Wismuth verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff. In der Luft läuft es an der Oberfläche an und verwandelt sich in ein rothbraunes Suboxyd. Man erhält dieses ebenfalls, wenn das Metall bei gelinder Hitze in offener Luft geschmolzen wird. Es ist wenig untersucht. Wenn Wismuth mit saurem phosphorsauren Natron vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen und darauf in der Reductionsflamme erhitzt wird, so erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten eine schwarze Farbe annimmt. Dieses Verhalten, welches auſser der Farbe dem des Kupferoxyduls ähnlich ist, scheint zu zeigen, daſs das Suboxyd des Wismuths Salze bildet, wenigstens auf dem trockenen Wege.

Das Oxyd wird auf dem trockenen Wege gebildet, wenn das Wismuth bis zur Weiſsglühhitze erhitzt wird, wobei es sich entzündet und mit einer kleinen blauen Flamme brennt, die doch kaum merkbar ist. Es sublimirt sich dabei das Oxyd als ein gelbes Pulver. Wird das Wismuth in Wasserdämpfen erhitzt, so oxydirt es sich bei keiner Temperatur. Die beste Art, das Oxyd des Wismuths zu erhalten, ist, Wismuthmetall in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit Wasser niederzuschlagen und den Niederschlag zu glühen. Man erhält ein strohgelbes Oxyd, welches in stärkerer Hitze zum dunkelblauen oder schwarzen, undurchsichtigen Glase schmilzt, das während des Erkaltens wieder heller wird, eine gelbe Farbe annimmt und im Schmelzen Erden und Metalloxyde leicht auflöst. Das Wismuthoxyd wird von kaustischem Kali und Natron, und zum Theil auch von kaustischem Ammoniak aufgelöst. Nach Lagerhjelms Versuchen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0047-5 DFG

nehmen 100 Th. Wismuth 11,275 Th. Sauerstoff auf, und 100 Th. Oxyd bestehen aus 89,27 Th. Metall und 10,13 Th. Sauerstoff.

Mit Schwefel verbindet sich Wismuth leicht. Die Verbindung hat Metallglanz, krystallinische Textur, und ist strengflüssig. Sie kommt bei Riddarhyttan, in Westmanland, fossil und krystallisirt vor. 100 Th. Wismuth nehmen, nach Lagerhjelm, 22,52 Th. Schwefel auf. 100 Th. Schwefelwismuth enthalten also 18,49 Th. Schwefel. Lagerhjelm fand, daſs sich Schwefelwismuth mit reinem Wismuth in allen Verhältnissen zusammenschmelzen läſst.

Wismuth hat zum Phosphor eine sehr schwache Verwandtschaft. Schmilzt man das Metall in einem gläsernen Kolben und läſst Phosphor darauf fallen, so sublimirt sich der Phosphor, ohne sich damit zu verbinden und das Metall enthält nur eine Spur von Phosphor. Wenn im Gegentheil in eine Auflösung von salpetersaurem Wismuth Phosphorwasserstoffgas geleitet wird, so schlägt sich schwarzes Phosphorwismuth nieder. Es giebt in der Destillation seinen ganzen Phosphorgehalt ab und es bleibt Wismuth zurück. Man kennt noch keine Verbindung dieses Metalls mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff.

Mit den Metallen verbindet es sich im Gegentheil leicht und trägt öfters dazu bei, die Verbindung leichtflüssig zu machen. Mit Selenium verbindet sich das Wismuth leicht und mit einer schwachen Feuererscheinung. Die Verbindung flieſst im Glühen mit einer spiegelnden Oberfläche. Abgekühlt giebt sie eine silberweiſse, glänzende, im Bruch stark krystallinische Masse. Zum Arsenik hat das Wismuth eine eben so schwache Verwandtschaft, wie zum Phosphor, so daſs es von der Hitze ausgetrieben wird und, nach Bergman's Versuchen, enthält das rückständige geschmolzene Metall nur $\frac{1}{15}$ Arsenik. Man erhält es auf dem nassen Wege, wenn ein Wismuthsalz von Arsenikwasserstoffgas zersetzt wird; aber diese Verbindung wird durch Destillation zerlegt. Mit Wolf-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0048-1 DFG

ram giebt es eine spröde, halbmetallische, poröse Masse von bräunlicher Farbe. Mit Antimon und Tellur läſst es sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Eine Verbindung von Tellur und Wismuth, die auch ein wenig Selenium enthält, kommt im Mineralreich als eine groſse Seltenheit vor. Man hat sie in Ungarn und in Norwegen gefunden. Das Wismuth verbindet sich mit Gold, Platina, Palladium und Rhodium. Die Verbindungen sind spröde. Ich habe sie bei diesen Metallen schon angeführt. Mit Silber giebt das Wismuth eine spröde Legirung, die man zur Reinigung des Silbers auf der Kapelle, statt des Blei's, vorgeschlagen hat. Chaudet hat gefunden, daſs das Wismuth diesen Zweck besser als das Blei erfüllt, weil es in geringerer Menge angewandt werden kann, und sein geschmolzenes Oxyd leichtflüssiger ist und leichter in die Kapelle eindringt, und weil die Operation geschwinder geht. Die Quantität des zum Abtreiben nöthigen Wismuths verhält sich zu der von Blei umgekehrt wie ihre beiden Sättigungscapacitäten, d. i. wie 7,7 : 11,2. Wenn also die Menge des Blei's bekannt ist, so kann diejenige des Wismuths daraus berechnet werden; aber das Wismuth hat, auſser dem höhern Preis, das Unvortheilhafte, bei der Treibung in starker Hitze ins Kochen zu gerathen und zu spritzen. Die Probe treibt öfters nicht mit kugelicher Oberfläche und klebt nicht selten an die Kapelle, deren Farbe jetzt weit dunkler ausfällt. Beim Herausbringen des Silbers aus dem in der Kupfergrube zu Fahlun vorkommenden Bleiglanze geschah es zuweilen, daſs das Silber gegen das Ende der Operation erstarrte und in einer unebenen, halb blumenkohlähnlichen Masse ausgewachsen war, die mit einer neuen Quantität Blei hat abgetrieben werden müssen, und wobei man gefunden hat, daſs auch Silber mit in die Kapelle einging. Mit Quecksilber giebt das Wismuth ein sehr flüssiges Amalgama. Gleiche Theile von beiden zusammengeschmolzen und langsam erkaltet, geben Krystalle, deren Form ein Octaëder ist. Es ist nicht untersucht, ob diese Kry-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0049-0 DFG

stalle Wismuth allein, oder Wismuth mit Quecksilber verbunden, sind. Mit Kupfer giebt Wismuth eine blafsrothe und spröde Verbindung.

Mit den Radikalen der Alkalien verbindet sich Wismuth im Zusammenschmelzen leicht. Wasser zieht das alkalische Metall unter Entwickelung von Wasserstoffgas aus, und das Wismuth bleibt pulverförmig zurück. Vauquelin hat gefunden, dafs, wenn Wismuth mit saurem weinsteinsauren Kali geglüht wird, so wie ich es beim Antimon angeführt habe, man eine Legirung von Wismuth und Kalium erhält. Serrullas hat nachher diese Versuche wiederholt und bestätigt.

Wismuthsalze.

Wir wissen nicht, ob das Wismuth mehr als ein Oxyd bildet, das sich mit den Säuren zu Salzen verbindet. Die Salze des Wismuthsoxyds sind farbenlos und werden von zugegossenem Wasser niedergeschlagen. Von Schwefelwasserstoff wird das Metalloxyd mit schwarzer Farbe und von der Galläpfelinfusion mit orangegelber Farbe niedergeschlagen. Kupfer und Zinn schlagen das Wismuth als Metall nieder.

Schwefelsaures Wismuthoxyd wird erhalten, wenn das Oxyd in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und zur Trockne abgedampft wird. Es wird vom Wasser in ein saures, leichtauflösliches Salz zersetzt, welches nach dem Abdampfen in nadelförmigen, zerfliefsenden Krystallen anschiefst, und in ein basisches, welches unaufgelöst bleibt. Letzteres wird durch Glühen zersetzt und enthält 3 Mal so viel Basis als das neutrale. Schweflichtsaures Wismuthoxyd ist ein unauflösliches Pulver, welches von mehr schweflichter Säure nicht aufgelöst wird, und welches geglüht die schweflichte Säure abgiebt. Salpetersaures Wismuthoxyd erhält man, wenn Wismuth in Salpetersäure aufgelöst wird. Die Auflösung geschieht mit solcher Heftigkeit, dafs, wenn das Metall fein gepulvert ist und mit einer geringen Menge concentrirter, dampfender Säure übergossen wird, es sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0050-1 DFG

bis zum Glühen erhitzt. Löst man das Metall in einer weniger concentrirten Säure auf, so erhält man eine farbenlose Flüssigkeit, die beim Erkalten in vierseitigen Prismen anschiefst. Dieses Salz wird, so wie das vorhergehende, zersetzt, wenn es mit Wasser übergossen wird, wobei ein saures Salz in der Auflösung zurückbleibt und ein basisches Salz als ein weifses Pulver niedergeschlagen wird. Destillirt man das krystallisirte, neutrale Salz, so giebt es eine flüssige, farbenlose Salpetersäure, und das basische Salz bleibt zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch dieses zersetzt und hinterläfst Wismuthoxyd. Schreibt man mit einer gesättigten Auflösung von Wismuth in Salpetersäure auf ein Papier, so wird die Schrift nach dem Trocknen nicht sichtbar, aber wenn man das Papier in Wasser eintaucht, so tritt die Schrift, durch Bildung des basischen Salzes, mit einer weifseren Farbe als die des Papiers, hervor. — Das basische Salz, welches man erhält, wenn eine Wismuthauflösung mit Wasser verdünnt wird, ist immer etwas in Wasser auflöslich und die Auflösung hat die Eigenheit, dafs, wenn man sie erwärmt, sich das Aufgelöste in glänzenden, halbdurchsichtigen Krystallen absetzt. Man erhält auch dieses Salz, wenn man eine Auflösung von Wismuth in Salpetersäure mit mehr Wismuth kocht, als sie neutralisiren kann. Dieses basische Salz wurde vorher als ein Wismuthoxyd angesehen und *Magisterium Bismuthi*, oder *M. Marcasittae* genannt. Es wird weder vom Ammoniak noch vom Kalkwasser vollkommen zersetzt. Man giebt an, dafs dieses sowohl, wie auch alle anderen basischen Wismuthsalze vom Sonnenlicht und von brennbaren Dünsten geschwärzt werden soll. Ich habe es wirklich so gefunden, aber da Klaproth angiebt, dafs es nicht mit den Salzen geschieht, die von recht silberfreiem Wismuth gebildet werden, und da eine kleine Menge Silber öfters die Erze des Wismuths begleitet, so ist es wahrscheinlich, dafs diese Erscheinung vom Silber herrührt. Wenn dieses Salz aus sehr reinen Materialien bereitet und mit destillirtem Wasser wohl ausgewaschen wird, so ist es sehr

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0051-7 DFG

weiſs, und hat den Namen Schminkweiſs *(Blanc de fard)* erhalten. Es wird in diesem Zustande als weiſse Schminke gebraucht, und man behauptet sogar, daſs es die Haut feiner macht. Salzsaures Wismuthoxyd erhält man, wenn Wismuthoxyd in concentrirter Salzsäure aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Diese Verbindung ist flüchtig und kann überdestillirt werden. Sie flieſst erhitzt wie Oel, aber gesteht in der Kälte. Man erhält sie ebenfalls, wenn Wismuthmetall mit salzsaurem Quecksilberoxyd destillirt wird. Basisches salzsaures Wismuthoxyd wird erhalten, wenn eine neutrale Auflösung von Wismuth in Salpetersäure in eine concentrirte Auflösung von Kochsalz gegossen, oder wenn Wismuthoxyd mit Salzsäure übergossen und abgedampft wird, bis alle Säure verjagt ist. Dieses Salz schmilzt nicht, wenn es erhitzt wird, und wird bloſs zum Theil sublimirt, indem es ein überbasisches Salz hinterläſst. Wenn eine Auflösung von Wismuth in Salpetersäure mit einer verdünnten Auflösung von Kochsalz gemischt wird, so schlägt sich überbasisches, salzsaures Wismuth nieder. Es ist schneeweiſs und leicht, und besteht aus 95,4 Th. Wismuthoxyd und 4,6 Th. Salzsäure. Es wird unter dem Namen *Blanc d'Espagne* als Schminke angewandt. Geschieht der Niederschlag mit einer weniger verdünnten Salzsäure, so bildet es perlemutterglänzende Schuppen; man nennt es dann *Blanc de perle*. Jodsaures Wismuthoxyd erhält man, wenn Wismuthpulver mit Jod-Superoxyd gelinde erhitzt wird. Das Salz hat eine dunkle Orangenfarbe. Es wird von kaustischem Kali aufgelöst. Tröpfelt man salzsaures Wismuthoxyd in eine verdünnte Auflösung von jodsaurem Natron, so entsteht ein kastanienbrauner Niederschlag, der ein basisches Salz zu sein scheint. Ueberoxydirt jodsaures Wismuthoxyd ist ein weiſser, unauflöslicher Niederschlag. Phosphorsaures Wismuthoxyd wird durch Digestion des Oxyds mit Phosphorsäure erhalten. Es giebt, nach Wenzel's Versuchen, theils ein auflösliches, weiſses Pulver, welches vor dem Löthrohr zum undurchsichtigen milch-

weiſsen

weifsen Glase schmilzt, und welches mit Kohlenpulver geglüht zersetzt wird, theils ein auflösliches Salz, welches man durch Abdampfung krystallisirt erhalten kann. Kohlensaures Wismuthoxyd ist ein weifses, in kohlensäurehaltigem Wasser unauflösliches Pulver. Man erhält es, wenn salpetersaures Wismuthoxyd in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali eingetröpfelt wird. Es ist ein basisches Salz. Es wird als Arzeneimittel angewandt. Flufsspathsaures Wismuthoxyd ist in Wasser auflöslich, schlägt sich beim Abdampfen als ein weifses Pulver nieder. Boraxsaures Wismuthoxyd ist in Wasser unauflöslich. Arseniksaures Wismuthoxyd ebenso. In Salpetersäure ist es unauflöslich, aber es wird in Salzsäure aufgelöst. Es ist strengflüssig. Mit Kohlenpulver destillirt, giebt es sublimirtes Arsenik und es bleibt ein etwas arsenikhaltiges Wismuth zurück. Molybdänsaures Wismuthoxyd ist ein hellgelbes, in stärkeren Säuren auflösliches Pulver. Chromsaures Wismuthoxyd ist unauflöslich und hat eine schöne, gelbe Farbe. Essigsaures Wismuthoxyd wird am besten erhalten, wenn eine concentrirte, warme Auflösung von essigsaurem Kali mit einer ähnlichen Auflösung von Wismuth in Salpetersäure gemischt wird. Beim Erkalten schiefst das essigsaure Salz in Schuppen an, die der Boraxsäure ähnlich sind. Das Wismuth löst sich in concentrirtem Essig auf, aber das Salz bleibt sauer und kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Eine Mischung von Essig zu salpetersaurem Wismuthoxyd gemischt, benimmt diesem die Eigenschaft, vom Wasser niedergeschlagen zu werden. Kleesaures und weinsteinsaures Wismuthoxyd schlagen sich beide in durchsichtigen Krystallkörnern nieder. Benzoësaures Wismuthoxyd ist leicht auflöslich, schiefst in weifsen, nadelförmigen Krystallen an, die sich in der Luft nicht verändern, und die in geringer Menge vom Alkohol aufgelöst werden. Bernsteinsaures Wismuthoxyd ist in Wasser auflöslich, schiefst in blättrigen Krystallen an und wird von den Alkalien nicht gefällt. Ameisensaures Wismuthoxyd

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0053-8 DFG

ist in Wasser auflöslich und krystallisirt. Gallussaures Wismuthoxyd ist ein gelbes Pulver, welches von starker Salpetersäure aufgelöst wird. Eisenhaltiges blausaures Wismuthoxyd ist ein weifses, etwas gelbliches Pulver, welches sich in überschüssiger Blutlauge auflöst.

Man bedient sich in den Künsten des Wismuths zu verschiedenen leichtflüssigen Mischungen für Löthungen und Abdrücken, und in der Medicin hat man es als basisches salpetersaures und kohlensaures Wismuthoxyd als ein kräftiges, wurmvertreibendes und magenstärkendes Mittel angewandt.

9. Zinn. *(Stannum.)*

Das Zinn ist eins der ältesten Metalle. Es kommt schon in den Büchern Mosis vor. Man erhält es in Europa in England, Deutschland, Böhmen und Ungarn, und aufser Europa auf der Insel Banca, auf der Halbinsel Malacca, in Chili und in Mexico. Malacca liefert das reinste, und Cornwall in England das meiste Zinn. Das Zinn kommt selten in Verbindung mit Schwefel vor, meistens immer in Form eines mehr oder weniger reinen Oxyds. Auch hier in Schweden hat man Zinnoxyd gefunden, z. B. bei Finbo in der Nachbarschaft von Fahlun und in der Eisengrube Utö, aber nur in so kleinen Mengen, dafs es nur Stuffen für Mineraliensammlungen geliefert hat.

Das Zinnoxyd ist das gewöhnlichste Erz des Zinns; es kommt nur im Urgebirge vor und wird von Arsenik, Wolfram, Antimon, Kupfer und Zink begleitet, welche, wenn sie während der Prozesse zum Ausziehen des Zinns reducirt werden und sich mit dem Zinn mischen, ein weniger reines Zinn geben. In Cornwall kommt Zinn auf zweierlei Weise vor, theils in Gängen im Urgebirge, theils in eigenen Lagern in aufgeschwemmtem Lande. Man findet hier das Zinnoxyd in abgerundeten gröfseren und kleineren Körnern in einem Lager zusammengehäuft, welches von Thon und gerollten Steinen bedeckt wird. Die-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0054-4 DFG

ses Zinnoxyd, welches offenbar aus seiner ursprünglichen Lage vom Wasser weggespült und durch die Bewegung an den Kanten abgerundet ist, ist auch dadurch von den weichern metallischen Stoffen geschieden worden, die leichter, zu Staub zerrieben, mit dem Wasser weggeführt worden sind. Es ist daher also davon vollkommen frei und giebt das reinste Zinn durch bloſse Reduction mit Holzkohlen in eigenen Oefen, welche den in Schweden beim Kupferprozeſs gebräuchlichen, ähnlich sind. Dieses Erz nennt man in England *Streamtin*, und giebt 65 bis 75 pC. Zinn. — Das aus den Bergen erhaltene Zinnerz muſs durch Pochen und Waschen von der anhängenden Bergart befreit, und darauf geröstet werden, um Schwefel, Arsenik und einen Theil Antimon zu entfernen, wonach es in eigenen Oefen mit Steinkohlen reducirt wird. Das Zinn, welches man bei der ersten Schmelzung erhält, wird aufs Neue in einem Reverberirofen bei gelinder Hitze der sogenannten Saigerung ausgesetzt. Es schmilzt dabei zuerst das reine Zinn und flieſst von einer schwerflüssigeren Verbindung von Zinn mit Kupfer, Arsenik, Eisen und Antimon ab. Dieses Ausflieſsende wird in England *common grain-tin* genannt. Das Rückständige wird darauf niedergeschmolzen und bildet das Blockzinn *(ordinary-tin)*. Das sogenannte *grain-tin* wird meistens in England selbst verbraucht, und die unreinen Arten sind die im Handel gewöhnlichsten. Malacca-Zinn wird für eben so gut wie Englisches *grain-tin* gehalten, aber das von Deutschland kommende Zinn ist immer von demselben Gehalt wie das *ordinary-tin* der Engländer *).

*) Da das im Handel vorkommende Zinn theils durch die Bereitung, theils durch Verfälschung oft mit einer solchen Menge fremder Metalle verunreinigt ist, daſs es dadurch für verschiedene Zwecke weniger anwendbar wird, so ist es manchmal nützlich, das reine vom unreinen unterscheiden zu können, um so mehr, da die Stempel oft falsch sind. Vauquelin giebt folgende Methode an: Reines Zinn ist silberweiſs; zieht es ins Blaue oder Graue, so enthält es Kupfer, Blei, Eisen oder Antimon. Ein Gehalt von Arsenik macht es weiſser,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0055-0 DFG

Das reine Zinn hat eine silberweifse Farbe, ist sehr weich und geschmeidig, so dafs es zu dünnen Blättern, von $\frac{1}{1000}$ Zoll Dicke und darunter, ausgeschlagen werden kann, welche unter dem Namen Zinnfolie oder Stanniol zum Belegen der Spiegel angewandt wird. Es giebt, wenn man es biegt, einen eigenen Laut, welcher von einem Zerreifsen des Zusammenhangs zwischen seinen Theilen herrührt; und dieser Umstand macht, dafs das Zinn, zum Drath gezogen, sehr spröde ist, und dafs ein Drath von $\frac{1}{25}$ Zoll Durchmesser nicht mehr als 31 Pfund tragen kann. Wird das Zinn gebogen oder gerieben, so giebt es einen eigenen Geruch, welcher bisweilen lange an den Fingern festsitzt. Sein specifisches Gewicht ist 7,291, nach dem Auswalzen 7,299, und es ist im Allgemeinen um so leichter, je reiner es ist. Es hat aufserdem die Eigenschaft, dafs, wenn man es mit einigen anderen schwereren

---

aber zugleich härter. Bei der Biegung des reinen Zinns entsteht ein starker, einzelner Laut, da hingegen bei dem unreinen Zinn der Laut schwach ist und sich schnell wiederholt, woran Einmischungen von Blei und Kupfer besonders erkannt werden. Schneidet man ein Stück Zinn zur Hälfte ab und zerbricht es darauf, indem es hin und her gebogen wird, so verlängert sich das reine Zinn im Bruch, die Bruchflächen endigen sich in einer Spitze, haben eine matte weifse Farbe und ein weiches moosähnliches Ansehen. Blei, Kupfer und Eisen machen das Zinn leichter zerbrechlich und geben ihm einen grauen, körnigen Bruch. Eine der leichteren und sicherern Methoden, ein reines Zinn zu erkennen, ist es zu schmelzen und zu einer platten Scheibe in eine Form von Stein oder Metall auszugiefsen. Ist das Zinn rein, so ist seine Oberfläche polirt und gleichsam amalgamirt; enthielt es aber Kupfer, Blei oder Eisen, so hat die Oberfläche eine matte, weifse Farbe mit noch matteren Flecken, die eine anfangende Krystallisation anzeigen. Um zu erkennen, welche fremde Metalle das Zinn enthält, löst man es in Salzsäure auf. Setzt es braune Flocken ab, so enthält es Arsenik. Wenn die Auflösung des Zinns in Königswasser mit Blutlauge einen weifsen Niederschlag giebt, so ist das Zinn rein. Ein blauer Niederschlag zeigt Eisen an, ein purpurfarbener Kupfer, und ein veilchenblauer sowohl Eisen als Kupfer. Ein Niederschlag mit schwefelsaurem Natron zeigt Blei an.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0056-5 DFG

Metallen zusammenschmilzt, das Gemenge nachher ein gröſseres eigenthümliches Gewicht als dasjenige des schwereren Metalls erhält. Das Zinn schmilzt, nach Creightons Versuchen, bei + 228°, aber einmal geschmolzen, läſst es sich zu 225½° abkühlen, ehe es zu erstarren anfängt, in welchem Fall es auf einmal auf 228° steigt und unter langsamer Abkühlung unregelmäſsig anschieſst. In einer sehr starken Hitze wird es langsam verflüchtigt.

Das Zinn verbindet sich leicht mit Sauerstoff. Es wird in Schwefelsäure und Salzsäure mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, obgleich die Auflösung nur langsam geschieht und eine gewisse Concentrirung der Säuren erfordert. Es wird auch durch die Verwandtschaft seiner Oxyde zu den Alkalien aufgelöst, wenn man es mit Lauge digerirt. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft hält es sich lange unverändert, aber es bekommt mit der Zeit eine mattere Farbe und einen Stich ins Gelbe, welches ein anfangendes Anlaufen mit Regenbogenfarben zu sein scheint. Wird das Zinn zum Schmelzen erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, so überzieht es sich mit einem aschgrauen Häutchen, welches nach der Abkühlung mit Regenbogenfarben spielt, und welches, wenn man sich zu dem Versuch der Zinnfolie bedient hat, gröſstentheils aus metallischem Zinn, mit einem äuſserst dünnen Häutchen von Zinnoxydul überzogen, besteht. Wenn man Zinn bei unvollkommenem Zutritt der Luft schmilzt, nehmen oft groſse Stücke seiner Oberfläche eine goldgelbe Farbe an, als wären sie vergoldet, welches vermuthlich dasselbe oxydulirte Häutchen in seinem äuſsersten Grade von Dünne ist. Bei einer noch höheren Temperatur wird das graue Zinnoxyd weiſs gebrannt und giebt ein weiſsgraues Pulver, welches man Zinnasche nennt. In einer sehr hohen Temperatur entzündet sich das Zinn und brennt wie Antimon, wobei ein weiſses Zinnoxyd sublimirt wird. Erhitzt man ein wenig Zinn in der Reductionsflamme vor dem Löthrohr auf Kohle, bis es zum Weiſsglühen kommt, und läſst dann die brennende Kugel schnell auf den Boden oder auf einen Bogen Papier fallen, dessen Kanten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0057-1 DFG

man aufwärts gebogen hat, so zertheilt es sich in viele kleinere Kugeln, die mit einem sehr klaren Lichte brennen, und mit einer hüpfenden Bewegung einige Augenblicke herumlaufen. Dieses kleine Feuerwerk ist sehr schön. Das Zinn zersetzt Wasser bei starker Glühhitze, entwickelt Wasserstoffgas, und wird in Zinnoxydul verwandelt.

Vom Zinn kennen wir zwei Oxydationsstufen: Oxydul und Oxyd. *a)* Das Zinnoxydul bildet sich theils bei der Oxydation des Zinns bei niedrigeren Graden von Hitze, theils wenn es zu seiner Auflösung in Schwefelsäure oder Salzsäure auf Kosten des Wassers oxydirt wird. Um ein reines Zinnoxydul zu erhalten, löst man Zinn in concentrirter Salzsäure zur vollen Sättigung auf, und schlägt die Auflösung mit kohlensaurem Kali nieder. Der erhaltene Niederschlag wird aufs Filtrum genommen, und mit lauwarmen Wasser wohl gewaschen, die Flüssigkeit ausgepreſst und der Rückstand bei einer Wärme getrocknet, die + 80° nicht übersteigen darf. Man erhält ein weiſses Pulver, welches das Hydrat des Zinnoxyduls ist, und welches nicht die geringste Spur von Kohlensäure zurückhält. Das Pulver wird in eine kleine gläserne Retorte gelegt, die bis zum Halse davon gefüllt sein muſs, und worin man, zum Verjagen des Sauerstoffs, Wasserstoffgas oder kohlensaures Gas einführt, und die man an eine mit demselben Gase gefüllte kleine Vorlage paſst. Man erhitzt das Oxydulhydrat in der Retorte zum Glühen, wobei Wasser in die Vorlage überdestillirt, und ein schwarzes Pulver in der Retorte zurückbleibt, welches Zinnoxydul ist. Wird dieses Pulver herausgenommen und fein gerieben, so erhält es eine hellere Farbe, aus grau, grün und braun zusammengesetzt. In trockener Luft wird es nicht verändert, aber wenn es in offener Luft von einem glühenden Körper getroffen wird, z. B. dem Funken eines Feuerstahls, so entzündet es sich, brennt mit sehr groſser Intensität und stöſst eine kleine Menge eines weiſsen Rauches aus, wobei es, mit weiſser Farbe, zum Oxyd verwandelt wird. Sogar das Hydrat des Oxyduls kann

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0058-7 DFG

in der Flamme des Lichts angezündet werden und fährt darauf fort, wie brennender Feuerschwamm zu verglimmen, aber mit weniger lebhafter Feuererscheinung als das wasserfreie Oxydul. Das Zinnoxydul wird ohne Aufbrausen in den Säuren aufgelöst. Das Hydrat löst sich leichter als das geglühte Oxydul auf. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt und zum schwarzen Oxydulpulver verwandelt, welches, in der Flüssigkeit gelassen, sich sehr langsam oxydirt und heller wird. Das Zinnoxydul wird von kaustischem Kali und Natron aufgelöst, aber die Auflösung wird mit der Zeit zerlegt, setzt Zinn ab und enthält Zinnoxyd in Verbindung mit dem Alkali. Das Zinnoxydul besteht aus 88,03 Th. Zinn und 11,97 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Zinn nehmen 13,6 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Zinnoxyd kann durch mehrere verschiedene Wege erhalten werden, und ist, nach den verschiedenen Methoden seiner Darstellung, nicht allein im äufseren Ansehen, sondern auch in seinen chemischen Eigenschaften verschieden, wodurch ich veranlafst wurde, es einige Zeit als zwei verschiedene Oxydationsstufen zu betrachten. Es kommt in der Natur ziemlich rein und beinahe immer krystallisirt vor, ist entweder gelbbraun oder dunkelbraun und beinahe schwarz von Farbe, und enthält ein wenig Eisenoxydul und Manganoxydul. Es ist in Säuren unauflöslich, wenn es nicht vorher mit Alkali geglüht wird.

Durch Kunst wird das Zinnoxyd auf folgende Art erhalten:

a) Man digerirt reines metallisches Zinn mit Salpetersäure, wovon das Zinn oxydirt und in ein weifses Oxyd verwandelt wird, welches nicht im geringsten in der Säure auflöslich ist, und welches so lange gewaschen wird, als noch das durchgehende Wasser etwas freie Säure enthält. Dieses Oxyd bildet nach dem Trocknen ein weifses Pulver, welches ein angefeuchtetes Lackmuspapier, worauf es gelegt wird, röthet und wenn es destillirt wird, 11 pC. reines Wasser giebt. Es bleibt hierbei ein dunkles Oxyd zurück, welches nach dem Abkühlen hellgelblich wird,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0059-5 DFG

und, nach dem Glühen, auf dem nassen Wege eben so unauflöslich ist als das in der Natur vorkommende.

b) Wenn Zinnfeilspähne oder ein feingeriebenes Zinnamalgama mit 3 bis 4 Mal seines Gewichts rothen Quecksilberoxyd gemischt und in einer Retorte destillirt werden, so erhält man Quecksilber in metallischer Form, und es bleibt Zinnoxyd von weifser Farbe in der Retorte zurück, das aber übrigens an Zusammensetzung und Eigenschaften dem vorhergehenden ganz gleich ist. Man erhält es auch, wenn das Gold aus geglühetem Goldpurpur mit Königswasser ausgezogen wird.

c) Wenn rauchendes salzsaures Zinnoxyd *(Spiritus Libavii)*, dessen Bereitung ich unter den Salzen anführen werde, in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Alkali gefällt wird, so erhält man eine gelatinöse Masse, die nach dem Trocknen weifs bleibt, wie kleine Stücke Glas aussieht, gefeuchtetes Lackmuspapier röthet, und durch Glühen gelb und unauflöslich wird. Sie ist dunkel, so lange sie heifs ist; wird aber während des Abdampfens braun, roth und endlich gelb. Im geglüheten Zustande ist sie auf dem nassen Wege unauflöslich. Das mit Salpetersäure bereitete Oxyd hat Eigenschaften, die man bei dem mit einem Alkali, z. B. Ammoniak, aus *Spiritus Libavii* erhaltenen, nicht findet, welches mich veranlafste, eine Zeit das Letztere als eine niedrigere Oxydationsstufe anzusehen. Da ähnliche abweichende chemische Eigenschaften bei Körpern, die von den nämlichen Bestandtheilen in derselben Proportion verbunden sind, alle Aufmerksamkeit verdienen, so werde ich ihre wesentlichsten Verschiedenheiten hier darlegen.

Das Oxyd durch Salpetersäure.

Wird nicht in Salpetersäure aufgelöst, nicht einmal, nachdem das Oxyd vorher mit Ammoniak behandelt worden ist.

Das Oxyd von *Spiritus Libavii.*

Wird in noch feuchtem Zustande bis zu dem Grade in Salpetersäure aufgelöst, dafs die Flüssigkeit einen zusammenziehenden Geschmack erhält. Die Auflösung setzt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0060-7 DFG

Das Oxyd durch Salpetersäure.

Wird nicht in Schwefelsäure aufgelöst, auch wenn sie concentrirt ist. Aber das Unaufgelöste hat Schwefelsäure aufgenommen, ist aufgeschwollen und gelblich. Wasser zieht wieder die Säure aus.

Wird beinahe gar nicht von Salzsäure aufgelöst, aber verbindet sich damit zu einem in der überschüssigen Salzsäure unauflöslichen Salze. Wenn die Säure abgegossen, und das Unaufgelöste mit ein wenig Wasser gewaschen wird, so löst es sich nachher in zugegossenem, reinem Wasser auf; aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man es mit Salzsäure versetzt. Es löst sich wieder in Wasser auf, wenn die freie Säure abgegossen

Das Oxyd von *Spiritus Libavii.*

nach und nach Zinnoxyd in gelatinösen Klumpen ab und coagulirt sich, wenn es zu + 50° erwärmt wird. Setzt man salpetersaures Ammoniak zu, so bleibt die Flüssigkeit klar in dem gewöhnlichen Wärmegrade der Luft. Behandelt man das durch Erhitzen niedergeschlagene Oxyd zuerst mit Ammoniak und dann mit Salpetersäure, so wird es wieder aufgelöst.

Löst sich in Schwefelsäure auf, auch wenn sie verdünnt ist. Die Auflösung wird durch Kochen nicht niedergeschlagen.

Wird in Salzsäure leicht aufgelöst und schlägt sich von einem Ueberschuſs an Säure nicht nieder. Die Auflösung bleibt beim Kochen klar. Eben so verhält es sich, wenn das Oxyd erst in Salpetersäure aufgelöst gewesen, durch Wärme daraus abgeschieden und darauf in Salzsäure aufgelöst war. *Spiritus Libavii* läſst sich in allen Proportionen mit Salzsäure mischen, ohne niedergeschlagen zu werden, und wenn ein geringer Ueber-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0061-2 DFG

Das Oxyd durch Salpetersäure.

wird. Erhitzt man die Auflösung in Wasser zum Kochen, so schlägt sich das Oxyd nieder, und wenn die Auflösung concentrirt war, so gesteht sie wie Eiweifs.

Das Oxyd von *Spiritus Libavii.*

schufs von Säure zu seiner Mischung mit Wasser gesetzt wird, bleibt es beim Kochen klar und unverändert.

Das Zinnoxyd in diesen verschiedenen Zuständen läfst sich sowohl von kohlensauren, als von kaustischen Alkalien auflösen, und wenn es von Säuren wieder niedergeschlagen wird, so behält es dieselben Eigenschaften wie vor der Auflösung in Alkali; es kann also auf diese Art von der Verbindung mit Säuren zu der mit Alkali gebracht und wieder zurückgebracht werden, ohne die anfangs von der Bereitungsart erhaltenen Eigenschaften zu verändern. Man würde wohl dadurch zu der Vermuthung geleitet werden können, dafs diese beiden Modificationen eine verschiedene Zusammensetzung hätten, weil sie zwei verschiedene Salzbasen auszumachen scheinen; aber aufserdem, dafs analytische Versuche des *Spiritus Libavii* gezeigt haben, dafs das Oxyd darin dieselbe Quantität Sauerstoff enthält, wie das durch Salpetersäure bereitete, so kann man letzteres in ersteres verwandeln, wenn es mit concentrirter Salzsäure gemischt und destillirt wird. Es geht zuerst ein saures Wasser über und dann kommt wasserhaltiger *Spiritus Libavii*, und es bleibt ein Theil des Oxyds, mit Salzsäure verbunden, in der Retorte zurück, welches jedoch seine vorige Modification behält. Auch durch Glühen mit kaustischem Alkali wird das Zinnoxyd zu derselben Modification zurückgeführt, die sie im *Spiritus Libavii* hat. Dagegen können dem Oxyd aus *Spiritus Libavii* dieselben Eigenschaften gegeben werden, als das mit Salpetersäure bereitete, wenn *Spiritus Libavii*, mit ein wenig Wasser versetzt, mit Salpetersäure gemischt und digerirt wird. Es schlägt sich dabei, je nachdem die Säure concentrirt wird, das Zinnoxyd mit seinen veränderten Eigenschaften, mit Salzsäure verbunden, nieder.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0062-8
DFG

Dasselbe geschieht auch, wenn Zinn in Königswasser, welches grofsen Ueberschufs von Salpetersäure hat, aufgelöst wird.

Das Zinnoxyd verhält sich zu den Salzbasen wie eine sehr schwache Säure, und obgleich ich in diesen Verbindungen keinen Unterschied, nach den zwei erwähnten verschiedenen Zuständen des Oxyds, kenne, kann jedoch die Modification, worin das Oxyd in diesen Salzen sich befindet, leicht durch Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure entdeckt werden, die im ersten Fall sowohl die Basis als das Zinnoxyd auflöst, aber im zweiten die Basis auflöst und das Zinnoxyd hinterläfst. Wenn das mit Salpetersäure behandelte Zinnoxyd, nach völligem Auswaschen, mit einer Lauge von kaustischem Kali übergossen und eine Weile digerirt wird, so löst sich viel Zinnoxyd auf, und wenn die Auflösung zur Syrupsconsistenz abgedampft wird, setzt sie kleine, körnige, weifse Krystalle ab, deren quantitative Zusammensetzung noch nicht bestimmt ist. In der Auflösung von Zinnoxyd in kaustischem Kali, giebt Alkohol einen weifsen Niederschlag; dieser ist saures zinnsaures Kali.

Wird das Kali mit viel Wasser verdünnt und mit dem Hydrat des Oxyds, so lange als sich noch etwas auflöst, gekocht, so erhält man eine Flüssigkeit, die, wenn sie sich geklärt hat, im Durchsehen dunkelgelb und durch Reflection bläulichweifs und opalisirend ist. 1 Th. Kali kann darin 16 Th. Zinnoxyd aufnehmen. Dampft man diese Auflösung ab, so bildet sie eine Gallerte, die zu einer dunkelgelben, in Wasser wieder auflöslichen Masse langsam eintrocknet. Wird diese Masse bis zum Glühen erhitzt, so scheidet sich das Zinnoxyd gröfstentheils vom Kali ab, wird gelb, unauflöslich, und Wasser zieht Kali mit einer geringen Quantität Oxyd aus. Man mufs das Oxyd jetzt mit einer gröfseren Menge Kali glühen, um es auf dem nassen Wege wieder auflöslich zu machen. Kohlensaures Kali löst das Hydrat des Zinnoxyds auf, aber so, dafs wenn das Hydrat damit übergossen wird, sich das Oxyd mit Kali verbindet, ohne dafs die Verbin-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0063-4 DFG

dung von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen wird. Gieſst man diese ab, wäscht das Oxyd mit ein wenig reinem Wasser und übergieſst es darauf mit einer gröſseren Menge reinem Wasser, so wird es zur emulsionsähnlichen Flüssigkeit aufgelöst, welche durch Zusatz von kohlensaurem Kali wieder niedergeschlagen wird. Dieser Umstand macht, daſs Zinnoxyd, welches mit kohlensaurem Alkali aus seinen Verbindungen niedergeschlagen ist, gewöhnlich während des Waschens, wenn reines Wasser zukommt, milchicht durchs Filtrum geht, so wie wir gesehen haben, daſs es mit dem Titanoxyd geschieht. Bei analytischen Untersuchungen macht dieses viele Schwierigkeit. Ich habe dann das Zinnoxyd mit basischem bernsteinsauren Ammoniak niedergeschlagen, wobei es völlig unauflöslich wird. Diese Wirkung der kohlensauren Alkalien beruht darauf, daſs das Zinnoxyd eine geringe Menge der ersteren in Bicarbonate verwandelt, und eine in der Form von Emulsion im Wasser auflösliche Verbindung bildet. — Das Zinnoxyd verhält sich gegen Natron auf dieselbe Weise, wie es sich gegen Kali verhält. Sein Verhalten zum Ammoniak ist beinahe dasselbe. Wenn eine Auflösung von zinnsaurem Kali mit salzsaurem Ammoniak gemischt wird, so entsteht ein in reinem Wasser auflöslicher Niederschlag, der zinnsaures Ammoniak ist. Diese Auflösung wird von zugegossenem kaustischen Ammoniak wieder niedergeschlagen. Wird eine Auflösung von zinnsaurem Ammoniak in offener Luft sich selbst überlassen, so wird es nach einigen Tagen schwerflüssig wie Gummiwasser, bleibt aber klar. Im Allgemeinen werden alle gesättigten Auflösungen von Zinnoxyd in Alkali, nachdem sie eine Zeit aufbewahrt worden sind, gallertartig und halbsteif. Versucht man dann sie zu filtriren, so geht das Zinnoxyd wie eine Emulsion durchs Filtrum, und die Flüssigkeit fängt nach einigen Tagen wieder an zu gelatiniren.

Aus einer Auflösung von zinnsaurem Kali schlägt Baryt-, Strontian- und Kalkwasser weiſse Verbindungen von zinnsauren Erdarten nieder, die ohne Auf-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0064-9 DFG

brausen aufgelöst, oder von Säuren zerlegt werden. Zinnsaures Alkali, mit Auflösungen von Erden und Metalloxyden gemischt, schlägt zinnsaure unauflösliche Salze, in demselben Sättigungszustande wie derjenige des alkalischen Salzes, nieder, welche bisher wenig untersucht worden sind, aber die oft bei der Analyse zinnhaltiger Stoffe gebildet werden und die Untersuchung erschweren. Die zinnsauren Salze zeichnen sich alle dadurch aus, dafs sie beim Glühen so zerstört werden, dafs der gröfsere Theil des Zinnoxyds in eine Art von chemischer Indifferenz übergeht und die Base verläfst, die nur eine geringe Menge Zinnoxyd behält. Hat die Base Gelegenheit, Kohlensäure aufzunehmen, so verläfst sie das Zinnoxyd gänzlich. Das Zinnoxyd besteht aus 78,67 Th. Zinn und 21,33 Th. Sauerstoff, oder aus 100 Th. Metall und 27,2 Th. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität als Säure hat noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. In dem Niederschlage, welcher von Barytwasser aus zinnsaurem Kali erhalten wird, enthält das Zinnoxyd 8 Mal so viel Sauerstoff als die Baryterde, wonach sie also 2,666 sein würde. Es ist jedoch zu glauben, dafs es in mehr gesättigten Verbindungen doppelt so grofs ist oder 5,333.

Das Zinnoxyd wird in technischer Hinsicht angewandt, theils zum weifsen Glase, welches den Namen Email, Schmelz, hat, und welches ich bereits im 1. Theil S. 416. angeführt habe, theils als Polirpulver für Sachen, die aus harten Stoffen gearbeitet sind, wozu es auf die Art bereitet wird, dafs man das Zinn in offener Luft schmilzt, das dadurch gewonnene Oxyd in einer Muffel während mehrerer Stunden glüht, bis es beinahe weifs geworden ist, und es darauf pulvert und schlämmt.

Das Zinn verbindet sich mit Schwefel in drei bekannten Verhältnissen. Die Verbindung in Minimum geschieht leicht, obgleich dazu eine Temperatur erfordert wird, die den gröfsten Theil des Schwefels verjagt, wodurch eine völlig gesättigte Verbindung nicht ohne Umwege gewonnen werden kann. Im Augenblick der Ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0065-5 DFG

bindung kommt die Masse zum Glühen. Das Schwefelzinn wird in reinem Zinn aufgelöst, und, wie es scheint, in allen Verhältnissen. Um eine neutrale Verbindung zu gewinnen, muſs man das nach der ersten Zusammenschmelzung erhaltene Schwefelzinn pulverisiren, aufs Neue mit einem gleichen Gewicht Schwefel mischen, und in einem Destillationsapparate zu glühendem Fluſs erhitzen. Man erhält dann eine geflossene, metallische, blaugraue und strahlig krystallisirte Masse, die Schwefelzinn in Minimum ist. Es wird ohne Rückstand in concentrirter Salzsäure aufgelöst, und das sich dabei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird von kaustischem Kali vollkommen absorbirt. Auf dem nassen Wege erhält man diese Verbindung, wenn Zinnoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Das Schwefelzinn besteht aus 20,99 Th. Schwefel und 79,01 Th. Zinn.

Die zweite Schwefelungsstufe des Zinns wird erhalten, wenn das Vorhergehende, zu feinem Pulver gerieben, mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts gepulvertem Schwefel gemischt und destillirt wird, bis daſs bei einer dunkelen Rothglühhitze kein Schwefel mehr überdestillirt. Es bleibt eine dunkelgraugelbe, metallisch glänzende Masse in der Retorte zurück, die, mit einem harten Körper gerieben, einen glänzenden Strich giebt. Es kann durch erneuerte Umschmelzung mit mehr Schwefel nicht auf eine höhere Schwefelungsstufe gebracht werden. Das Schwefelzinn in Minimum gewinnt bei dieser Operation $10\frac{1}{2}$ pC. im Gewicht; das Metall nimmt also darin noch $\frac{1}{2}$ Mal so viel Schwefel auf, und dieses Schwefelzinn besteht aus 70,9 Th. Zinn und 29,1 Theil Schwefel. In Digestion mit concentrirter Salzsäure giebt es Schwefelwasserstoff und erhält eine höhere gelbe Farbe, wobei $\frac{1}{4}$ des Zinns aufgelöst wird, und die übrigen $\frac{3}{4}$ in Maximum geschwefelt zurückbleiben. In strengem Feuer wird es zum Schwefelmetall in Minimum reducirt und giebt $\frac{1}{3}$ seines Schwefels ab.

Schwefelzinn in Maximum erhält man theils auf dem nassen, theils auf dem trocknen Wege. Auf dem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0066-1 DFG

nassen Wege wird es erhalten, sowohl wenn die intermediäre Schwefelungsstufe, wie so eben erwähnt ist, mit Salzsäure behandelt, oder wenn Zinnoxydhydrat in Hydrothionalkali aufgelöst und daraus mit Salzsäure niedergeschlagen, oder wenn salzsaures Zinnoxyd mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Der Niederschlag ist schmutziggelb, voluminös, und, wenn die Flüssigkeit nicht viel freie Säure enthält, schwer auszuwaschen. Nach dem Trocknen bildet er harte, dunkelgelbe, im Bruch glasige Stücke, die viel Wasser zurückhalten. Bei der Destillation decrepitiren sie, und geben auf einmal ihren Ueberschuſs von Schwefel und ihr Wasser ab, und verwandeln sich, wenn die Hitze nicht bis zu starkem Glühen geht, zur intermediären Schwefelungsstufe. — Wenn Schwefelzinn in Maximum auf dem trockenen Wege bereitet wird, erhält es den Namen Musiv-Gold, *Aurum Musivum* oder *Mosaicum*.

Das Musivgold ist ein Gegenstand der Aufmerksamkeit der Alchemisten gewesen, man hat also viel damit gearbeitet. Die gewöhnliche Vorschrift zu seiner Bereitung ist folgende: 12 Th. reines Zinn werden mit 6 Th. Quecksilber amalgamirt, und in einem gläsernen Mörser mit 7 Th. Schwefelblüthe und 6 Th. Salmiak zusammen gerieben, wonach die Masse in einen gläsernen Kolben gelegt wird, welcher im Sandbade langsam erhitzt wird, bis keine weiſse, nach Schwefelwasserstoffgas riechende Dämpfe sich mehr zeigen. Darauf wird die Hitze bis zum dunklen Rothglühen verstärkt, wobei Zinnober und salzsaures Zinnoxydul sich sublimiren. Das Musivgold bleibt am Boden, in Form einer goldglänzenden, schuppigen Masse zurück. Das Quecksilber dient bei dieser Operation dazu, das Zinn leichtflüssiger zu machen und seine Verbindung mit dem Schwefel zu befördern; und die Anwesenheit des Salmiaks hindert die hohe Temperatur, welche durch die Schwefelung entsteht, und die das Zinn sogleich zum Minimum des Schwefelgehalts reduciren würde, welches jetzt durch Anwesenheit dieses flüchtigen Stoffes zwischen den kleinsten Theilen des Metalls

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0067-6 DFG

und des Schwefels verhindert wird. Der Salmiak scheint dadurch zu dieser Präparation ganz unentbehrlich zu sein. Daher erhält man auch Musivgold aus in Minimum geschwefeltem Zinn, welches mit Schwefel und Salmiak gemischt und erhitzt wird. Man erhält es ebenfalls aus Zinnoxyd, welches man mit Schwefel und Salmiak erhitzt, wobei schweflichtsaures Gas sich entwickelt. Ohne Salmiak erhält man nur die mittlere Schwefelungsstufe. Das Musivgold, wenn seine Darstellung völlig gelungen, ist goldgelb und bildet halbdurchsichtige, glänzende Schuppen, die im Anfühlen weich sind und sich über die Haut mit Leichtigkeit ausstreichen lassen. Von andern Säuren als oxydirter Salzsäure und Königswasser wird es nicht aufgelöst; aber es löst sich im Kochen mit kaustischem Kali auf, welches mit Schwefelzinn in Minimum nicht geschieht. Während der Auflösung oxydirt sich das Zinn auf Kosten des Wassers oder des Kali's und sein Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoff oder dem Kalium, so daſs die Auflösung aus zinnsaurem Kali, Schwefelkalium (oder basischem Hydrothionkali) und Schwefelzinn besteht. $\frac{1}{3}$ vom Kali verbindet sich mit dem Zinnoxyd und $\frac{2}{3}$ davon werden vom Zinn reducirt und geschwefelt, und lösen eine Quantität Musivgold auf, die doppelt so viel Schwefel als das neugebildete Schwefelkalium enthält. Wenn die Auflösung durch kaustisches Kali geschieht, enthält sie zugleich so viel zinnsaures Kali, als zum Hervorbringen des Schwefelkaliums gebildet werden muſste. Die Auflösung ist gelb, aber weniger gefärbt als das im Maximum geschwefelte Kalium. Es ist in Alkohol schwerauflöslich und wird daher davon gefällt in der Form eines dicken, gelben Syrups. Durch doppelte Zersetzung bekommt man mit den neutralen Erd- und Metallsalzen analoge Verbindungen des Musivgoldes mit den dabei gebildeten elektropositiveren Schwefelmetallen. Die mit den Radikalen der Erden sind nicht ganz in Wasser auflöslich. Wenn Musivgold, besonders das auf dem nassen Wege bereitete, mit Hydrothionkali digerirt wird, so wird die Hälfte des Schwefelwasserstoffs ausgejagt, und es

es entsteht die eben erwähnte Verbindung. Wird diese mit einem Ueberschufs von feingeriebenem, auf dem nassen Wege bereiteten, und in Maximum geschwefeltem Zinn digerirt, so nimmt Kalium Schwefel davon auf und es scheidet sich Zinn aus, wodurch die intermediäre Schwefelungsstufe entsteht, und die Farbe ins Leberbraune übergeht. Wird diese darauf mit kaustischem Kali übergossen, so wird sie schwarz, es löst sich Musivgold auf, und es bleibt Schwefelzinn in Minimum zurück. Musivgold kann die Rothglühhitze nicht vertragen, ohne zersetzt zu werden. Setzt man es einer sehr langsam erhöheten Temperatur aus und bricht die Operation ab, ehe alles zersetzt ist, so erhält man am Boden Schwefelzinn in Minimum, in der Form einer dunkeln, bleigrauen, blasigen Masse. Ueber dieser liegt eine $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Linie dicke Lage der intermediären Schwefelungsstufe, und die oberste Schicht wird von unzersetztem Musivgolde gebildet. Die Dünne der mittelsten Lage zeigt an, dafs diese eine unbedeutend höhere Temperatur als das Musivgold ertragen kann. Es sublimirt sich Schwefel, und wenn das Musivgold, wie es bisweilen geschieht, nicht recht rein gewesen ist, erhält man zugleich ein Wenig Zinnober. Das Zinn nimmt im Musivgolde doppelt so viel Schwefel auf, als das in Minimum geschwefelte; es besteht aus 64,63 Th. Zinn und 35,37 Th. Schwefel. Man bedient sich des Musivgoldes theils zum Bronziren und zur Goldfarbe auf Holz, theils als eine Belegung der Kissen auf Elektrisirmaschinen, um die Elektricität zu vermehren.

Mit Phosphor kann das Zinn leicht auf die Weise, wie ich es bei andern Metallen angeführt habe, verbunden werden. Phosphorzinn ist silberweifs, weich, läfst sich hämmern und mit dem Messer schneiden, krystallisirt während der Abkühlung, und hat eine blättrige Textur. Wirft man Feilspähne davon auf glühende Kohlen, so entzünden sie sich und der Phosphor verbrennt mit Flamme. Es enthält, nach Pelletier, 15 pC. Phosphor.

Ob Zinn mit Kohlenstoff oder mit Wasserstoff verbunden werden kann, ist noch unbekannt. Der Metall-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0069-1 DFG

gehalt, der in dem Wasserstoffgas gefunden ist, das aus einer Auflösung von Zinn in Salzsäure entbunden wird, ist immer Arsenik gewesen.

Die meisten geschmeidigen Metalle werden durch Zusatz von Zinn spröde und weniger geschmeidig; man nannte deswegen vormals das Zinn *Diabolus metallorum*. Zinn verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die erhaltenen Verbindungen sind weniger leichtflüssig als Zinn, und die Kaliumverbindung entzündet sich leicht in der Luft, wenn sie mehr als $\frac{1}{5}$ Kalium enthält. Selenium und Zinn schmelzen mit Feuererscheinung leicht zusammen. Das Zinn bildet dann eine angeschwollene Masse von grauer Farbe mit starkem, metallischem Glanz, besonders an den Stellen, die an dem Glasgefäſse gelegen hatten, oder wenn sie mit dem Polirstahl gerieben werden. Beim Rösten wird es leicht zersetzt; es verdampft Selenium, und Zinnoxyd bleibt zurück. Man erhält Selenzinn in Maximum, wenn salzsaures Zinnoxyd mit Selenwasserstoff gefällt wird. Arsenik und Zinn geben eine Metallmasse, die weiſser, härter und klingender als reines Zinn ist. Ein Gemenge von 15 Th. Zinn und 1 Th. Arsenik krystallisirt in breiten Blättern wie Wismuth. Es ist schwerflüssiger als Zinn, und wird durch Schmelzen in offener Luft zersetzt, wobei Arsenik verflüchtigt wird. Die Verbindung wird mit Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Die Verbindung des Zinns mit Molybdän ist ein unschmelzbares Pulver. Mit Wolfram giebt es eine hellbraune, poröse und etwas streckbare Mischung. Zinn mit Antimon giebt ein weiſses, hartes und klingendes Gemenge. Man soll es zu den Platten, worauf Noten gravirt werden, gebrauchen. Das Pewter der Engländer (das Zinn, welches zu Trinkgefäſsen verarbeitet wird) enthält $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Antimon. Das schönste Pewter soll bestehen aus: 100 Th. Zinn, 8 Th. Antimon, 1 Th. Wismuth und 4 Th. Kupfer. Ist es frei von Blei, so behält es sehr gut seinen Glanz. Das Blei vermindert bedeutend die Geschmeidigkeit des Pewters. 1 Th. Antimon mit 3 Th. Zinn kann geschmie-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0070-2 DFG

det werden, bekommt aber Risse an den Kanten. Wenn dem Zinn Antimon beigemischt ist, das bei der Auflösung in Salpetersäure mit dem Zinn unaufgelöst zurückbleibt, so kann man die Anwesenheit und Quantität desselben nach einer Methode von Chaudet sehr gut bestimmen, die darin besteht, daſs man das Zinn mit concentrirter Salzsäure digerirt; da aber 1 Th. Antimon 3 Th. Zinn gegen die Einwirkung der Säure schützt, so muſs die Legirung höchstens $\frac{1}{20}$ Antimon halten; sie wird also zuerst mit so viel reinem Zinn zusammengeschmolzen, daſs sie nur diese Proportion oder weniger enthält. Das Zinn wird dann in der Salzsäure aufgelöst und läſst Antimon, in Form eines schwarzen, metallischen Pulvers, zurück. — Mit Tellur schmilzt das Zinn leicht zusammen. Die Verbindung ist nicht untersucht. Die Verbindungen des Zinns mit den edelen Metallen sind schon beschrieben worden. Mit Quecksilber giebt Zinn ein Amalgama. 3 Th. Quecksilber und 1 Th. Zinn geben cubische Krystalle. Man bedient sich des Zinnamalgams zur Belegung von Spiegeln. Dieses geschieht folgendermaſsen: Man macht eine kleine Erhöhung um die Kanten des Glases und legt es auf einen glatten, horizontal gestellten Tisch oder eine steinerne Scheibe, reinigt die Oberfläche des Glases auſs genaueste, und reibt sie mit ein wenig Zinnamalgama und einem ledernen Lappen, um allen Staub fortzunehmen. Sie wird darauf mit Stanniol bedeckt, welches mit so viel Quecksilber übergossen wird, daſs es gerade so hoch steht, wie die erhöheten Kanten um die Scheibe, worauf man es eine Zeit liegen läſst. Der Spiegel wird darauf einige Tage in perpendikulärer Richtung gestellt, damit alles überflüssig zugesetzte Quecksilber herunterflieſsen kann und das Amalgama zurückbleibt, welches jetzt die Folie des Spiegels bildet. Man macht es auch so, daſs Zinnfolie auf einer ebenen steinernen Scheibe ausgebreitet und mit Quecksilber amalgamirt wird, worauf das Glas leicht darüber geschoben wird, um zu verhüten, daſs keine Blasen entstehen möchten. Das Glas wird alsdann mit Gewichten beschwert, und nachdem das meiste vom Queck-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0071-8 DFG

silber ausgepreſst ist, in schiefer Stellung gestellt. Es vergehen mehrere Wochen, ehe das Amalgama vollkommen hart wird. Gläserne Kugeln werden inwendig mit einem mehr zusammengesetztem Amalgama belegt, welches aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth mit 10 Th. Quecksilber bereitet wird. Dieses hat die Eigenschaft, wenn man es in einem gläsernen Gefäſse umherlaufen läſst, einen Schwanz zu bilden, welcher sich am Glase festmacht und es gleichsam versilbert. Wird es eingegossen und zu allen Theilen des gereinigten, trockenen Glases umgeführt, so bleibt es fest sitzen und macht die gläserne Kugel spiegelnd. Zinn und Wismuth schmelzen leichter als ein jedes der Metalle allein. Ein Gemenge von gleichen Theilen Zinn und Wismuth schmilzt beim Siedpunkt des Wassers. Die Verbindung ist hart und spröde. Salzsäure löst daraus das Zinn auf und läſst das Wismuth in Form eines weiſsen Pulvers zurück; aber es löst sich, nach Chaudet, etwas Wismuth zugleich in der Säure auf, wenn die Quantität des sich dabei befindlichen Wismuths $\frac{1}{40}$ des Gewichts der Metallmischung übersteigt. Ein geringer Gehalt von Wismuth vermehrt den Glanz, die Härte und den Klang des Zinns.

Kupfer und Zinn geben die Metalllegirungen, welche wir Bronze und Glockenmetall nennen. Ein kleiner Zusatz von Zinn zum Kupfer giebt der Mischung eine gelbliche Farbe und mehr Härte, wobei das Kupfer seinen festen Zusammenhang behält. Es wurde von den Alten zu Schwertern und Waffen benutzt, ehe der Stahl bekannt war. Jetzt bedient man sich einer solchen Mischung von 10 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn zu Metallkanonen. Wird diese Metallmischung einem langsamen Erkalten überlassen, so scheidet sich das Zinn vom Kupfer ab. Wenn man daher den verlornen Kopf nach dem Gieſsen der Kanonen abbricht, findet man, daſs die Bruchfläche eine mechanische Mischung von Zinn mit Kupfer ist, und wenn die Masse zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt wird, so flieſst das Zinn aus und läſst eine poröse Masse von weniger zinnhaltigem Kupfer zurück. Im ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0072-4 DFG

wöhnlichen Leben nennt man dieses Metallgemenge: Metall. Mit mehr Zinn wird die Masse elastisch, klingend und spröde, und wird zu Glocken angewandt. Ein noch gröſserer Zusatz von Zinn giebt eine weiſse, silberähnliche Metallmischung, welche Politur annimmt und zu Metallspiegeln gebraucht wird. Ein kleiner Zusatz von Arsenik verbessert das Spiegelmetall, welches gewöhnlich aus 3 Th. Kupfer mit 1 Th. Zinn und etwas Arsenik, oder aus 2 Th. Kupfer, 1 Th. Zinn und $\frac{1}{16}$ Arsenik besteht. Little schreibt 32 Th. Kupfer, 4 Th. Messing (Stecknadeldrath), $16\frac{1}{2}$ Th. Zinn und $1\frac{1}{4}$ Th. Arsenik vor. Die zusammengeschmolzene Mischung wird granulirt, und dann noch einmal umgeschmolzen. Obgleich Zinn das Kupfer aus seinen Auflösungen in Säuren niederschlägt, so kann das Zinn doch auf Kupfer gefällt, und das Kupfer mit Zinn überzogen werden, wovon das Verzinnen der Stecknadeln ein Beweis ist. Man löst Zinn in einer Mischung von 1 Th. saurem weinsteinsauren Kali, 2 Th. Alaun und 2 Th. Kochsalz mit einer gewissen Menge Wasser auf, und legt die Stecknadeln darin. Man mag nun die Nadeln noch so lange da liegen lassen, so werden sie nicht verzinnt, aber wirft man ein kleines Stück Zinn hinein, so vollendet sich diese Operation mit allen Nadeln, die mit einander in Berührung liegen. Wird keine Nadel vom Zinn berührt, so entsteht keine Verzinnung. Man sieht leicht ein, daſs dieses eine elektrochemische Erscheinung ist, welche von der Berührung des Zinns mit dem Kupfer entsteht. Mit Alaun ohne Weinstein gelingt auch die Verzinnung, aber sie wird matt wie weiſsgekochtes Silber.

Zinnsalze.

Die beiden Oxydationsstufen des Zinns können mit Säuren zu Salzen verbunden werden; die Verwandtschaft des Zinnoxyds ist jedoch sehr schwach und seine Verbindung mit den meisten Säuren unbekannt. Das Oxydul hat eine weit gröſsere Verwandtschaft zu den Säuren als das Oxyd, aber die Oxydulsalze werden dessen ungeachtet

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0073-9 DFG

ziemlich leicht oxydirt und in Oxydsalze verwandelt. Blei und Zink schlagen das Zinn, theils in metallischer Form, theils in Form von Oxyd, nieder. Die Oxydulsalze zeichnen sich durch einen zusammenziehenden, in hohem Grade unangenehmen, metallischen Geschmack aus. Die meisten sind farbenlos, werden von Blutlauge mit weiſser, und von Hydrothionalkali mit kaffeebrauner Farbe niedergeschlagen. Zu den Oxydsalzen verschiedener Metalle gemischt, z. B. zu Salzen von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd, reduciren sie diese zu Oxydulsalzen, und zu einer Auflösung von Gold gemischt, schlagen sie das Gold metallisch nieder, oder wenn die Auflösungen mit Wasser sehr verdünnt waren, in Form eines purpurrothen Pulvers, wovon ich beim Golde gesprochen habe.

Schwefelsaures Zinnoxydul bekommt man, wenn Zinn in concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird; man erhält dann eine Salzmasse, die mit brauner Farbe in kochendem Wasser aufgelöst wird, und woraus das schwefelsaure Oxydulsalz während der Abkühlung in kleinen, nadelförmigen Krystallen anschieſst. Beim Glühen wird es zersetzt und giebt Zinnoxyd. Durch Destillation von Schwefelzinn im Minimum mit rothem Quecksilberoxyd, erhält man dieses Salz wasserfrei, und man kann es einer dunkeln Rothglühhitze aussetzen, ohne daſs es zersetzt wird. Schweflichtsaures Zinnoxydul wird erhalten, wenn Zinn in flüssiger schweflichter Säure aufgelöst wird. Die schweflichte Säure wird zum Theil reducirt, und man erhält eine Auflösung von schweflichtsaurem Zinnoxydul, welches jedoch etwas Schwefel enthält, und am Boden setzt sich Schwefelzinn mit schwarzer Farbe ab. Zinnoxydulsalze werden von auflöslichen unterschweflichtsauren Salzen nicht niedergeschlagen. Legt man ein ausgewalztes Zinnblatt in schweflichte Säure, so wird es braun und halbdurchsichtig, die Masse wird gelatinös von gebildetem Oxyd, aber sie enthält nur schwache Spuren von unterschweflichter Säure. Salpetersaures Zinnoxydul bekommt man, wenn das Hydrat in verdünnter Salpetersäure aufgelöst

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0074-5 DFG

wird. Das Salz kann nicht concentrirt werden und verändert sich leicht. Es wird sowohl in Berührung mit der Luft, als in der Wärme oxydirt, wobei sich das Zinnoxyd in Form einer gelatinösen Masse absetzt. Nach Berthollet soll man bisweilen finden, dafs dieses ein basisches Oxydulsalz enthält. Es ist glaublich, dafs das Oxydulsalz auch erhalten wird, wenn Schwefelzinn in Salpetersäure aufgelöst wird; aber wenn man reines Zinn in dieser Säure auflöst, so bekommt man, wenn diese Säure concentrirt ist, nur Zinnoxydhydrat, und wenn sie mehr verdünnt ist, so dafs ihr spec. Gewicht nicht über 1,114 beträgt, ein Doppelsalz von Salpetersäure, Zinnoxydul und Ammoniak, welches letztere durch die gleichzeitige Zersetzung der Säure und des Wassers gebildet wird. Dieses Salz wird eben so leicht als das einfache Oxydsalz zersetzt. Salzsaures Zinnoxydul wird erhalten, wenn Zinn in concentrirter Salzsäure zur völligen Sättigung aufgelöst und die Auflösung zur Krystallisation abgedampft wird, wobei es leicht in grofsen, farbenlosen Krystallen anschiefst. Das krystallisirte Salz wird bei der Destillation zersetzt, giebt erst reines Wasser und dann Wasser und Salzsäure mit einer gewissen Menge Oxydul, worauf ein basisches Salz in der Retorte zurückbleibt, welches sich, nach Proust, bei einer noch höheren Temperatur sublimiren lassen soll. Uebergiefst man das krystallisirte Salz mit vielem Wasser, so wird es zersetzt. Es löst sich ein saures Salz im Wasser auf, und es sondert sich ein milchweifses, leichtes Pulver ab, welches basisch salzsaures Zinnoxydul ist. Dieses Salz wird von kaustischem Kali aufgelöst und nach einer Zeit setzt die Auflösung metallisches Zinn ab, indem ein Theil des Oxyduls den andern reducirt, um die salzartige Verbindung von Kali mit Zinnoxyd zu bilden, worin letzteres die Rolle einer Säure spielt. Mischt man das noch feuchte basische Salz mit kohlensaurem Kupferoxyd und mit Wasser, so reducirt das überschüssige Oxydul das Kupferoxyd zu Metall; es löst sich salzsaures Zinnoxydul in der Flüssigkeit auf, es entwickelt sich kohlensaures Gas, und es bleibt eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0075-1 DFG

Mischung von Kupferschuppen mit Zinnoxyd am Boden zurück. Wenn eine gesättigte Auflösung von Zinn in Salzsäure so mit ein wenig Wasser übergossen wird, dafs die Flüssigkeiten nicht gemischt werden, besonders wenn das zugegossene Wasser ein wenig Salzsäure enthält, und ein kleines Stück Zinn so gestellt wird, dafs es durch die beiden Lagen der Flüssigkeit geht, so fängt, nach einer kleinen Weile, Zinn an auf den im Wasser stehenden Theil des Zinns anzuschiefsen, während dafs der Theil des Zinns, welcher in der vorher gesättigten Zinnauflösung steht, in gleichem Verhältnifs aufgelöst wird. Diese Erscheinung wurde von Bucholz entdeckt und ist einer der schönsten Beweise, dafs die Reduction der Metalle durch einander, eben so wie das Spiel der Verwandtschaften im Allgemeinen, gänzlich Wirkungen der Elektricität sind; denn das Zinn wird hier in Berührung mit der Zinnauflösung positiv elektrisch und negativ in Berührung mit dem sauren Wasser, und bildet dadurch eine geschlossene elektrische Kette, in welcher das negative Ende des Metalls reducirt, indem das positive oxydirt wird. — Man erhält salzsaures Zinnoxydul ohne Wasser, wenn Zinn in salzsaurem Gase erhitzt, oder wenn ein Gemenge von salzsaurem Quecksilberoxyd mit gleichen Theilen Zinnfeilspähnen gemischt, und in einer kleinen gläsernen Retorte einer erhöheten Temperatur langsam ausgesetzt wird, bis bei der Rothglühhitze das salzsaure Zinnoxydul überdestillirt. Die geschmolzene Masse ist nach der Abkühlung grau, glänzend und hat glasigen Bruch. In trockenes Salzsäure-Superoxydul gebracht, entzündet es sich, und es condensirt sich wasserfreies salzsaures Zinnoxyd in Tropfen auf der inneren Seite des Gefäfses. Es ist völlig neutral, und unterscheidet sich von krystallisirtem Salze nur durch seinen Wassergehalt. Das salzsaure Zinnoxydul zeichnet sich vor andern Oxydulsalzen durch seine Neigung aus, eine Menge Körper zu reduciren, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff schwach ist. Arsenichte Säure und Arseniksäure werden davon zu metallischem Arsenik reducirt, Molybdänsäure und Wolframsäure werden zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0076-6 DFG

ihren niedrigeren, blauen Oxydationsstufen reducirt, Quecksilber- und Silberoxyd zu Metall, Mangan-, Kupfer- und Eisenoxyde zu Oxydulen. Schweflichte Säure wird zu Schwefel reducirt, die Mischung erwärmt sich und es schlägt sich Schwefel mit Zinnoxyd nieder. Man bedient sich beim Färben einer Auflösung von salzsaurem Zinnoxydul, welche den Namen Composition hat. Man macht sie von 2 Th. Scheidewasser und 1 Th. Salzsäure, worin man das Zinn in kleinen Mengen auf einmal auflöst und wobei das Gefäfs in kaltem Wasser stehen mufs, um alles Erhitzen zu hindern, wobei sich Oxyd bilden würde. Es wird sowohl in offener Luft als in der Wärme zersetzt. Diese Bereitung mifslingt bisweilen, wenn die Salpetersäure mehr wie gewöhnlich rein und die zugesetzte Salzsäure schwach ist, denn es schlägt sich dann Zinnoxyd nieder. Diesem ist leicht geholfen, wenn mehr Salzsäure zugesetzt wird, sobald ein Niederschlag sich zu bilden anfängt. Das sogenannte Bancroft'sche Beitzmittel wird von 2 Th. Zinnspähnen gemacht, die mit 3 Th. gewöhnlicher Salzsäure übergossen werden, worauf, nach einer Stunde, mit nöthiger Vorsicht $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirte Schwefelsäure zugemischt wird. Das Gemenge erhitzt sich und das Zinn wird mit Heftigkeit aufgelöst. Die Hitze wird durch Digestion auf der Sandkapelle so lange unterhalten, als etwas Wasserstoffgas sich entwickelt. Man läfst die Masse sich abkühlen, löst das Salz in Wasser auf, giefst es vom aufgelösten Zinn ab, wägt dieses, und versetzt darauf die Auflösung mit so viel Wasser, dafs 8 Th. der Auflösung 1 Th. Zinn zu enthalten kommen. Jodsaures Zinnoxydul hat eine kastanienbraune Farbe, wird in Wasser aufgelöst und nicht von kaustischem Kali niedergeschlagen. Phosphorsaures Zinnoxydul ist ein in Wasser unauflösliches, weifses Pulver; schmilzt im Feuer zu Glas. Flüssige Phosphorsäure greift metallisches Zinn nicht an. Wenn Phosphorsäure mit Zinn geschmolzen wird, so erhält man Phosphorzinn und verglastes, phosphorsaures Zinnoxydul. Flufsspathsäure löst nicht Zinn, aber wohl das Oxydul auf. Das Salz ist auf-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0077-2 DFG

löslich, und giebt beim Abdampfen über Zinnfeilspähne ein Salz, welches in kleinen Krystallnadeln anschiefst. Boraxsaures Zinnoxydul ist ein weifses, unauflösliches Pulver, welches bisweilen in kleinen Krystallkörnern niedergeschlagen wird. Es schmilzt langsam zu undurchsichtigem Glase. Kohlensäure geht mit dem Zinnoxydul keine Verbindung ein. Arseniksäure kann auch nicht damit verbunden werden. Das Zinn reducirt die Arseniksäure, wenn sie zusammen digerirt werden, und man bekommt eine weifse, gelatinöse Masse, die arsenichtsaures Zinnoxyd ist. Dafs arsenichtsaures Kali aus salzsaurem Zinnoxydul ein arsenichtsaures Oxydulsalz niederschlägt, ist wahrscheinlich, aber noch nicht untersucht. Es giebt gleichfalls weder selensaures, wolframsaures, molybdänsaures, noch chromsaures Zinnoxydul. Essigsaures Zinnoxydul erhält man theils durch Digestion von Zinn mit Essigsäure, oder am besten durch Auflösung des Zinnoxydulhydrats in Essig. Zur Consistenz von Syrup abgedampft und mit Alkohol übergossen, krystallisirt es in festen, weifsen, durchsichtigen Krystallen. Essig und vegetabilisch säuerliche Stoffe, die in bleihaltigen Zinngefäfsen aufbewahrt werden, greifen nur das Zinn an, wenn das Blei mehr als $\frac{1}{6}$ vom Gewicht des Zinns ausmacht, und in diesem Fall wird das Blei nur an der Stelle aufgelöst, wo die Oberfläche von der Luft getroffen wird. Kleesaures Zinnoxydul ist ein unauflösliches, weifses Pulver. Mit Ueberschufs von Säure giebt es ein saures Salz, welches in Wasser aufgelöst wird, und bei langsamer Abdampfung zur Krystallisation gebracht werden kann. Metallisches Zinn wird mit Entwickelung von Wasserstoffgas von Kleesäure aufgelöst. Weinsteinsaures Zinnoxydul ist schwerauflöslich. Weinsteinsäure löst das Zinn leicht auf, und wenn sie sich ihrer Sättigung nähert, wird das Salz in kleinen, nadelförmigen Krystallen niedergeschlagen. Bernsteinsaures Zinnoxydul erhält man sowohl wenn metallisches Zinn als auch das Oxydul in Bernsteinsäure aufgelöst wird. Es ist auflöslich und krystallisirt in dünnen, brei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0078-8 DFG

ten, durchsichtigen Tafeln. Benzoesaures Zinnoxydul ist schwerauflöslich und wird niedergeschlagen, wenn ein benzoesaures Salz in salzsaures Zinnoxydul eingetröpfelt wird. Ameisensaures Zinnoxydul giebt nach Abdampfung eine Gallerte. Während der Abdunstung wird Zinnoxyd niedergeschlagen, und aus der Gallerte schlägt Alkohol noch mehr Oxyd nieder. Galläpfelsäure und Zinnoxydul gehen, nach Scheele, keine Verbindungen ein. Blausaures Zinnoxydul, d. h. Cyan-Zinn, ist ein weifses, in Wasser unauflösliches Pulver.

Die Oxydsalze sind farbenlos, und zeigen keine Reductionserscheinungen, wenn sie mit solchen Salzen gemischt werden, deren Basen reducirt werden können; wenige davon krystallisiren. Von Blutlauge werden sie mit weifser, und von Schwefelwasserstoffgas oder Hydrothionalkali mit einer schmutziggelben Farbe niedergeschlagen. Schwefelsaures Zinnoxyd erhält man, wenn Zinnoxydhydrat in Schwefelsäure aufgelöst wird. Schon bei der Beschreibung der beiden Modificationen des Zinnoxyds habe ich das Hauptsächlichste von dem, was man von diesem Salze kennt, beschrieben. Es ist wahrscheinlich, dafs das gallertähnliche Oxyd, welches erhalten wird, wenn man das erhitzte Oxydulsalz mit Wasser übergiefst, ein basisches Oxydsalz ist, wobei ein entsprechendes, saures Salz in der Flüssigkeit aufgelöst wird. Salpetersaures Zinnoxyd wird erhalten, wenn das mit Alkali niedergeschlagene Oxyd bis zur völligen Sättigung in kalter Salpetersäure aufgelöst wird, wobei es sich, wenn die Säure etwas stark war, in kleinen, seidenglänzenden Krystallschuppen endlich absetzt. Bei der Erwärmung wird das Salz zerlegt, und das Oxyd schlägt sich wie eine Gallerte nieder, welches jedoch nicht dieselbe Modification ist, als das durch Digestion mit Salpetersäure bereitete Zinnoxyd. Salzsaures Zinnoxyd ist das merkwürdigste der Zinnsalze. Man erhält es, wenn Zinn, mit Hülfe von Wärme, in Königswasser aufgelöst wird, und wenn man Salzsäure-Superoxydul durch eine Auflösung von salzsaurem Zinnoxydul leitet, so lange etwas vom Gase ein-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0079-6 DFG

gesogen wird, wonach man die überschüssige Säure abdampfen läſst, und das Salz zur Krystallisation bringt. In wasserfreiem Zustande erhält man dieses Salz, theils wenn wasserfreies salzsaures Zinnoxydul mit Salzsäure-Superoxydul behandelt wird, und theils wenn 4 Th. salzsaures Quecksilberoxyd mit 1 Th. Zinn genau gemischt wird, das entweder fein gefeilt, oder vorher mit ein wenig Quecksilber amalgamirt und darauf gepulvert ist, worauf man das Gemenge bei gelinder Wärme destillirt. Man erhält dann in der Vorlage eine farbenlose Flüssigkeit, die salzsaures Zinnoxyd ist. Wenn dieses in die Luft kommt, so dampft es wie concentrirte Salzsäure, und wird daher von älteren Chemikern *Spiritus fumans Libavii* genannt, nach Libavius, der es im 16. Jahrhundert entdeckte. Man sieht leicht ein, daſs sein Rauchen davon herrührt, daſs ein Theil der Flüssigkeit abdampft, und sich mit der Feuchtigkeit, die sie in der Luft trifft, condensirt. Man erhält aus 100 Th. Sublimat ungefähr 31 Th. salzsaures Zinnoxyd. Mischt man es mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Wasser, so gesteht es damit zu einer festen Salzmasse. Dasselbe geschieht auch, wenn es aus der Luft allmählig Feuchtigkeit aufnimmt, aber es schieſst dann in regelmäſsigen Krystallen an. In der Wärme schmilzt es wie Eis und gesteht nach der Abkühlung wieder. In Wasser wird es leicht aufgelöst. Von Alkohol wird es mit Entwickelung von Wärme zersetzt, wobei Aether gebildet wird und basisches salzsaures Zinnoxydul sich absetzt. Ich habe die Verschiedenheiten, welche die Salzsäure in ihrer Verbindung mit den beiden verschiedenen Modificationen des Zinnoxyduls horvorbringt, beschrieben, daſs z. B. die jetzt angeführte Verbindung nicht durch Kochen kann zersetzt werden, aber daſs sie sich mit concentrirter Salzsäure in allen Proportionen verbinden läſst. Das mit Salpetersäure bereitete Oxyd giebt eine in Salzsäure unauflösliche Verbindung, welche also unaufgelöst zurückbleibt, wenn das Hydrat mit einem Ueberschuſs dieser Säure gemischt wird. Gieſst man die Säure ab, und läſst das Salz auf Löschpapier abtröpfeln

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0080-8 DFG

und trocknen, so erhält man eine bernsteingelbe Masse, die keine Neigung zum Krystallisiren hat, sondern in der Luft weich bleibt. Sie löst sich wieder in Wasser auf, und von zugesetzter Salzsäure wird sie daraus niedergeschlagen. In Destillation giebt sie zuerst flüssige Salzsäure, dann salzsaures Gas, darauf kommt wieder ein wenig *Spiritus Libavii*, und es bleibt Zinnoxyd in der Retorte zurück; es ist jedoch starke Hitze nöthig, um die letzten Antheile der Säure auszutreiben. Flufsspathsaures Zinnoxyd ist in Wasser auflöslich. Eine Auflösung in Flufsspathsäure von dem mit Salpetersäure erhaltenen Oxyd gesteht wie Eiweifs, wenn es erwärmt wird, eben so wie das salzsaure Salz. Phosphorsaures und boraxsaures Zinnoxyd sind noch nicht bekannt. Selensaures Zinnoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Es wird in Salzsäure aufgelöst, aber durch Verdünnung wieder daraus niedergeschlagen. Beim Glühen wird es zersetzt, giebt erst Wasser, dann sublimirt sich Selensäure und das Zinnoxyd bleibt rein zurück. Arseniksaures Zinnoxyd ist nicht untersucht. Arsenichtsaures Zinnoxyd ist ein gallertartiges, unauflösliches Pulver, welches beim Glühen sich nicht verändert, und, um zu schmelzen, eine strenge Hitze erfordert. Molybdänsaures Zinnoxyd ist ein graues, in Wasser unauflösliches Pulver. Es wird in kaustischem Kali mit brauner, und in Salzsäure mit grüner, aber wenn die Säure verdünnt ist, mit blauer Farbe aufgelöst. Von Salpetersäure wird es nicht verändert. Molybdänichtsaures Zinnoxyd bekommt man, wenn Zinn mit Molybdänsäure digerirt wird. Die Flüssigkeit färbt sich blau, und je nachdem sie gesättigt wird, schlägt sich ein blaues Pulver nieder, welches molybdänichtsaures Zinnoxyd ist. Leichter erhält man dieses, wenn salzsaures Zinnoxydul mit molybdänsaurem Kali gemischt wird. Das Zinnoxydul reducirt die Säure zu molybdänichter Säure, und das blaue Salz wird niedergeschlagen. Es hat eine ausgezeichnet schöne blaue Farbe und hat den Namen blauer Carmin erhalten. In kaustischen Alkalien, auch in Ammoniak und in Salz-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0081-4 DFG

säure wird es aufgelöst, und schlägt sich aus diesen Auflösungen mit unveränderter Farbe wiederum nieder, wenn das Auflösungsmittel gesättigt wird. Von Salpetersäure wird es zu molybdänsaurem Zinnoxyd oxydirt. Man hat versucht, diese Verbindung zum Färben, besonders von Seide, anzuwenden. Die Seide wird in salzsaurem Zinnoxydul gebeitzt und darauf mit einer Auflösung von molybdänsaurem Alkali digerirt. Es nimmt hiebei eine sehr schöne, blaue Farbe an, die aber nicht dunkler als zu mittelblau erhalten werden kann. Man behauptet, dafs diese Art zu färben in England angewandt werden soll, um der Seide eine grüne Farbe zu geben, indem jene entweder vorher oder nachher mit gelber Farbe gefärbt werden soll, und dafs diese Farbe jede andere grüne Farbe auf Seide an Dauerhaftigkeit übertreffen soll. Wolframsaures Zinnoxyd ist unbekannt. Wenn wolframsaures Kali mit salzsaurem Zinnoxydul gemischt wird, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher nicht näher untersucht worden ist. Chromsaures Zinnoxyd ist ein unauflösliches, schön citronengelbes Pulver. Essigsaures Zinnoxyd ist in Wasser auflöslich und giebt nach der Abdampfung eine gallertähnliche Salzmasse. Das Verhalten der übrigen Pflanzensäuren zum Zinnoxyd ist noch nicht untersucht.

Doppelsalze.

Von diesen kennen wir sehr wenige. Salzsaures Zinnoxydul hat grofse Neigung, mit den Alkalien und den alkalischen Erden Doppelsalze zu geben. Wenn zu einer Auflösung dieses Salzes kaustisches Kali gesetzt wird, bis das niedergeschlagene Oxydul wieder aufgelöst ist, so setzt sich, wenn die Auflösung etwas concentrirt war, oder wenn sie im luftleeren Raume abgedampft wird, ein basisches Salz in Krystallen ab. Die mit Ammoniak und Baryterde erhaltenen Salze nehmen dieselbe Form an. Diejenigen, welche man mit Natron und mit Strontianerde erhält, schiefsen in feinen Nadeln an, und das mit Talkerde erhaltene zerfliefst. Es scheint, als gäben die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0082-9 DFG

meisten Säuren ein Doppelsalz von Ammoniak mit den Zinnoxyden, aber man hat ihre Verhältnisse nicht näher untersucht. Wird Zinn mit salzsaurem Ammoniak destillirt, so zersetzt sich das Wasser des letzteren, es entwickeln sich Wasserstoffgas und Ammoniak, und es sublimirt sich ein Doppelsalz von Salzsäure, Zinnoxydul und Ammoniak. Leitet man wasserfreies salzsaures Zinnoxyd in Ammoniakgas, so wird das Ammoniak absorbirt und es bildet sich ein basisches Doppelsalz, welches bei erhöheter Temperatur nicht zersetzt wird. Mischt man dieses basische Salz mit Wasser, so wird Zinnoxyd niedergeschlagen, und es löst sich ein neutrales Doppelsalz auf. Saures weinsteinsaures Kali löst Zinn auf, und verbindet sich mit dessen Oxydul zum leichtauflöslichen Doppelsalze, welches schwer zum Krystallisiren zu bringen ist, und welches, so wie ein grofser Theil von den Doppelsalzen der Weinsteinsäure, weder von kaustischem, noch von kohlensaurem Alkali niedergeschlagen wird. Ein Zusatz von Weinstein zu den salzsauren Zinnsalzen macht sie anwendbarer zum Färben, vermuthlich durch Bildung von weinsteinsaurem Zinnoxyd, wodurch man der Fällung des Zinnoxyds von blofsem Alkali zuvorkommt, wenn man sich alkalischer Beitzmittel bedient.

Der Nutzen des Zinns in metallischer Form zu mehreren Hausgeräthen ist allgemein bekannt. Seine geringe Auflöslichkeit in schwachen Säuren macht es zu Schaalen und Tellern anwendbar, und man bedient sich dieses Metalls in den Apotheken zu Kochgefäfsen. In metallischer Form, zum Pulver reducirt, bedient man sich desselben in der Arzenei als ein Mittel gegen Würmer, und die Verbindung seiner Oxyde mit Salzsäure sind, wie ich schon vorher angeführt habe, in der Färbekunst sehr wichtig.

10. Blei. *(Plumbum.)*

Das Blei ist, eben so wie Zinn und Eisen, eins der längst bekannten Metalle; es wird schon in den Büchern

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0083-5 DFG

Mosis erwähnt. In der Natur kommt es gewöhnlich mit Schwefel verbunden vor, als Bleiglanz, bisweilen als Oxyd, und nicht selten mit Säuren zu Salzen verbunden.

Das Blei wird im Grofsen meistens bei der Bereitung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz erhalten. Auf einigen Stellen in England wird Blei aus nicht silberhaltigem Bleiglanz geschmolzen, und dieses Blei ist gewöhnlich das reinste. Die Operation hiezu ist nur einfach. In einen Reverberirofen mit niedrigem Gewölbe legt man den durch Waschen gereinigten Bleiglanz und erhitzt ihn bis zum Glühen. Es verbrennt dabei der Schwefel und ein Theil des Bleies, während der Sauerstoff nicht hinreicht, einen andern Theil Blei zu oxydiren, welches in der halbgeschmolzenen Masse hinuntersinkt. Man giebt eine mäfsige Hitze, bis das meiste des Schwefels verbrannt ist, wonach man die Hitze wieder vermehrt, damit die Masse schmelzen und das reducirte Blei heruntersinken kann. Nun wirft man einige Schaufeln kaustischen Kalk auf die Oberfläche der geschmolzenen Schlackenmasse, wovon sie gesteht und weggeschafft werden kann, worauf das entblöfste Blei abgelassen wird. Die Schlacke, welche sehr viel schwefelsaures Blei enthält, wird wieder in den Ofen ausgebreitet und noch einmal umgeschmolzen, wobei der Kalk sich mit der Schwefelsäure verbindet, und das Bleioxyd von noch in der Schlacke zurückgebliebenen Schwefelmetallen reducirt wird, so dafs man noch eine Quantität Blei erhalten kann, aber dieses ist weniger rein, enthält Eisen und ist härter. — Das Blei, welches im Handel vorkommt, ist gewöhnlich immer von Kupfer und Eisen verunreinigt, und enthält bisweilen eine Spur von Silber. Um es zu chemischem Gebrauch zu reinigen, mufs man es in Salpetersäure auflösen, das Salz zur Krystallisation abdampfen, und durch wiederholte Krystallisation von den fremden Metallen befreien. Das salpetersaure Salz wird gepulvert, mit Kohlenpulver gemischt und in einen glühenden Tiegel geschüttet, wonach die Masse mit ein wenig schwarzem Flufs niedergeschmolzen wird.

Das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0084-1 DFG

Das reine Blei hat eine gräuliche Farbe, vielen Glanz, und wenn es nicht zu schnell abgekühlt worden, ist es so weich, daſs es sich auch in dicke Scheiben, beinahe wie nasses Leder, mit Leichtigkeit bringen läſst. Es ist etwas abfärbend, und giebt Papier und Leinen einen graphitähnlichen Strich. Sein specifisches Gewicht ist 11,445. Das des unreinen Blei's im Gegentheil, ist nur 11,352. Es wird durch Hämmern nicht vermehrt. Das Blei läſst sich zu dünnen Blättern strecken, hat aber wenig Zähigkeit. Ein Drath von $\frac{1}{10}$ Zoll Dicke zerreiſst schon, wenn man ein Gewicht von $29\frac{1}{2}$ Pfund daran hängt. Das geschmolzene Blei gesteht, nach Creighton's Versuchen, bei $+ 322\frac{1}{4}°$, und seine Temperatur steigt nicht im geringsten im Augenblick des Gestehens, so wie es mit Zink und Wismuth geschieht. Beim Weiſsglühen geräth es in Kochen und fängt an sich zu verflüchtigen; und wenn es langsam abgekühlt wird, krystallisirt es.

Das Blei hat vier Oxydationsstufen; ein Suboxyd, ein Oxyd und zwei Superoxyde. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist nicht so stark, daſs es bei Auflösung in Säuren Wasser zersetzen kann.

a) Das Suboxyd wird gebildet, wenn metallisches Blei der Luft ausgesetzt wird. Der metallische Glanz des Blei's verschwindet nach und nach, und es überzieht sich mit einem graublauen Häutchen, welches mehr und mehr dunkel wird. Hält man dabei das Blei in einer höheren Temperatur, die zu seinem Schmelzen jedoch nicht hinreichend ist, so nimmt dieses Häutchen an Dicke zu und wird endlich schwarzgrau. Erhitzt man das Blei bis zum Schmelzen, so wird diese Haut in einem Augenblick oxydirt und nimmt eine gelbbraune Farbe an. In gröſserer Menge erhält man dieses Suboxyd, wenn kleesaures Bleioxyd einer trocknen Destillation ausgesetzt wird, wobei ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas sich entwickelt, und in der Retorte ein dunkelgraues Pulver zurückbleibt. Diese Bereitungsmethode ist von Dulong entdeckt. Die chemischen Eigenschaften und die Zusam-

mensetzung des Suboxyds, sind noch nicht näher entwickelt.

b) Das Oxyd erhält man, wenn geschmolzenes Blei in der Luft oxydirt, oder wenn Blei in Salpetersäure aufgelöst wird, worauf man die Auflösung zur Trocknifs abdampft und in Platinatiegel glüht. Seine Farbe ist gelb, aber es hat einen rothgelben oder beinahe rothen Strich, wenn es geritzt wird, und giebt ein rothgelbes Pulver. Solche Bleisalze, die, ohne zu schmelzen, in Feuer zersetzt werden, z. B. basisches salpetersaures und kleesaures Bleioxyd, geben das Oxyd als ein Pulver von einer höchst schönen, schwefelgelben Farbe; aber auch dieses wird beim Reiben roth. Man nannte es ehemals *Massicot*. Man kennt noch kein Hydrat des Bleioxyds. Houtou-Labillardière fand, dafs Bleioxyd, in kaustischem Natron aufgelöst und einige Monate dem Einflufs der Luft überlassen, aus dieser Auflösung als weifse, halbdurchsichtige, regelmäfsige Dodecaëder krystallisirte, die im Glühen nicht verändert wurden und also kein Wasser enthielten. Es fand sich bei der Prüfung, dafs diese Krystalle reines Bleioxyd waren. Nach Guyton Morveau's Versuchen ist Bleioxyd in reinem Wasser auflöslich, aber in solchem Wasser unauflöslich, das auch nur eine geringe Spur von Salz enthält. Giefst man destillirtes Wasser in ein Gefäfs von Blei und läfst es einige Zeit stehen, so wird das Blei angegriffen und das Wasser reagirt schwach alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Mit Schwefelwasserstoffgas wird es braun, und es trübt sich von Schwefelsäure. Quellwasser hingegen, welches Salze enthält, löst kein Blei auf. Das Bleioxyd schmilzt bei starkem Glühen und giebt eine durchsichtige, dunkelfeuerrothe, glasige Masse, die sich leicht in parallelen, etwas biegsamen Lamellen spaltet. Bei einer höheren Temperatur wird ein Theil des Oxyds reducirt und es sammelt sich am Boden metallisches Blei. Dieses geschieht besonders leicht, wenn das Oxyd bei einer höheren Temperatur in Tiegeln von Silber und Platina geschmolzen wird. Ein von Eisen, Kupfer, ein we-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0086-2 DFG

nig Silber und Kieselerde, verunreinigtes Bleioxyd, welches man bei dem Ausschmelzen des Silbers im Grofsen erhält, kommt unter dem Namen Glätte *(Lithargyrum)* im Handel vor. Es hat eine schmutzigbraungelbe Farbe, und besteht aus einer Menge kleiner, halbdurchsichtiger Schuppen. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, und erhält davon, je älter es wird, je mehr die Eigenschaft unter Aufbrausen von Säuren aufgelöst zu werden. Das Bleioxyd verbindet sich mit Alkalien und Erden. Von den ersteren wird es aufgelöst und mit letzteren giebt es eigne Verbindungen. Bleioxyd mit Kali und Natron krystallisirt nicht. 11 Th. Kali und 13 Th. Natron lösen 1 Th. Bleioxyd auf. Kalkmilch, mit Bleioxyd gekocht, löst eine kleine Menge des Oxyds auf. Man hat sich dieser Auflösung bedient, um Haare zu schwärzen. Wird die Flüssigkeit in Destillationsgefäfsen abgedampft, so schiefst die Verbindung in kleinen Nadeln an, die $\frac{1}{10}$ Bleioxyd enthalten. Baryterde mit Bleioxyd krystallisirt nicht. Das Bleioxyd schmilzt mit Erden und Metalloxyden zusammen und bildet Glas; diese Glasarten schmelzen bei einer weit niedrigeren Temperatur als gewöhnliches Krystallglas. Ein solches Glas ist der Ueberzug auf unseren gewöhnlichen Töpferarbeiten. Man hat viel versucht, um eine Glasur zu erhalten, die kein Blei enthielt; aber keine hat die gewöhnliche in Leichtflüssigkeit und Wohlfeilheit ersetzen können. Chaptal hat Glasur mit gewöhnlichem Glaspulver vorgeschlagen. Die Erfahrung hat inzwischen gezeigt, dafs die gewöhnliche Glasur, hinlänglich eingebrannt, ganz unschädlich ist und von säuerlichen Stoffen nicht angegriffen wird. Das Bleioxyd hat die Eigenschaft, dafs wenn es in eine Glasmasse eingeht, sowohl ihr specifisches Gewicht als ihr Vermögen, das Licht zu brechen und die Farben zu zerstreuen, zu vergröfsern; eine Eigenschaft, die es auch den Bleisalzen und ihren Auflösungen in Wasser mittheilt. Bleioxyd bildet in grofser Menge einen Bestandtheil in der feinsten Art farbenlosen Glases, welches man Flintglas nennt, und welches durch seine strahlbrechende Kraft für achromatische Fern-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0087-8 DFG

röhre unentbehrlich ist. Wenn bleihaltiges Glas vor der Lampenflamme geschmolzen wird, so wird das Glas dunkeler, erhält eine braune und endlich eine schwarze Farbe. Dieses scheint von der Reduction des Bleioxyds zu Suboxyd, und endlich zu Metall, herzurühren. Die sogenannten Reissteine, die, wie man sagt, von den Chinesen aus Reis verfertigt werden sollen, sind eine Art von Glas, welches, nach Klaproths Untersuchung, aus 41 Th. Bleioxyd, 39 Th. Kieselerde und 7 Th. Thonerde besteht. — Die Leichtigkeit, womit Bleioxyd schmilzt und die Erden auflöst, macht, daſs es die Tiegel durchbohrt. Aeltere Chemiker arbeiteten viel, um eine Tiegelmasse ausfindig zu machen, die davon nicht angegriffen werden sollte. Das endliche Resultat davon war, daſs keine ihm völlig widersteht; aber daſs Tiegel, die von eisenfreiem Thon, mit grobem Pulver des nämlichen wohl gebrannten und nachher zu gröblichem Pulver gestoſsenen Thons gemacht und gut durchbrannt werden, seiner auflösenden Kraft am besten widerstehen. — Das Bleioxyd besteht aus 92,829 Th. Metall und 7,171 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 7,725 Th. Sauerstoff auf.

c) Rothes Superoxyd, gewöhnlich Mennige (Minium) genannt, wird erhalten, wenn feingeriebenes und geschlämmtes Bleioxyd zum völligen Rothglühen in eigenen Oefen erhitzt wird, worauf man die Züge zustopft, das Brennmaterial herausnimmt und das Bleioxyd mit dem Ofen erkalten läſst. Je langsamer dieses geht, desto besser. Beim Abkühlen tritt dann eine Temperatur ein, wobei sich das Bleioxyd auf Kosten der Luft oxydirt; der Ofen muſs jedoch dabei so langsam abgekühlt werden, daſs diese Temperatur Zeit hat fortzufahren, bis die ganze Quantität von eingelegtem Bleioxyd in Mennige verwandelt ist. Sie hat eine schöne rothe, etwas ins Gelbe spielende Farbe. Bei der Glühhitze wird sie zersetzt, giebt Sauerstoffgas und läſst gelbes Oxyd zurück. Es verbindet sich mit keinem anderen oxydirten Körper, ohne zugleich zu Oxyd reducirt zu werden. Die im Han-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0088-3 DFG

del vorkommende Mennige ist aus Lithargyrum bereitet und enthält also alle Beimischungen, die sich darin befinden, und dabei ein nicht zu Mennige verwandeltes, gelbes Oxyd, welches durch kalte Digestion mit schwachem Essig ausgezogen werden kann. Die Mennige kommt bisweilen in der Natur vor, ist aber eine grofse Seltenheit. Sie besteht aus 89,62 Th. Blei und 10,38 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Blei nehmen 11,59 Th. Sauerstoff auf, d. i. $1\frac{1}{2}$ Mal so viel wie im Oxyd.

d) Braunes Superoxyd erhält man, wenn Mennige in Salzsäure-Superoxydul gethan wird, oder wenn man Mennige mit einer Säure, flüssiger Salzsäure ausgenommen, übergiefst. Gewöhnlich bedient man sich hiezu der reinen, salzsäurefreien Salpetersäure. Die Säure zerlegt die Mennige auf die Art, dafs sie einen Theil davon zu Oxyd reducirt, während der Sauerstoff, welcher sich dabei abscheiden sollte, sich mit dem anderen Theil zu braunem Superoxyd verbindet. Hat man hinreichende Quantität Säure genommen, so wird die Mennige auf diese Art gänzlich in Oxyd und braunes Superoxyd verwandelt. Man giefst das aufgelöste salpetersaure Bleioxyd ab, wäscht das unaufgelöste dunkelbraune Pulver mit kochendem Wasser ab und trocknet es. Dieses Superoxyd hat eine dunkele, beinahe schwarzbraune Farbe, die nach längerer Zeit heller wird. Durch Glühen wird es in gelbes Oxyd verwandelt und giebt Sauerstoffgas. Mit Ammoniak übergossen, wird es reducirt, und bildet Wasser und salpetersaures Bleioxyd. Mit $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{6}$ Schwefel gerieben, entzündet es sich. Salzsäure wird davon superoxydirt. Mit blofsen, zumal etwas feuchten Händen angefafst, giebt es einen höchst unangenehmen Geruch von Salzsäure-Superoxydul, oder von Wasserstoff-Superoxyd, welcher lange anhält, und daher entsteht, dafs die freie Säure und das Kochsalz von der Ausdünstungsmaterie zusammen darauf wirken und es zersetzen. Einige Chemiker haben sich an den Umstand gestofsen, dafs die Mennige von oxydirter Salzsäure in braunes Superoxyd verwandelt wird, da dieses wiederum mit der Salzsäure Salzsäure-Superoxydul hervorbringt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0089-2 DFG

Wenn man sich hier erinnert, dafs die Erscheinung von der prädisponirenden Verwandtschaft zwischen dem Bleioxyd und der Salzsäure gänzlich abhängt, und dafs die Desoxydation des einen oder des anderen bei dieser Gelegenheit von dem Hervorbringen des salzsauren Bleioxyds in der möglichst gröfsten Menge herrührt, so giebt sich die Erklärung von selbst. Chevreul fand, dafs wenn bleioxydhaltiges Glas mit Alkali in einem Platinatiegel erhitzt wurde, sich das Bleioxyd in metallisches Blei zerlegte, welches sich mit dem Platina verband und in Blei-Superoxyd, welches krystallinische Körner bildete, als die Masse in Wasser aufgelöst wurde. Das Blei-Superoxyd wird bei chemischen Untersuchungen gebraucht, um schweflichtsaures Gas von anderen Gasarten abzuscheiden. Es absorbirt dieses Gas mit grofser Leichtigkeit und bildet schwefelsaures Bleioxyd. — Das braune Superoxyd besteht aus 86,62 Th. Blei, und 13,38 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Blei nehmen 15,45 Th. Sauerstoff auf, d. i. doppelt so viel wie im Oxyd.

Blei verbindet sich leicht mit Schwefel. Diese Verbindung kommt unter dem Namen Bleiglanz *(Galena)* ziemlich allgemein als ein in Würfeln krystallisirtes Fossil vor. Wenn Blei und Schwefel zusammengeschmolzen werden, so entsteht ein schwaches Glühen, und man bekommt eine graue, poröse Masse, die eine Spur von Wasserstoff enthält, und die beim Weifsglühen, in verschlossenen Gefäfsen, krystallinische Textur und einen schönen Metallglanz annimmt. Sie schmilzt erst bei einer sehr hohen Temperatur und fängt zugleich an sich zu sublimiren. Wird Bleioxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelblei, wenn Schwefelwasserstoff mit irgend einem Bleisalze in Berührung kommt. Der erste verdünnte Niederschlag ist bräunlich, wird aber nachher völlig schwarz *). Werden Mennige

*) Da man sonst durch Einmischung von Blei in saure Weine

und braunes Blei-Superoxyd im feuchten Zustande der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt, so entstehen Verbindungen von Blei mit mehr Schwefel, welche jedoch noch nicht näher untersucht worden sind. Wird ein Bleisalz mit einer Auflösung von Hepar gemischt, so entsteht im ersten Augenblick ein schön blutrother Niederschlag, welcher sich aber bald in der Flüssigkeit selbst zersetzt und schwarz wird. Dieser rothe Niederschlag ist eine Verbindung von Blei mit mehr Schwefel, welches sich bald abscheidet, indem Schwefelblei in Minimum gebildet wird, dessen Farbe dann überhand nimmt. 100 Th. Blei nehmen in Minimum 15,53 Th. Schwefel auf, und das Schwefelblei besteht also aus Blei 86,55, und Schwefel 13,45.

Phosphor verbindet sich im Schmelzen nur langsam mit dem Blei, und wird bei der Glühhitze gröfstentheils verflüchtigt. Mischt man eine Auflösung von Phosphor in Alkohol oder Aether zu einer Bleiauflösung, so wird Phosphorblei niedergeschlagen. Dieses geschieht ebenfalls, wenn Phosphorwasserstoffgas in ein Bleisalz geleitet wird; aber die Verbindung ist so los, dafs das meiste des Phosphors abdestillirt, ehe die Masse schmilzt. Die geschmolzene Verbindung ist etwas weifser als Blei, kann mit dem Messer geschnitten werden, aber geht unter dem Hammer entzwei und behält sehr wenig Phosphor.

Mit Kohlenstoff verbindet sich Blei im Augenblick der Reduction sehr leicht. Mischt man feingeriebenes Bleioxyd mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einer Retorte, so erhält man ein schwarzes, ungeschmol-

---

diese süfs zu machen pflegte, so hatte man dafür ein Reactionsmittel, welches den Namen *Liquor probatorius* erhielt. Es war eine Auflösung von Hepar, mit überschüssiger Säure niedergeschlagen, geseihet und in einer gut zugepfropften Flasche eingeschlossen. Sie war jetzt zu betrachten als ein saures, mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängertes Wasser. Zum Wein gemischt, nahm dieser eine schwarze Farbe an, wenn er Blei enthielt, die Reaction von Eisen aber wurde durch die freiere Säure gehindert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0091-3 DFG

zenes Pulver, welches Kohlenblei ist. Erhitzt man es in einem offenen Tiegel, so entzündet es sich und glimmt, wobei sich das Blei in einer Menge kleiner Metallkugeln abscheidet. — Zwischen Blei und Wasserstoff kennt man keine Verbindung.

Das Blei verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Kalium zerschmilzt es zur festen, spröden, im Bruch feinkörnigen Masse, die sowohl von Luft als von Wasser leicht zersetzt wird. Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Natrium schmilzt es, unter Entwickelung von Licht, zur geschmeidigen, bläulichen Metallkugel, die in der Luft und in Wasser nur langsam zersetzt wird. Mit $\frac{1}{3}$ Volumen Natrium giebt es eine ungeschmeidige Masse, die sich leicht zersetzt. Blei und Selenium verbinden sich unter Feuererscheinung, wobei das Blei zur hellgrauen, porösen Masse anschwillt, die nicht im Glühen schmilzt, weich ist, Politur annimmt, und dann eine silberweifse Farbe bekommt. In offenem Feuer dampft zuerst ein wenig Selenium und dann bei strengerem Feuer, Selenblei in Form eines dicken Rauchs ab, wobei das rückständige sich in strenger Hitze schmelzen läfst. Wird Selenblei auf Kohle vor dem Löthrohr geröstet, so wird es allmählig in basisches selensaures Bleioxyd verwandelt, welches endlich auf einmal in die Kohle hineingezogen wird und einen silberglänzenden Ueberzug von wieder hergestelltem Selenblei zurück läfst. Reines Blei nimmt bei einer höheren Temperatur eine kleine Menge Selenblei auf, wird weifser und verliert an Leichtflüssigkeit und Geschmeidigkeit. Selenblei kommt in geringer Menge in dem muschlichen, würflichen Bleiglanz in den Kupfergruben bei Åtwidaberg und Fahlun vor. Blei und Arsenik schmelzen zu spröder Metallmasse von blättrichem Gefüge zusammen, welche ungefähr $\frac{1}{6}$ Arsenik enthält. Bei der Bereitung von Bleischrot setzt man ein Wenig Arsenik zu, wodurch das Blei eine vollkommnere Rundung erhält. In Southwark in England fing man zuerst an Schrot dadurch zu bereiten, dafs man von dem oberen Theil eines Thurms Blei in Tropfen fallen liefs.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0092-9 DFG

Man goſs sie vorher durch ein Sieb in Wasser. Das schönste und rundeste Schrot wird in einem Schacht in der Fahluner Grube, indem man es von der Tagesöffnung herabfallen läſst, bereitet. Mit Wolfram läſst sich Blei verbinden. 4 Th. Blei und 1 Th. Wolfram nehmen eine schmutzig-dunkelbraune Farbe an und haben wenig Glanz. Die Verbindung ist porös und etwas geschmeidig, aber theilt sich bald in Schuppen. Mit gleichen Theilen Antimon giebt das Blei eine poröse, spröde Masse; mit $\frac{1}{3}$ Antimon gegen Blei giebt es eine geschmeidige, aber poröse harte Verbindung; mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{10}$ Antimon giebt es die gewöhnliche Masse zum Schriftgieſsen. Man setzt bisweilen etwas Zink oder Wismuth zu. Blei schmilzt leicht mit Tellur zusammen. Diese Verbindung kommt in der Natur, obgleich als eine groſse Seltenheit, vor. Die Verbindungen des Blei's mit den edlen Metallen habe ich bei diesen erwähnt. Mit Quecksilber verbindet sich das Blei sehr leicht zu einem Amalgama. Aus gleichen Theilen der beiden Metalle erhält man ein Amalgama, woraus Krystalle anschieſsen. Ein Amalgama von 3 Th. Quecksilber, 1 Th. Blei und 1 Th. Wismuth, ist so flüssig, daſs es, wie reines Quecksilber, durch sämisches Leder gepreſst werden kann. Blei verbindet sich nur langsam mit Kupfer. Die Verbindung geschieht erst bei voller Weiſsglühhitze, und muſs schnell ausgegossen und abgekühlt werden, um sich zu erhalten. Wird sie darauf zur Schmelzhitze des Blei's erhitzt, so flieſst das Blei aus, und das Kupfer bleibt fast rein in einer porösen Masse zurück. Enthält das Gemenge Silber, so folgt dieses dem Blei. Eine geringe Quantität Blei im Kupfer, macht dieses zur Legirung des Goldes untauglich, weil es dadurch seine Geschmeidigkeit verliert. Das bei uns in Fahlun und Åtwidaberg verfertigte Kupfer enthält oft ein wenig Blei, welches aus Bleiglanz, der im Kupfererz eingesprengt ist, herrührt. Blei und Wismuth geben ein dunkelgraues Metallkorn, welches geschmeidig ist, so lange die Menge des Wismuths nicht diejenige des Blei's übersteigt. Die Zähigkeit des Blei's wird vom Wismuth vermehrt, und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0093-5 DFG

Muschenbroek fand, daſs ein Gemenge von 3 Th. Blei mit 2 Th. Wismuth 10 Mal zäher als reines Blei sei. Blei und Zinn schmelzen in allen Verhältnissen zusammen. Sie geben das Metall zu Orgelpfeifen; auch ist alles von den Zinngieſsern verarbeitete Zinn etwas mit Blei versetzt. Das Zinn, welches zu Gefäſsen verarbeitet wird, kann in Schweden von dreierlei Art sein: *a)* 4 gestempeltes, welches 3 pC. Blei; *b)* 3 gestempeltes, welches 17 pC., und *c)* 2 gestempeltes, welches die Hälfte Blei enthält, das man jedoch nur zu kleinen Arbeiten, wie zu Spielsachen und ähnlichen Dingen, gebrauchen darf. Man hat versucht, den Bleigehalt durch das specifische Gewicht auszumitteln, aber da das Gemenge im Zusammenschmelzen sich ausdehnt und ein geringeres specifisches Gewicht bekommt, als es nach der Berechnung erhalten sollte, so kann man sich schwer dieses Mittels bedienen. Gleiche Theile Blei und Zinn geben das Schnellloth der Klempner. Diese Verbindung ist merkwürdig wegen der Leichtigkeit, womit sie sich bei der Glühhitze entzündet und ohne Mitwirkung äuſserer Wärme zu brennen fortfährt, wobei das neugebildete Oxyd in blumenkohlähnlichen Verästelungen herauswächst. Bisweilen erhitzt es sich dabei so, daſs ein groſser Theil wegraucht. Dieses gemengte Oxyd macht die Base des Emails und der Glasur auf unseren weiſsen Kachelöfen aus, so wie ich es schon im ersten Theil S. 416. angeführt habe. 19 Th. Blei mit 29 Th. Zinn geben ein leichtflüssiges Gemenge, wovon die sogenannten Fahluner Brillanten verfertigt werden. Man setzt einige gläserne Röhren zusammen, welche man eine jede an dem einen Ende zusammengeschmolzen, in Form von Brillanten geschliffen und wohl polirt hat, und bildet aus diesen die Figur von den zusammengefügten Brillanten, die man nachmachen will. Darauf wird das Gemenge geschmolzen, und wenn es so abgekühlt ist, daſs sich etwas davon an einem eingetauchten Glase anhängt, so wird die Oberfläche mit einem Kartenblatt wohl abgeschäumt, und die geschliffenen Röhren ins klare Metall eingetaucht, wobei eine dünne Lage davon erstarrt. Sie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0094-0 DFG

fällt nach der Abkühlung leicht ab, und sieht dann aus wie eine Zusammenfassung von erhabenen, geschliffenen Steinen. Faſst man ein gröſseres Brennglas in einer Korkscheibe ein, und taucht es auf gleiche Art ins abgestrichene, blanke Metall ein, so erhält man einen Brennspiegel von halb so groſser Focaldistanz als diejenige des Brennglases. Ich habe oft durch Eintauchen gröſserer Retorten, wodurch ich ein Segment von 20° gewonnen habe, kleine sehr vortreffliche Brennspiegel erhalten. Sie müssen einige Mal eingetaucht werden, um die gehörige Dicke zu bekommen und auf der Hinterseite mit Gyps übergossen werden. Die polirte Seite hält sich gut in der Luft, wenn sie gegen Staub verwahrt wird, aber sie läſst sich nicht anrühren und kann nicht reingemacht werden, ohne geritzt zu werden und ihre Politur zu verlieren. Ein Gemenge von 1 Th. Blei, 1 Th. Zinn und 2 Th. Wismuth oder von 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, ist so leichtflüssig, daſs es in kochendem Wasser schmilzt. Letztere dieser Mischungen wurde von Newton erfunden, woher das Gemenge Newtons leichtflüssiges Metall genannt worden ist. Kühlt man es schnell in kaltem Wasser ab, nimmt es sogleich heraus und legt es in die Hand, so wird es nach einigen Augenblicken wiederum so heiſs, daſs es brennt. Die Ursache davon ist das Erstarren und die Krystallisation der inneren Theile, wobei ihr gebundener Wärmestoff sich entbindet und sich der vorher erstarrten und abgekühlten Oberfläche mittheilt. Setzt man $\frac{1}{20}$ des Gewichts der Masse Quecksilber zu, so wird sie noch leichtflüssiger. Man macht davon Theelöffel, die sich erweichen und schmelzen, wenn sie in recht warmes Theewasser eingetaucht werden. Man belegt gläserne Röhren inwendig mit diesem Gemenge, wenn es geschmolzen, in die Röhre hineingesogen, und sogleich wieder herausgelassen wird, wobei ein dünnes, spiegelglänzendes Häutchen an der inwendigen Seite der Röhre sitzen bleibt. Ich habe schon beim Zinn erwähnt, wie man mit einer ähnlichen Mischung gläserne Kugeln belegt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0095-6 DFG

Bleisalze.

Das Blei bildet nur eine Art Salze, deren Base das gelbe Oxyd ist und von welchen sich die auflöslichen dadurch auszeichnen, dafs sie einen zuckersüfsen, zusammenziehenden Geschmack haben, farbenlos sind, von schwefelsauren und blausauren Salzen mit weifser, und von Schwefelwasserstoffgas und Hydrothionalkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen werden. Die Bleisalze sind so äufserst empfindlich gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas, dafs wenn man mit der Auflösung eines Bleisalzes auf ein Papier schreibt und die Schrift auf eine Seitenpappe eines Buchs legt, und auf die andere ein in eine Auflösung von Schwefelalkali eingetauchtes Papier, so findet man nach einer Weile die vorher unsichtbare Schrift geschwärzt. Dieses hat zu einer sogenannten sympathetischen Tinte von einem auflöslichen Bleisalze Anlafs gegeben, wovon die Buchstaben nach dem Trocknen unsichtbar sind, aber hervorkommen, wenn man sie, Zeile für Zeile, über die Oeffnung eines Gefäfses führt, worin eine Auflösung von Schwefelalkali sich befindet. — Zinn und Zink schlagen das Blei aus seinen Auflösungen in metallischer Form nieder.

Schwefelsaures Bleioxyd kommt krystallisirt im Mineralreich vor. Man erhält es durch Kunst, wenn ein auflösliches Bleisalz mit Schwefelsäure oder mit einem schwefelsauren Salze niedergeschlagen wird. Es ist ein weifses, schweres, unauflösliches Pulver. Dabei mufs man jedoch bemerken, dafs es nicht völlig unauflöslich ist und dafs Bleisalze die Schwefelsäure nie vollkommen niederschlagen, sondern, eines Ueberschusses von Bleisalz ungeachtet, immer einen kleinen Hinterhalt von Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurücklassen. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Geglüht wird es nicht verändert. Von der Kohle wird es zu Schwefelblei reducirt; es wird in geringer Quantität von der Salpetersäure aufgelöst und von concentrirter Salzsäure zum Theil

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0096-2 DFG

zersetzt. Schwefelsäure ist ein so schlechtes Auflösungsmittel für Blei, daſs sie nicht nur das Blei wenig angreift, wenn sie in concentrirtem Zustande damit gekocht wird, sondern sie benimmt auch der Salpetersäure den gröſsten Theil ihrer Auflösungsfähigkeit, wenn die etwas concentrirten Säuren zusammengemischt und mit metallischem Blei digerirt werden. Schweflichtsaures Bleioxyd ist in Wasser unauflöslich, wird geglüht zu einem Gemenge von schwefelsaurem Blei und Schwefelblei verwandelt. Concentrirte Salpetersäure ändert es zu schwefelsaurem Blei um. Salzsäure und Schwefelsäure jagen daraus schweflichte Säure fort. Das unterschweflichtsaure Bleioxyd wird nach Herschel erhalten, wenn ein auflösliches Bleisalz in eine Auflösung von unterschweflichtsaurem Kali getröpfelt wird. Der zuerst gebildete Niederschlag löst sich wieder auf, aber er wird nachher beständig. Es ist nach dem Trocknen ein weiſses, mehlichtes Pulver, welches zu seiner Auflösung 32,66 Th. Wasser nöthig hat. Bis nahe an + 100° erwärmt, wird es schwarz, und bei einer höheren Temperatur entzündet es sich und glimmt wie Feuerschwamm, auch nachdem man es vom Feuer genommen hat. In trockener Destillation giebt es schweflichtsaures Gas und verwandelt sich zu einem Gemenge von Schwefelblei mit etwas schwefelsaurem Bleioxyd. Salpetersaures Bleioxyd erhält man, wenn man Blei in Salpetersäure auflöst und die Auflösung zur Krystallisation abdampft. Es schieſsen Krystalle an, die bisweilen durchsichtig, bisweilen weiſs und undurchsichtig sind; es wird in $7\frac{1}{2}$ Th. kaltem und in viel weniger siedend heiſsem Wasser aufgelöst; ist in Alkohol unauflöslich; zerknistert, wenn es in Krystallen auf's Feuer geworfen wird. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es schmilzt geglüht und wird dabei zersetzt, giebt Sauerstoffgas und salpetrichtsaures Gas, und es bleibt endlich gelbes Oxyd zurück. — Wenn eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit kaustischem Ammoniak so niedergeschlagen wird, daſs sich jedoch die ganze Menge des Bleioxyds nicht niederschlägt, so erhält man ein weiſses

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0097-8 DFG

Pulver, welches sich nur wenig in Wasser auflöst und einen reinen, zusammenziehenden Geschmack hat. Dieses Pulver ist basisches salpetersaures Bleioxyd, und die Säure sättigt darin doppelt so viel Basis, als im neutralen Salze. Man kann dieses basische Salz auch erhalten, wenn eine verdünnte Auflösung des neutralen Salzes mit feingeriebenem Bleioxyd gekocht wird. Es ist in kaltem Wasser schwerauflöslich, aber wird in gröfserer Menge von kochendem Wasser aufgelöst. Langsam abgedampft schiefst es in kleinen, durchsichtigen Krystallkörnern an, die, wenn sie erhitzt werden, mit aufserordentlicher Heftigkeit zerknistern. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser. Die Salpetersäure giebt mit dem Bleioxyd noch zwei basische Salze mit einem gröfseren Ueberschufs von Base. Wenn salpetersaures Bleioxyd mit Ammoniak niedergeschlagen wird, so dafs nur ein sehr geringer Ueberschufs von Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt, oder falls der Ueberschufs von Ammoniak so nahe als möglich durch Zusatz von salpetersaurem Blei weggenommen wird, so dafs die Flüssigkeit nach einer kurzen Digestion nicht mehr nach Ammoniak riecht, aber raucht, wenn ein in Salzsäure getauchter Pfropfen daran genähert wird, so erhält man ein basisches Salz, worin die Säure 3 Mal so viel Base als im neutralen aufnimmt. Es ist ein weifses Pulver, welches, von reinem Wasser in geringem Grade aufgelöst, aber von solchen Salzen, die seine Zusammensetzung nicht verändern, daraus wieder niedergeschlagen wird. Erhitzt giebt es $3\frac{1}{2}$ pC. seines Gewichts Wasser und wird gelb, aber es erhält beim Erkalten seine weifse Farbe wieder. Gelinde geglüht giebt es 83 pC. Bleioxyd als ein citronengelbes Pulver. Das Bleioxyd enthält also 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser. Ueberbasisches salpetersaures Bleioxyd erhält man, wenn salpetersaures Bleioxyd mit überschüssigem kaustischen Ammoniak digerirt wird. In diesem Salze sättigt die Säure 6 Mal so viel Base als im neutralen, und man mag auch einen noch so grofsen Ueberschufs von Ammoniak anwenden, so behält sie die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0098-3 DFG

Säure auf diesem Punkt der Sättigung. Es ist ein schneeweifses, in Wasser beinahe ganz unauflösliches Pulver, welches ein Gefühl von Zusammenziehung auf der Zunge erregt. In Destillation giebt es erst 1,85 pC. Wasser, wird gelb und behält, nachdem es erkaltet ist, diese Farbe. Geglüht bleiben 90,8 pC. eines schönen citronengelben Oxyds zurück. Der Sauerstoff des Wassers beträgt in diesem Salze $\frac{1}{4}$ von demjenigen des Bleioxyds. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist deswegen merkwürdig, weil es einen Wink über die Zusammensetzung der Salpetersäure zu geben scheint. Sowohl bei der Beschreibung von der Salpetersäure als vom Ammoniak haben wir gesehen, dafs einige Umstände Anlafs geben, zu vermuthen, dafs der Stickstoff von gleichen Volumen Sauerstoffs und eines unbekannten Radikals, dem wir hypothetisch den Namen Nitricum gegeben haben, zusammengesetzt sei. Die Salpetersäure wäre also zusammengesetzt entweder aus Stickstoff und Sauerstoff, oder aus Nitricum und Sauerstoff. Im ersteren Fall wäre ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen $\frac{1}{5}$, und im letzteren $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts. Aber in den hier beschriebenen Salzen verhalten sich die Quantitäten der Base zu derjenigen der Säure wie 1, 2, 3 und 6, und ich habe keine basischen Salze erhalten können, die den fehlenden Zahlen 4 und 5 entsprechen. Nach der ersteren Idee von der Zusammensetzung der Säure ist der Sauerstoff derselben ein Multipel nach 5, $2\frac{1}{2}$, $1\frac{2}{3}$ vom Sauerstoff der Base, und im überbasischen Salze enthält die Base $1\frac{1}{5}$ Mal so viel Sauerstoff als die Säure. Wenn im Gegentheil, nach der letzteren Idee, die Sättigungscapacität der Säure im neutralen Salze $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts wäre, so wäre der Sauerstoff in der Säure ein Multipel des Sauerstoffs in der Base mit 6, 3, 2, und im überbasischen Salze enthalten die Säure und die Base eine gleiche Quantität Sauerstoff. Diese letzteren Verhältnisse stimmen mit dem, was wir bei den Salzen anderer Säuren gefunden haben, überein, da im Gegentheil die übrigen nichts Entsprechendes besitzen, aufser bei den phosphorsauren und ar-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0099-2 DFG

seniksauren Salzen, welche jedoch bisher kein, dem des überbasischen Bleisalzes ähnliches Verhalten gezeigt haben. Salpetrichtsaures Bleioxyd wird in nicht weniger als 3 verschiedenen Sättigungsstufen erhalten, in welchen das relative Verhältnifs der Base wie 1, 2 und 4 ist. Wenn man 100 Th. salpetersaures Bleioxyd in Wasser auflöst und die Auflösung mit 78 Th. dünn ausgeklopftes metallisches Blei kocht, so wird das Blei aufgelöst, und es entwickelt sich eine kleine Quantität Stickstoffoxydgas. Nach der Auflösung des Blei's hat man eine gelbe Flüssigkeit, die erkaltet als eine schuppige Krystallisation eines goldgelben, glänzenden Salzes fällt, welches basisches salpetrichtsaures Bleioxyd ist. Dieses Salz reagirt alkalisch auf geröthetem Lackmuspapier, läfst sich in kaltem Wasser nur schwer auflösen, und die Auflösung wird trübe, wenn das Wasser atmosphärische Luft oder Kohlensäure enthält. Concentrirte Säuren entwickeln daraus salpetrichte Säure als einen dicken, dunkelrothen Rauch. Bei einer höheren Temperatur wird es ohne zu schmelzen zersetzt, und giebt theils flüssige, d. i. wasserhaltige, theils gasförmige salpetrichte Säure. Dieses Salz wurde von Proust zuerst entdeckt, welcher seine Bildung der Reduction des Bleioxyds zu einer niedrigeren Oxydationsstufe zuschrieb. Wenn 100 Th. dieses Salzes in + 75° warmen Wasser aufgelöst und mit 35 Th., vorher mit 4 Th. Wasser verdünnter, concentrirter Schwefelsäure gemischt werden, so wird die Hälfte des Bleioxyds davon gesättigt, und man erhält eine dunkelgelbe Auflösung von neutralem salpetrichtsauren Bleioxyd. Man kann es auch erhalten, wenn das basische Salz, zu einem Pulver gerieben, mit lauwarmen Wasser übergossen und ein Strom von kohlensaurem Gas durch die Mischung geleitet wird, bis die überschüssige Base mit Kohlensäure gesättigt ist. Die erhaltene gelbe Auflösung wird in luftleerem Raume über Schwefelsäure abgedampft, wobei das Salz in dunkelgelben Krystallen anschiefst, die der Form nach dem salpetersauren Bleioxyd gleichen. Sie enthalten $5\frac{2}{3}$ pC. Wasser. Dieses Salz ist in Wasser auflöslicher als das

das letztgenannte. Dampft man die Auflösung in offener Luft ab, so oxydirt sich die Säure zu Salpetersäure, und es bildet sich salpetersaures Bleioxyd. Wird die Auflösung über 80 Grade erhitzt, so giebt sie, so wie alle salpetrichtsaure Salze, Stickstoffoxydgas, und es bildet sich basisches salpetersaures Bleioxyd. Erhitzt man das trokkene Salz in einer Retorte, so schmilzt es zur braunen, undurchsichtigen Flüssigkeit, geräth in Kochen und wird zerstört, aber es erhält sich lange flüssig. Es bleibt endlich ein zusammengebacktes Bleioxyd zurück. Ueberbasisch salpetrichtsaures Bleioxyd wird erhalten, wenn 1 Th. salpetersaures Bleioxyd in 50 Th. Wasser aufgelöst, in einem langhalsigen gläsernen Kolben mit $1\frac{1}{2}$ Th. dünn ausgeklopftem Blei, so lange sich etwas Blei auflöst, gekocht wird. Während des Erkaltens der Flüssigkeit schiefst dieses Salz in kleinen ziegelfarbigen Schuppen an, die öfters in halbkugelförmigen Gruppen zusammensitzen. Ist die Flüssigkeit zu concentrirt, so bleibt es nicht aufgelöst, sondern es setzt sich dann während des Kochens aufs Blei ab; die Farbe desselben ist dann weit blasser, obgleich die Zusammensetzung dieselbe ist. In kaltem Wasser läfst es sich sehr schwer auflösen, reagirt stark alkalisch, und wird in der Luft gar nicht verändert. Bei einer höheren Temperatur giebt es zuerst 1,88 pC. Wasser und nachher seine Säure ab, und es bleibt endlich Bleioxyd zurück, welches die Form des angewandten Salzes behält. Die Säure nimmt darin 4 Mal so viel Basis als im neutralen auf. Die salpetrichtsauren Bleisalze verhalten sich in Hinsicht der Hypothese über die Zusammensetzung der Salpetersäure, eben so wie die salpetersauren. Ist der Stickstoff ein einfacher Körper, so ist der Sauerstoff der salpetrichten Säure in den 2 ersten Salzen 3 und $1\frac{1}{2}$ Mal so grofs als in der Base, und im überbasischen beträgt der Sauerstoff der Base $1\frac{1}{3}$ Mal so viel als in der Säure, und man kann nicht einsehen, warum die Vermehrung der Base hier nicht demselben Gesetze, wie bei andern Säuren, worin der Sauerstoff 3 Mal so grofs als in der Base ist, folgen sollte. Ist im

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0101-5 DFG

Gegentheil der Stickstoff zusammengesetzt, so haben die ersten zwei Salze 4 und 2 Mal so viel Sauerstoff als die Base, und die letzteren gleichen Sauerstoffgehalt wie diese. — Ehe ich die salpetrichtsauren Bleisalze verlasse, werde ich einige Worte über den Prozeſs zu ihrer Darstellung anführen, welcher viel verwickelter ist, als es beim ersten Anblick scheinen könnte. Ich habe erwähnt, daſs er von einer Entwickelung von Stickstoffoxydgas begleitet wird, dessen Bildung jedoch von der Wirkung des Blei's auf die im Salze befindliche Salpetersäure nicht herrühren kann, wenn diese zu salpetrichter Säure reducirt werden soll. Sie rührt auch nicht davon her, sondern sie hängt von der Zersetzung des salpetrichtsauren Salzes ab, welches sich schon gebildet hat, weil die salpetrichtsauren Salze, wie ich im ersten Theil bei diesen Salzen angeführt habe, durch Kochen in salpetersaure zersetzt werden, und zwar so, daſs sich Stickstoffoxydgas entwickelt. Zwischen + 50° und + 55° fängt die Wirkung des Blei's auf die Salze an; aber wenn die Bleiauflösung mit dem eingelegten Blei bei einer Temperatur zwischen + 69° und + 78° gehalten wird, so löst sich das Blei schneller auf und die Flüssigkeit wird gelb, ohne daſs sich eine Gasart entwickelt. Erst wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von + 80° und darüber erreicht hat, fängt das Gas an sich zu entwickeln. Die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds kann in 3 Perioden eingetheilt werden. In der ersteren werden anfangs basisches salpetersaures und neutrales salpetrichtsaures Bleioxyd gebildet, und dieses fährt fort, bis das Salz noch einmal so viel Blei, als es vorher enthielt, aufgenommen hat, und die Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein Gemenge von basischem salpetersauren und basischem salpetrichtsauren Bleioxyd ab. Die zweite Periode dauert, bis die Flüssigkeit $1\frac{1}{4}$ Mal so viel Blei als sie vorher enthielt, d. i. 78 pC. vom Gewicht des Salzes, aufgelöst hat; die ganze Menge des basischen salpetersauren Bleioxyds hat sich dann zu basischem Salze verwandelt, worin die Säure 3 Mal so viel von der Base aufnimmt als im neutralen. Wenn die Flüssigkeit erkal-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0102-0 DFG

tet, setzt sich jetzt eine Mischung von diesem Salze mit dem ersten basischen salpetrichtsauren in einer solchen Proportion ab, daſs $\frac{1}{3}$ der Salpetersäure sich noch unzersetzt im vorigen befindet und $\frac{2}{3}$ davon, in salpetrichte Säure verwandelt, in letzterem zurückbleiben. Bei der dritten Periode fängt das salpetrichtsaure Salz an überbasisch zu werden, erst durch die Zersetzung des salpetersauren Salzes, und dann durch Zersetzung einer Quantität salpetrichter Säure des noch rückständigen ersten basischen salpetrichtsauren Salzes, wodurch sich also, gegen das Ende der Operation, durch die Oxydation des Blei's Stickstoffoxydgas entwickelt. Wenn die ganze Quantität der salpetrichten Säure zu einem überbasischen Salze verwandelt ist, so haben 100 Th. salpetersaures Bleioxyd $137\frac{1}{2}$ Th. Blei aufgelöst, oder $2\frac{1}{2}$ Mal so viel als es vorher enthielt. Es ist jedoch schwer, diese ganze Quantität aufzulösen; man kommt leicht zu 130; aber man muſs es lange kochen lassen, um zu 135 hinauf zu kommen, und immer bleibt durch die Verdünnung des letzten Rückstandes und durch die Auflösung des schon gebildeten überbasischen Salzes eine kleine Portion vom ersten basischen Salze in der Flüssigkeit unzersetzt zurück. — Salzsaures Bleioxyd. Salzsäure löst metallisches Blei nicht auf und greift es im Kochen sehr unbedeutend an; aber mit Bleioxyd verbindet sie sich leicht zu einem in Wasser ziemlich schwerauflöslichen Salze. Es bedarf zu seiner Auflösung 30 Th. kaltes und 22 Th. kochendheiſses Wasser, und schieſst daraus beim Erkalten in kleinen Prismen oder in langen platten Nadeln wieder an, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Salzsaures Bleioxyd absorbirt, nach Faraday's Versuchen, kein Ammoniakgas. Durch Zusatz einer Säure wird es leichtauflöslicher. In Alkohol und sogar in Branntwein ist es unauflöslich, schmilzt erhitzt in verschlossenen Gefäſsen, ohne zersetzt zu werden, und gesteht erkaltet zur weiſsen, hornähnlichen Masse, woher es den Namen Hornblei erhalten hat. In offenen Gefäſsen raucht es stark, es verflüchtigt sich ein Theil davon, und das rückständige enthält einen Ueberschuſs von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0103-6 DFG

Base und wird gelb. Die Salzsäure giebt mit dem Bleioxyd 2 basische Salze, worin sie 4 und 8 Mal so viel Base als im neutralen Salze aufnimmt. Das erste dieser Salze erhält man, wenn das neutrale Salz in kochendem Wasser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird. Es ist ein weifses, in Wasser unauflösliches Pulver, welches bei allen den Gelegenheiten gebildet wird, wenn basische Bleisalze mit Flüssigkeiten gemischt werden, die salzsaure Salze enthalten. Es enthält 7 pC. Wasser, welches entweicht, wenn das Salz bis zum Glühen erhitzt wird, wobei es eine blafsgelbe Farbe annimmt. In der Rothglühhitze schmilzt es zur hellgelben Masse. Das zweite oder das überbasische Salz erhält man, wenn 10 Th. reines Bleioxyd mit 1 Th. reinem Salmiak gemischt und zum Schmelzen erhitzt werden. Die Salzsäure verbindet sich dann mit dem Bleioxyd, und das Ammoniak wird zersetzt, wobei sein Wasserstoff eine Portion Bleioxyd zu metallischem Blei reducirt, welches zu Boden sinkt. Wird die geschmolzene Masse langsam abgekühlt, so bildet sie cubische Krystalle. Die erstarrte Masse hat ein blättriges krystallinisches Gefüge, und wenn das Bleioxyd rein war, eine schöne und reiche gelbe Farbe, so dafs sie zur Malerfarbe angewandt wird. Man nennt sie im Handel Cafslergelb. Es wurde von Turner entdeckt, der es durch Digestion des Bleioxyds mit der Hälfte seines Gewichts salzsaurem Natron erhielt, welches mit Wasser zu einem Brei angerührt wurde. Bei dieser Operation schwillt das Bleioxyd zu weifsem Pulver auf, und ein Theil des Natrons wird in den freien und kaustischen Zustand versetzt. Die alkalische Flüssigkeit, welche ein wenig aufgelöstes Blei enthält, wird abgegossen und das basische Bleisalz gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Im Schmelzen verliert es sein chemisch gebundenes Wasser und wird gelb. Nach Vauquelin braucht man zu 7 Th. Bleioxyd nur 1 Th. salzsaures Natron. Salpetersäure löst die überschüssige Base auf und verwandelt das Salz in ein neutrales. Kaustisches Kali löst es ohne Rückstand auf. — Oxydirt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0104-2 DFG

salzsaures Bleioxyd erhält man, wenn Bleioxyd in oxydirter Salzsäure aufgelöst wird. Es läfst sich leichter als das salzsaure Salz in Wasser auflösen. Abgedampft krystallisirt es in glänzenden Blättern. Salzsäure-Superoxydul, in eine Mischung von Bleioxyd und Wasser geleitet, giebt, wie wir vorher gesehen haben, salzsaures Blei und braunes Blei-Superoxyd. Jodsaures Bleioxyd bildet ein schönes, citronengelbes, schwerauflösliches Pulver, welches von kaustischem Kali aufgelöst wird. Oxydirt jodsaures Bleioxyd wird als ein weifses Pulver niedergeschlagen, aber löst sich in einem Ueberschufs von Säure auf. Phosphorsaures Bleioxyd kommt in der Natur vor, ist dann beinahe immer krystallisirt und bildet regelmäfsige, 6 seitige Prismen. Durch Kunst hervorgebracht, bildet es ein weifses, unauflösliches Pulver. Es wird sowohl von Salpetersäure, als von kaustischem Kali und Natron aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es und krystallisirt während des Erkaltens. Schmelzt man eine kleine Kugel davon vor dem Löthrohr, so schiefst es im Augenblick des Gestehens zu einem Polygon mit bisweilen grofsen und deutlichen Facetten an. Im Moment des Gestehens wird die Kugel wieder auf einem Augenblick glühend. Dieses Salz wird bei einer höheren Temperatur von Kohlenpulver äufserst langsam zersetzt; man erhält Phosphor, und es bleibt Blei zurück. Phosphorsaures Bleioxyd bildet mit dem salpetersauren Bleioxyd leicht Doppelsalze; man mufs es daher nicht aus salpetersaurem Bleioxyd niederschlagen, sondern sich bei dieser Operation entweder des salzsauren Bleioxyds bedienen, oder das salpetersaure Bleioxydsalz in die Auflösung des phosphorsauren giefsen. Saures phosphorsaures Bleioxyd erhält man, wenn eine kochendheifse Auflösung von salzsaurem Bleioxyd in eine Auflösung von saurem phosphorsauren Natron gegossen wird. Der Niederschlag ist ein weifses Pulver, welches durch Waschen mit kochendheifsem Wasser nicht zersetzt wird. Die Säure nimmt darin blofs $\frac{3}{4}$ so viel Basis als im neutralen auf. Basisches phosphorsaures Bleioxyd

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0105-7 DFG

bekommt man, wenn das neutrale Salz, in noch nassem Zustande, mit Ammoniak digerirt wird. Die Säure ist darin mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis, als im neutralen, gesättigt. Auf Kohle vor dem Löthrohr wird die überschüssige Basis reducirt und das neutrale Salz schmilzt zu einer Perle. Phosphorichtsaures Bleioxyd erhält man, wenn die Verbindung der Salzsäure mit der phosphorichten Säure durch kaustisches Ammoniak gesättigt, und die Auflösung zu einer kochendheifsen Auflösung von salzsaurem Bleioxyd gemischt wird. Der dabei entstehende Niederschlag ist voluminös und ist ein Doppelsalz von salzsaurem und phosphorichtsaurem Bleioxyd, aus welchem das salzsaure Salz mit kochendheifsem Wasser ausgezogen werden kann. Man setzt das Waschen fort, bis eine kleine Portion des Niederschlages, in Salpetersäure aufgelöst, von salpetersaurem Silberoxyd nicht niedergeschlagen wird. Das erhaltene Salz ist weifs. Es enthält $3\frac{1}{4}$ pC. Wasser, dessen Sauerstoff die Hälfte des im Bleioxyd befindlichen ausmacht. In Destillationsgefäfsen erhitzt, giebt es ein wenig Phosphor und Phosphorwasserstoff, und es bleibt basisches phosphorsaures Bleioxyd in der Retorte zurück. Von kalter Salpetersäure wird es aufgelöst, ohne dafs sich die phosphorichte Säure in Phosphorsäure verwandelt. Ammoniak zieht einen Theil der phosphorichten Säure aus und giebt ein basisches Salz, worin die Säure mit 3 Mal so viel Basis als im neutralen Salze verbunden zu sein scheint. Kohlensaures Bleioxyd kommt in halbdurchsichtigen, weifsen Krystallen angeschossen, deren Grundfigur ein rectanguläres Octaëder ist, im Mineralreich vor. Es wird durch Kunst bereitet und erhält dann den Namen Bleiweifs, welches man sowohl, wenn Bleisalze mit kohlensauren Alkalien niedergeschlagen werden, als wenn metallisches Blei bei $+45°$ Dämpfen von Essig ausgesetzt wird, erhält. Die letztere Operation wird im Grofsen angewandt, und das dabei erhaltene kohlensaure Blei hat, aufser den geringeren Bereitungskosten, die Eigenschaft, vor dem mit Alkali niedergeschlagenen voraus, als Malerfarbe besser zu decken. Man bereitet es

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0106-3 DFG

folgendermafsen: In einen steinernen Krug giefst man Essig ein, und zwei Zoll über die Oberfläche des Essigs stellt man auf ein Kreuz von Holz eine Rolle von ausgeplattetem Blei, welche 6 Fufs lang, 6 Zoll breit und ungefähr $\frac{1}{10}$ Zoll dick ist. Es ist los zusammengerollt, so dafs die Wände ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll von einander abstehen. Der Krug wird in ein Bett von gehacktem Stroh, das mit Pferdeurin befeuchtet wird, oder in ein Bett von Gerberlohe gesetzt und mit einer Bleiplatte belegt. Nach ungefähr vier Wochen ist die Oberfläche des Blei's mit einer Rinde von Bleiweifs bedeckt, die durch's Aufrollen des Blei's losgebrochen und darauf mit einer Metallbürste abgekratzt wird. Das unverzehrte Blei wird wieder eingesetzt, bis es in kohlensaures Blei völlig verwandelt ist. Das erhaltene Bleiweifs wird zu Pulver gemahlen und geschlämmt. Bei dieser Gelegenheit ist es für die Weifse der Farbe höchst wesentlich, dafs die Bleiplatten so dünn sind, dafs sie völlig durchfressen werden, denn sonst wird das Weifse vom unangegriffenen Metall, welches sich als eine graue Rinde mit der inneren Lage von Bleiweifs mischt, beschmutzt. Die Erfahrung hat gelehrt, dafs bei einer Temperatur unter + 35° das Bleiweifs immer mit grauen metallischen Bleitheilen gemischt, da es im Gegentheil bei der Temperatur, die + 50° übersteigt, gelblich wird. Wie der Essig dabei wirkt, ist nicht hinreichend ausgemittelt. Versuche, die in diesen letzteren Jahren im Grofsen sind angestellt worden, haben gezeigt, dafs, je besser die Luft ausgeschlossen wird, desto schöner das Bleiweifs ausfällt; man hat also Ursache zu vermuthen, dafs der Essig sowohl den Sauerstoff als die Kohlensäure dem Bleiweifs abgiebt, wobei er vermuthlich zu derselben ätherartigen Flüssigkeit verwandelt wird, die man erhält, wenn essigsaure Metallsalze destillirt werden. Die hier angeführte Methode, Bleiweifs darzustellen, wird meistens in Holland angewandt; man nennt deswegen die auf diese Art bereitete Waare, Holländisches Bleiweifs. Man erhält es nie völlig weifs, weil, da die Masse durch die Verwesung des mit Urin gemischten Strohes oder der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0107-9 DFG

Lohe erwärmt werden soll, ein wenig Schwefelwasserstoff entsteht, welcher vom Blei gebunden wird. In England wird Bleiweifs von einer weit weifseren Farbe gemacht, dessen Bereitung geheim gehalten wird. Es ist wahrscheinlich, dafs diese Bereitung von der vorhergehenden nur durch die Art der Erwärmung abweicht. Das dabei angewandte Blei ist in Form von Gittern gegossen. In Frankreich und bei uns in Schweden wird das Bleiweifs aus basischem essigsauren Bleioxyd gemacht, welches man in Wasser auflöst, und durch welches man einen Strom von kohlensaurem Gas leitet. Dieses Gas ist aus brennenden Kohlen entwickelt. Das Salz wird dadurch in ein neutrales verwandelt, während dafs sich kohlensaures Bleioxyd niederschlägt. Dieses wird darauf gewaschen, auf einer steinernen Platte gemahlen, um mehr zusammenhängend zu werden, und bei einer allmählig vermehrten Hitze in porösen Gefäfsen von Thon getrocknet. Es ist schneeweifs, deckt nicht völlig so gut wie das holländische, aber kann zu einem niedrigeren Preise bereitet werden. Das neutrale essigsaure Blei wird durch Maceration mit neuem Bleioxyd (Glätte) in ein basisches Salz verwandelt und aufs Neue mit kohlensaurem Gas niedergeschlagen. Diese Methode wurde zuerst von Thenard angegeben und von Roard im Grofsen ausgeführt. Kohlensaures Bleioxyd wird nach Klaproth im Kochen von kaustischem Kali aufgelöst; und die Auflösung setzt, während der Abkühlung, kleine silberweifse Schuppen ab, die vom Lichte grau gefärbt werden. Abgedampft giebt es eine braunrothe, schuppige, glänzende Masse, die, bei der Auflösung in Wasser, eine Menge kleiner, glänzender, zinnoberrother Schuppen unaufgelöst zurückläfst. Salpetersaurer Kalk wird von kohlensaurem Bleioxyd im Kochen zersetzt; man erhält kohlensauren Kalk und salpetersaures Bleioxyd. Das kohlensaure Bleioxyd enthält kein Wasser. Flufsspathsaures und boraxsaures Bleioxyd sind beide unauflöslich, und schmelzen bei einer höheren Temperatur. Das flufsspathsaure Salz wird durch einen Ueberschufs von Flufsspathsäure sowohl, als in Salpeter-

säure und Salzsäure aufgelöst. Selensaures Bleioxyd ist ein weifses, schweres Pulver, welches schnell zu Boden sinkt. Es bildet sich, wenn Selensäure mit einem aufgelösten Bleisalze gemischt wird, und die Selensäure nimmt das Bleioxyd sowohl von der Salzsäure als von der Salpetersäure. Es wird in geringer Quantität in Wasser aufgelöst, aber seine Auflösung wird nicht durch überschüssige Säure bewirkt, und es bildet kein Biseleniat. Es schmilzt, so wie salzsaures Bleioxyd, aber fordert dazu eine höhere Temperatur als dieses. Die geschmolzene Masse ist gelblich und durchsichtig, aber sie wird beim Erkalten wieder weifs und undurchsichtig. In der Weifsglühhitze geräth das Salz ins Kochen und es sublimirt sich Selensäure. Nach einer Weile hört das Kochen auf. Es hat sich dann ein basisches Salz gebildet, welches nach dem Erkalten halbdurchsichtig ist und einen grobkrystallinischen Bruch hat. Dieses basische Salz wird durch die Wirkung des Ammoniaks auf das neutrale nicht erhalten. Arseniksaures Bleioxyd kommt, in regelmäfsigen 6seitigen Prismen krystallisirt, in der Natur vor; aber es findet sich selten und ist gewöhnlich immer etwas mit phosphorsaurem Bleioxyd gemischt. Durch Kunst bereitet, bildet es ein weifses Pulver. In Wasser ist es unauflöslich. Durch Salpetersäure und Salzsäure wird es aufgelöst. Es schmilzt in der Weifsglühhitze zum undurchsichtigen, gelblichen Glase. Wird das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak behandelt, so erhält man ein ebenfalls unauflösliches, weifses, pulverförmiges, basisches Salz, worin die Säure $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base als im neutralen aufnimmt. Die Verwandtschaft der Säure zum Bleioxyd ist so grofs, dafs wenn ein neutrales arseniksaures Salz mit neutralem essigsauren Bleioxyd gemischt wird, sich das basische Salz niederschlägt, und es bleibt freie Essigsäure in der Auflösung zurück. Arsenichtsaures Bleioxyd wird in zwei Sättigungsstufen erhalten. Das neutrale, worin die Säure 3 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält, bekommt man, wenn arsenichtsaures Ammoniak mit neutralem essigsauren Bleioxyd nieder-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0109-3 DFG

geschlagen wird; und das basische, worin die Säure doppelt so viel Base aufnimmt, wenn man basisches essigsaures Bleioxyd zum Niederschlagen anwendet. Beide sind weiſs, pulverförmig, enthalten chemisch gebundenes Wasser und schmelzen im Feuer zum gelblichen Glase, welches besonders idioelektrisch ist. Molybdänsaures Bleioxyd ist ein auflösliches Pulver. Es wird sowohl von Salpetersäure als von kaustischen Alkalien aufgelöst und kommt in der Natur krystallisirt vor. Seine primitive Form ist ein rectanguläres Octaëder, aber es bildet öfters rechtwinklige Tafeln, die eine hellgelbe oder feuerrothe Farbe haben. Auf glühende Kohlen gelegt, zerknistert es, und schmilzt endlich zur gelben Masse. Wolframsaures Bleioxyd bildet ein weiſses, unauflösliches Pulver. Es kommt als eine groſse Seltenheit in der Natur vor, und bildet eine gelbliche, halbdurchsichtige, nicht krystallisirte Masse, worin die Säure 3 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält; da im Gegentheil der Sauerstoff in dem durch Kunst bereiteten Salze in der Säure 6 Mal so viel Sauerstoff als in der Base enthält. Chromsaures Bleioxyd kommt im Mineralreich krystallisirt vor. Seine Farbe ist schön feuerroth, und die Krystalle zeichnen sich durch eine Fähigkeit, das Licht zu brechen, aus, welche diejenige der meisten Körper übertrifft. Durch Kunst wird diese Verbindung bereitet, wenn salpetersaures Bleioxyd mit chromsaurem Kali niedergeschlagen wird, wobei es ein schönes dunkelgelbes Pulver bildet, dessen Farbe tiefer oder heller ausfällt, je nachdem die Auflösung, woraus es niedergeschlagen ward, mehr oder weniger gesättigt war. Hatte sie überschüssige Säure, so ist der Niederschlag citronengelb; war sie neutral, so hat er eine orangengelbe Farbe, und hatte sie einen Ueberschuſs von Alkali, so ist es gelbroth, bisweilen tiefroth. Die Farbennuançe wechselt auch, je nachdem das Niederschlagen in kalter oder warmer Auflösung geschehen ist, obgleich die dunklere Farbe, welche es in Wärme annimmt, jedoch meistens verschwindet, während daſs die Flüssigkeit kalt wird. Diese Verbindung ist in Säuren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0110-4 DFG

wenig auflöslich, wird sehr leicht zersetzt, wenn es, gepulvert, mit einer Mischung von Salzsäure und Alkohol übergossen wird, wobei Salzäther sich entwickelt, salzsaures Chromoxyd in der Flüssigkeit aufgelöst wird, und salzsaures Bleioxyd unaufgelöst zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es gänzlich aufgelöst. Ihrer schönen gelben Farbe wegen wird diese Verbindung als Malerfarbe angewandt, und übertrifft, in dieser Hinsicht, alle andere gelbe Mineralfarben. Sie wird im Handel Chromgelb genannt, und kommt sowohl von einer dunkeleren als von hellerer Nuance vor. Man hat auch versucht, durch Beizen in einem Bleisalz und Eintauchen in chromsaures Alkali, diese Farbe an Zeuge zu befestigen. Die Farbe kann Säuren gut vertragen, aber sie wird von Lauge und Seife weggenommen, weil chromsaures Bleioxyd von den Alkalien zersetzt wird. Antimonsaures Bleioxyd bildet einen weifsen, käseähnlichen Niederschlag, welcher in Wasser völlig unauflöslich ist. Erhitzt giebt es Wasser ab und wird gelb; schmilzt nicht, aber wird auf Kohle vor dem Löthrohr mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt Antimonblei. Von Säuren wird es unvollkommen zerlegt, auch wenn man es im nassen Zustande damit übergiefst. Dieses Salz wird auch gebildet, wenn man Antimonblei mit Salpetersäure behandelt, obgleich Antimon allein von der Säure nur zum Oxyd oxydirt wird. Tellursaures Bleioxyd ist ein weifser Niederschlag. Es verliert Wasser, wenn es erhitzt wird, und wird gelb. Darauf schmilzt es zu einer halbdurchsichtigen Masse, welche dem Hornblei gleicht. In Säuren wird es aufgelöst. Auf Kohle vor dem Löthrohr wird es mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt Tellurblei. Essigsaures Bleioxyd, gewöhnlich Bleizucker genannt, wird in England, Holland und Frankreich fabrikmäfsig bereitet. Man hat zwei verschiedene Methoden, um es zu gewinnen: 1) Dünnes, ausgewalztes Blei wird in flache Gefäfse gestellt, die mit der Vorsicht mit destillirtem Essig gefüllt sind, dafs ein Theil jedes kleinen Stückes Blei über dem Essig steht. An

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0111-0 DFG

der Oberfläche der Flüssigkeit wird das Blei corrodirt, wonach man es umkehrt, damit neue Theile in die Höhe kommen; und wenn sich der Essig auf diese Art mit Bleioxyd gesättigt hat, wird er zur Krystallisation abgedampft. Diese Operation geht langsam, aber sie hat den Vorzug, daſs man nur ein neutrales Salz bekommt. 2) Bleioxyd (Glätte) wird zur völligen Sättigung in Essig aufgelöst, wobei man ein basisches Salz erhält. Die erhaltene Auflösung wird mit gleichen Theilen destillirtem Essig gemischt, oder bis sie auf Lackmuspapier auf Säure reagirt zur Krystallisation abgedampft. Das Bleisalz schieſst schnell erkaltet in Nadeln, und langsam erkaltet in groſsen, platten, vierseitigen Prismen an. Es hat einen zuckersüſsen und nachher zusammenziehenden Geschmack, wird sowohl in Alkohol als in Wasser aufgelöst. Bei einer erhöheten Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser. In trockner Luft fatiscirt es und wird nach einiger Zeit von der Kohlensäure der Luft zum Theil zersetzt, wobei die Essigsäure verdampft. In luftleerem Raume über Schwefelsäure zerfällt es zum Pulver und verliert sein Krystallwasser gänzlich, welches $14\frac{1}{2}$ pC. vom Gewicht des Salzes ausmacht. Es wird durch Destillation zersetzt und giebt eine bedeutende Menge der ätherartigen Flüssigkeit, die sich gewöhnlich bei der Zersetzung essigsaurer Metallsalze bildet, aber diese wird hier ziemlich frei von eingemischter Essigsäure erhalten. Basisches essigsaures Bleioxyd erhält man, wenn das neutrale Salz in Wasser aufgelöst und mit mehr Bleioxyd digerirt wird, bis die Auflösung auf dem Reactionspapier auf Alkali stark reagirt. Das erhaltene Salz kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern es trocknet zur weiſsen Salzmasse ein, wenn es in einem Destillationsgefäſse oder in luftleerem Raume eingetrocknet wird. Mit undestillirtem Essig bereitet, erhält es gewöhnlich von eingemischten, im Essig aufgelösten Stoffen ein gummiähnliches Ansehen. Man nennt es, in dieser Form, in der Pharmacie Bleiextract *(Extractum Saturni)*. In Alkohol wird es nicht aufgelöst, sondern es wird davon aus seiner concentrirten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0112-6 DFG

Auflösung in Wasser niedergeschlagen. Nach dem Trocknen enthält es kein chemisch gebundenes Wasser. Die Essigsäure ist darin mit drei Mal so viel Base als im neutralen verbunden. Das Salz muſs in gut ausgekochtem Wasser aufgelöst werden; denn in gewöhnlichem Quellwasser wird es von der Kohlensäure und von den salzsauren und kohlensauren Salzen, durch die das Bleioxyd niedergeschlagen wird, zerlegt, während daſs ein entsprechender Theil des Salzes neutral bleibt. Eine schwache Auflösung dieses Salzes in Wasser, mit ein wenig Weingeist gemischt, ist das sogenannte Bleiwasser, welches auch, nach einem Wundarzte in Montpellier, welcher seinen Gebrauch in der Medicin zuerst einführte, den Namen Goulard's Wasser erhalten hat. Auflösungen dieses Salzes trüben sich in der Luft wie Kalkwasser, und können so, wie dieses zur Reinigung der Gase von Kohlensäure, angewandt werden. Ueberbasisches essigsaures Bleioxyd erhält man, wenn das vorhergehende Salz mit einer gröſseren Menge feingeriebenem Bleioxyd, als es aufzulösen im Stande ist, gemischt wird. Das Bleioxyd wird dann zum weiſsen, voluminösen Pulver verwandelt, und die Flüssigkeit verliert den gröſsten Theil ihres Bleigehalts; sein süſser Geschmack verschwindet, und er ist jetzt bloſs zusammenziehend. Dieses Salz ist im Wasser sehr schwer auflöslich, aber durch Kochen wird es aufgelöst, und schieſst beim Erkalten in farbenlosen, federähnlichen, atlasglänzenden Krystallen an. Man erhält dieses Salz auch, wenn eine Auflösung des vorhergehenden in Wasser mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird. Es enthält etwas Wasser. In luftleerem Raume über Schwefelsäure von diesem Wasser befreit, zieht die Farbe des Salzes ins Rothe. Kleesaures Bleioxyd ist ein unauflösliches Pulver, welches von freier Kleesäure zum Theil aufgelöst wird, und welches man zur Krystallisation in kleine nadelförmige Krystalle bringen kann. Es enthält kein Wasser. In verschlossenen Gefäſsen destillirt, hinterläſst es Blei-Suboxyd, in offenen Gefäſsen aber, verbrennt es mit Hinterlassung eines schönen citro-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0113-1 DFG

nengelben Oxyds. Weinsteinsaures Bleioxyd ist ein in Wasser unauflösliches, krystallinisches Pulver. Es enthält kein Wasser. Geglüht wird es zersetzt, giebt Kohlensäure, Wasser, Weinsteinöl, und in der Retorte bleibt Kohlenblei zurück. Citronensaures Bleioxyd gleicht dem weinsteinsauren. Es löst sich in kaustischem Ammoniak auf. Die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen eine gelbliche, gummiähnliche Masse, woraus das Ammoniak in luftleerem Raume über Schwefelsäure nicht verfliegt. Korksaures, schleimsaures und honigsteinsaures Bleioxyd, sind alle weifse unauflösliche Verbindungen. Schleimsaures Bleioxyd giebt, mit Ammoniak behandelt, ein basisches Salz, welches schleimig ist und von der Kohlensäure der Luft leicht zerlegt wird. Mit brenzlicher Schleimsäure giebt das Bleioxyd ein in Wasser auflösliches Salz, welches sich, nach Houtou-Labillardière, beim Abdampfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Form brauner, ölähnlicher Tropfen abscheidet, welche beim Erkalten zähe wie Theer, und völlig abgekühlt hart, undurchsichtig und beinahe weifs werden. Apfelsaures Bleioxyd ist in kaltem Wasser beinahe unauflöslich, aber eine gewisse Menge löst sich in kochendem Wasser auf, woraus es beim Erkalten in glänzenden, weifsen Schuppen anschiefst. Man erhält es am besten aus dem Safte der Vogelbeeren, welcher mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wird, wonach der unaufgelöste Theil mit kaltem Wasser wohl gewaschen, und darauf mit Wasser gekocht wird; das Salz schiefst sodann, nachdem es erkaltet ist, an. Dieses Salz schmilzt so leicht, dafs es sich zusammenbackt, ehe das Wasser den Siedpunkt erreicht hat; wenn man es also umkrystallisiren will, so mufs es in feinem Pulver und in kleiner Menge auf einmal in kochendes Wasser hineingeworfen werden, bis die Auflösung gesättigt ist, sonst bleibt es am Boden zusammengebacken zurück. Es bläht sich beim Glühen sehr stark auf und scheint Wasser zu enthalten. Benzoësaures Bleioxyd ist im Wasser etwas auflöslich und schiefst in glänzenden, blätterigen, in der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0114-7 DFG

Luft unveränderlichen Krystallen an, die in Alkohol aufgelöst werden. Erhitzt giebt es 3,84 pC. Wasser und schmilzt. Bei einer höheren Temperatur verfliegt auch eine Menge Säure, und in der Destillation wird es gänzlich zerstört. Der Sauerstoff des Wassers ist halb so groſs als im Bleioxyd. Wird das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak behandelt, so erhält man ein in Wasser unauflösliches, basisches Salz, worin die Säure 3 Mal so viel Base als im neutralen sättigt. Es ist ein weiſses Pulver, welches kein Wasser enthält. Bernsteinsaures Bleioxyd schlägt sich als ein weiſses Pulver nieder. Es enthält kein Wasser. In einem Ueberschuſs von Säure wird es aufgelöst, und es läſst sich daraus in langen, schmalen Blättern zum Anschieſsen bringen. Bernsteinsäure schlägt das salpetersaure oder salzsaure nicht, aber wohl das essigsaure Bleioxyd nieder. Man erhält ein basisches Salz durch Behandlung mit Ammoniak. Es ist ein weiſses unauflösliches Pulver, welches kein Wasser enthält, und worin die Säure mit drei Mal so viel Base als im neutralen gesättigt ist. Ameisensaures Bleioxyd löst sich in 36 Th. kaltem und in weit weniger kochendem Wasser auf. Es krystallisirt beim Erkalten in langen, glänzenden, prismatischen Krystallen. Dieses Salz muſs mehreremal umkrystallisirt werden, um eine recht weiſse Farbe annehmen zu können. Es enthält kein Krystallwasser und zerknistert mit Heftigkeit, wenn es erhitzt wird. Galläpfelsaures Bleioxyd ist ein weiſses oder hellgelbes, unauflösliches Pulver. Es giebt einen voluminösen Niederschlag, aber es wird schwer und körnig, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Um es farbenlos zu erhalten, muſs es in luftleerem Raume über Schwefelsäure getrocknet werden. In feuchtem Zustande nimmt es, so wie die übrigen galläpfelsauren Salze, in der Luft eine braune Farbe an. Mit kaustischem Ammoniak erhält man ein basisches, in Wasser auflösliches Salz daraus, worin die Säure drei Mal so viel Base als im neutralen aufnimmt. Das Cyan-Blei oder das blausaure Bleioxyd ist weiſs und unauflöslich. Geglüht wird es zersetzt und giebt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0115-3 DFG

kohlensaures Ammoniak; es bleibt eine kohlige Masse in der Retorte zurück, die sich in der Luft entzündet, Ammoniakdämpfe ausstößt und reducirtes Blei zurückläßt. Diese Selbstentzündlichkeit gelingt nicht immer, aber die Masse geräth sehr leicht in Feuer. Ihre Natur verdient näher untersucht zu werden. Mit eisenhaltigem blausauren Kali geben Bleisalze einen weißen Niederschlag, wie es beim Eisen weiter angeführt werden wird.

Doppelsalze.

Wenige von diesen sind bekannt. Das Blei giebt mit Ammoniak Doppelsalze, von welchen nur das mit Salzsäure gebildete untersucht ist. Die Krystalle desselben gleichen denen des einfachen Bleisalzes. In Wasser aufgelöst, wird es, nach Thenard, nicht von Schwefelsäure, aber wohl von kohlensauren Alkalien, niedergeschlagen. Weinsteinsaures Kali und weinsteinsaures Bleioxyd, geben ein unauflösliches Salz, welches, nach Thenards Versuchen, weder von der Schwefelsäure, noch von kohlensauren Alkalien zerlegt wird.

Salpetersäure und Phosphorsäure geben ein Doppelsalz mit Blei, welches man erhält, wenn phosphorsaures Bleioxyd in Salpetersäure aufgelöst und bis zum Krystallisiren abgedampft wird. Von reinem Wasser, welches das salpetersaure Bleioxyd in sich aufnimmt und das phosphorsaure unaufgelöst zurückläßt, wird es zersetzt. Die Phosphorsäure nimmt darin 2 Th. der Base, und die Salpetersäure 1 Th. derselben auf. Salzsäure und phosphorichte Säure geben auch ein ähnliches Doppelsalz, welches man bekommt, wenn Bleisalze mit der von Alkali gesättigten Doppelsäure niedergeschlagen werden. Das kochende Wasser zersetzt dasselbe und nimmt das salzsaure Bleioxyd auf. Im Mineralreiche kommen verschiedene Doppelsalze mit zwei Säuren vor. So hat man Verbindungen von schwefelsaurem und kohlensaurem Bleioxyd gefunden, die in mehreren Verhältnissen verbunden und in verschiedenen Krystallformen angeschossen waren. Von Salzsäure und Kohlensäure kommt eine Verbindung vor. Das Bleioxyd

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0116-8 DFG

oxyd ist darin unter den Säuren gleich vertheilt. Man erhält es auch durch Kunst, wenn kohlensaures Bleioxyd mit einer Auflösung von salzsaurem Bleioxyd digerirt wird; das salzsaure Salz wird ausgefällt und die Masse mit einer neuen Auflösung so lange digerirt, bis sie aus der Flüssigkeit kein Salz mehr aufnimmt. In der Wärme schmilzt es eben so leicht wie das salzsaure Bleioxyd und wird gelb. Bei einer höheren Temperatur kommt es ins Kochen und die Kohlensäure entweicht.

Man findet im Mineralreich auch ein basisches Doppelsalz von chromsaurem Bleioxyd mit chromsaurem Kupferoxyd. Das Mineral hat den Namen *Vauqueline* erhalten. Es ist grün von Farbe und öfters krystallinisch. Die Säure nimmt darin $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base als in seinem neutralen Salze auf.

Die Anwendung des Blei's in metallischer Form zum Dachdecken, Wasserbehältern, Wasserleitungen u. s. w., ist allgemein bekannt. Essigsaures Bleioxyd wird von den Färbern zur Bereitung von essigsaurer Thonerde und von essigsaurem Eisenoxyd, welche allgemeine Beitzmittel ausmachen, angewandt. In der Arzeneikunst werden die Salze des Blei's sowohl äufserlich als innerlich angewandt. Als inneres Arzeneimittel eingenommen, wirken die Bleisalze als adstringirende Mittel. Man wendet gewöhnlich nur den Bleizucker an, und giebt ihn bei Blutflüssen und bei hectischen Zufällen. Nach einem längeren Gebrauch bringt derselbe im Körper einen scorbutischen Zustand hervor. In gröfserer Dosis eingenommen, verursacht er eine Art von Verstopfung, von Lähmung in den Gedärmen und das entsetzlichste Reifsen, welches unter dem Namen Bleikolik bekannt ist. Derselben Krankheit sind auch die Arbeiter in Bleiweifsfabriken ausgesetzt, und sie ist diesen um so gefährlicher, weil sie langsamer kommt, und deshalb gröfsere Schmerzen verursacht, die den Hülfsmitteln der Arzeneikunst hartnäckiger widerstehen. Oft werden dabei Arm und Beine lahm, und dem Unglücklichen kann nicht geholfen werden. Man rühmt gegen die Verstopfung Alaun, in so grofser Dosis,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0117-4 DFG

dafs er laxirend wirkt, und gegen die Hauptkrankheit den Gebrauch von Quecksilber, bis sich ein gelinder Speichelflufs einstellt. Auswendig werden Bleimittel als stärkend und adstringirend angewandt. Die schwedische Pharmacopoe nimmt von Blei, aufser den Oxyden, folgende Präparate auf: Bleiessig, *Acetum Saturninum (solutio subacetatis plumbici)*, ein unreines, basisches essigsaures Bleisalz; Bleiwasser, *Aqua Saturnina (aqua subacetatis plumbici)*, ein mit Wasser und ein Wenig Weingeist verdünnter Bleiessig; Bleizucker, *Sal Saturni (acetas plumbicum)*, neutrales essigsaures Bleioxyd; kohlensaures Bleioxyd *(carbonas plumbicum)*, und mehrere Verbindungen des Bleioxyds mit Oelen, die wir Pflaster nennen. Hiezu kam vormals auch *Calx plumbi*, welches die graue Pulvermasse ist, die man erhält, wenn Blei in offener Luft geschmolzen wird, und die aus gelbem, mit metallischem Blei mechanisch gemischtem Bleioxyd besteht.

11. Cadmium.

Dieses Metall wurde im Anfange des Jahres 1818 entdeckt. Man hatte von der chemischen Fabrik zu Schönebeck im Jahr 1817 mehrere deutsche Officinen mit einem unreinen Zinkoxyd versehen, welches bei den Prozessen zur Reduction des Zinks in Schlesien gewonnen, und von mechanisch anhängenden Unreinigkeiten durch Schlämmen befreit war. Dieses Zinkoxyd wurde an mehreren Stellen von den Aerzten verworfen, und es fand sich, dafs es, nach Auflösung in einer Säure, mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab, woraus man auf die Gegenwart von Arsenik schlofs. Diese Beobachtungen wurden an mehreren Stellen gemacht, wodurch mehrere Personen an verschiedenen Orten zu derselben Zeit zur Untersuchung dieses Oxyds veranlafst wurden und dieses Metall entdeckten. Die erste gedruckte Nachricht davon wurde, im Aprilheft 1818 von Hufelands Journal für Aerzte, von Roloff gegeben. Kurz darauf

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0118-0 DFG

erklärte Hermann, Besitzer der Fabrik zu Schönebeck, daſs er in diesem Zinkoxyd ein neues Metall gefunden habe, worauf Stromeyer, dem wir hauptsächlich das, was wir von diesem Metall wissen, zu danken haben, bemerkte, daſs auch er, schon zu Ende des Jahres 1817, im unreinen Zinkoxyd und in mehreren Zinkerzen diesen metallischen Körper gefunden hatte, dem er den Namen Cadmium, von *Cadmia fossilis*, Galmey, dem gewöhnlichen Erz des Zinks, gegeben hatte.

Cadmium kommt in verschiedenen Zinkerzen, besonders in Schlesien, vor, von welchen es immer nur einen sehr geringen Bestandtheil ausmacht; aber seine Anwesenheit wird dadurch vor dem Löthrohr leicht entdeckt, daſs die Mineralien, welche Cadmium enthalten, bei der ersten Einwirkung der Reductionsflamme die Kohle rund herum mit einem röthlichgelben Ring von Cadmiumoxyd beschlagen. Man hat sich bisher meistens des unreinen schlesischen Zinkoxyds zur Bereitung des Cadmiums bedient, dessen Gehalt, nach Hermanns Analyse, zwischen $1\frac{1}{2}$ und 11 pC. beträgt. Um Cadmium zu erhalten, löst man den hiezu bestimmten Mineralstoff in Schwefelsäure auf, verdünnt die Auflösung, die einen Ueberschuſs von Säure enthalten muſs, und leitet dadurch Schwefelwasserstoffgas, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist Schwefelcadmium. Man löst dies in concentrirter Salzsäure auf, dampft den Ueberschuſs von Säure ab, wonach man das Salz in Wasser auflöst und mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt. Dieses muſs in Ueberschuſs zugesetzt werden, um das Kupfer oder Zink aufzulösen, die von Schwefelwasserstoffgas hätten gefällt werden können. Das erhaltene kohlensaure Cadmiumoxyd wird geglüht, mit Kohle von Kienruſs gemengt, und damit in einer Retorte von Glas oder Porzellan bei gelindem Rothglühen erhitzt, wobei das Oxyd reducirt wird und das Metall überdestillirt.

Cadmium hat die Farbe des Zinns, ist glänzend und nimmt eine schöne Politur an. Es hat einen faserigen Bruch, krystallisirt leicht in regelmäſsigen Octaëdern und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0119-9 DFG

nimmt an der erstarrten Oberfläche farnkrautähnliche Krystallzeichnungen an. Es ist weich, läſst sich leicht biegen, kann mit Leichtigkeit gefeilt und zerschnitten werden, und färbt wie Blei ab. Es ist härter als Zinn und hat mehr Zusammenhang, d. h. es trägt ein gröſseres Gewicht als dieses, ohne zu brechen. Es ist sehr geschmeidig, kann zu Drath gezogen und mit Leichtigkeit zu den dünnsten Blättern ausgehämmert werden, ohne an den Kanten zu reiſsen, aber durch lange fortgesetztes Hämmern erhält es doch kleine Risse. Sein eigenth. Gewicht ist bei + 16,5°, 8,604 in geschmolzenem, und 8,6944 in gehämmertem Zustande.

Es ist sehr leichtflüssig und flieſst viel früher als es glüht. Bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers wenig zu übersteigen scheint, geräth es ins Kochen und destillirt in Tropfen über. Die Dämpfe des Metalls haben keinen eigenthümlichen Geruch.

In der Luft bleibt es wie Zinn unverändert und erhält erst nach längerer Zeit einen graulichen, halb metallischen Ueberzug. Wird es in der freien Luft erhitzt, so entzündet es sich leicht und brennt mit einem braungelben Rauch, während es auf umliegenden Körpern einen gelben Beschlag absetzt. Dieser Rauch hat keinen eigenthümlichen Geruch.

Es gehört zu den Metallen, die mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Säuren aufgelöst werden; jedoch nur von stärkeren Säuren und mit Beihülfe der Wärme. Von Salpetersäure wird es mit Leichtigkeit und ohne Zutritt von Wärme aufgelöst. Die Auflösungen sind farbenlos.

Man kennt vom Cadmium nicht mehr als ein Oxyd. Dieses wird durch Verbrennen von Cadmium und dann erhalten, wenn eine Auflösung davon mit einem kohlensauren Alkali niedergeschlagen, und der erhaltene Niederschlag gewaschen und geglüht wird. Das Oxyd hat eine dunkele, röthlichgelbe Farbe, aber man erhält es auch, nach den verschiedenen Aggregationszuständen, von einer hellbraunen, dunkelbraunen oder sogar schwarzen Farbe.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0120-0 DFG

Dasselbe schmilzt weder, noch verfliegt es, selbst in sehr hoher Hitze; aber wenn es mit Kohlenpulver gemengt wird, so scheint es auch von einer mäſsigen Hitze verflüchtigt zu werden, weil es so leicht reducirt wird, und da das flüchtige Metall sich entzündet und in offenem Feuer wieder Oxyd bildet. Herapath hat das Cadmiumoxyd in purpurfarbigen, undurchsichtigen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten, indem er Cadmium in einem langhalsigen Glaskolben einem fortdauernden, gelinden Kochen aussetzte. Das Oxyd wird in Wasser nicht aufgelöst, aber es verbindet sich mit Wasser zum Hydrat, wenn seine Auflösung in einer Säure mit kaustischem Alkali behandelt wird. Das Hydrat ist weiſs, verliert sein Wasser, wenn es erhitzt wird, und nimmt Kohlensäure auf, wenn man es in offenen Gefäſsen verwahrt. Von feuerbeständigen kaustischen Alkalien wird es nicht aufgelöst, aber wohl vom kaustischen Ammoniak. Das wasserfreie Oxyd, mit kaustischem Ammoniak übergossen, färbt sich erst weiſs und wird dann aufgelöst. Dampft man das Ammoniak ab, so setzt sich das Oxyd als ein schleimiges Hydrat ab. Von kohlensaurem Ammoniak wird es nicht aufgelöst, wodurch es von anhängendem Zinkoxyd, welches sich darin auflöst, am leichtesten gereinigt wird. Das Cadmiumoxyd besteht aus 87,45 Th. Metall und 12,55 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Cadmium nehmen 14,352 Th. Sauerstoff auf.

Mit Schwefel verbindet sich Cadmium sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege. Von Schwefelwasserstoffgas wird es mit einer schönen gelben oder feuerrothen Farbe niedergeschlagen. Der Niederschlag gleicht etwas dem Auripigment, von welchem es sich jedoch durch die Pulverform und durch die Leichtigkeit, womit er in der Flüssigkeit niedersinkt, unterscheidet. Auf dem trockenen Wege bekommt man diese Verbindung weniger leicht durch Zusammenschmelzen von metallischem Cadmium mit Schwefel, als wenn Cadmiumoxyd mit Schwefel gemengt und erhitzt wird. Schwefelcadmium ist feuerbeständig. Erst bei anfangendem Weiſs-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0121-6 DFG

glühen fängt es an zu schmelzen, und krystallisirt während der Abkühlung in glimmerähnlichen, halbdurchsichtigen Blättern, von einer schönen citronengelben Farbe. So lange es noch heifs ist, hat es ein dunkel carmoisinrothes Ansehen, welches aber in der Abkühlung ins Gelbe übergeht. Es wird, auch in der Kälte, von concentrirter Salzsäure aufgelöst und entwickelt Schwefelwasserstoffgas, ohne dafs sich Schwefel absetzt; aber von verdünnter Salzsäure wird es auch mit Hülfe der Wärme schwer aufgelöst. Zu feinem Pulver gerieben, giebt es eine ausgezeichnet schöne, feuerrothe Farbe, die als Malerfarbe, sowohl in Oel als in Wasser, von vielem Werthe werden kann. Mit blauen Farben giebt es recht schöne Nüancen von Grün. Schwefelcadmium besteht aus 78,02 Th. Metall und 21,98 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 28,172 Th. Schwefel auf. Es ist also mit dem Oxyd proportional. Mit Phosphor verbindet sich Cadmium leicht. Phosphorcadmium ist grau, hat einen schwachen metallischen Glanz und ist sehr strengflüssig. In offenem Feuer erhitzt, brennt es mit lebhafter Phosphorflamme, und verwandelt sich in phosphorsaures Cadmiumoxyd. In Salzsäure wird es mit Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas aufgelöst.

Mit anderen Metallen verbindet sich Cadmium leicht und giebt spröde Legirungen, aus welchen Cadmium bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt wird. Wenige von diesen sind untersucht worden. Cadmium giebt mit Platin eine schwerflüssige, silberweifse und spröde Verbindung. 100 Th. Platina behalten bei dem Glühen 117,3 Th. Cadmium; in dieser Verbindung nehmen also die beiden Metalle gleich viel Sauerstoff auf, um in Oxyde verwandelt zu werden. Mit Kupfer giebt Cadmium eine weifse, etwas ins gelbe fallende, sehr spröde Verbindung. Schon ein Paar Procent Cadmium machen das Kupfer spröde. 100 Th. Kupfer behalten bei dem Glühen 82,2 Th. Cadmium. Dieses kommt dem Verhältnifs nahe, dafs die Metalle eine gleiche Menge Sauerstoff aufnehmen, wenn das Kupfer in Oxydul und das Cadmium in Oxyd verän-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0122-1 DFG

dert wird. Erhitzt man die Legirung bis zur Schmelzhitze des Kupfers, so destillirt das Cadmium gänzlich ab. Mit Quecksilber giebt es mit Leichtigkeit ein Amalgama von einer schönen, silberweifsen Farbe, welches in Octaëdern krystallisirt. Die Krystalle sinken im Quecksilber und haben also ein gröfseres eigenth. Gewicht als dieses. Schon bei + 75° werden sie flüssig. Das mit Cadmium gesättigte Amalgama besteht aus 21,74 Th. Cadmium und 78,26 Th. Quecksilber; beide Metalle nehmen also darin gleiche Quantitäten Sauerstoff auf, wenn das Quecksilber in Oxydul und das Cadmium in Oxyd verändert wird.

Cadmiumsalze.

Diese sind gewöhnlich weifs und farbenlos. Die meisten lösen sich in Wasser auf; die Auflösung ist farbenlos und hat einen widerlichen, metallischen Geschmack. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien und von Blutlauge werden sie mit weifser Farbe, von Schwefelwasserstoff und Hydrothionalkali mit feuerrother Farbe niedergeschlagen; aber von Galläpfeltinktur werden sie nicht gefällt. Metallisches Zink schlägt das Cadmium in dendritisch zusammengefügten Blättern daraus nieder. Von Eisen wird es indessen nicht gefällt.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd schiefst in grofsen, durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen an, die dem Zinkvitriol sehr ähnlich sind. In Wasser wird es leicht aufgelöst und efflorescirt stark in der Luft. Es verliert in der Wärme sein Krystallwasser, ohne darin zu schmelzen. Man kann es gelinde glühen, ohne dafs es zersetzt wird; aber in stärkerer Hitze verliert es einen Theil seiner Säure und bildet ein basisches Salz, welches sich in Wasser nur langsam auflöst und in Schuppen daraus anschiefst. Das neutrale Salz enthält $25\frac{1}{2}$ pC. Wasser, dessen Gehalt an Sauerstoff 4 Mal so grofs als der der Base ist. Salpetersaures Cadmiumoxyd schiefst in strahlig zusammengefügten Nadeln an und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Die Krystalle enthalten 22 pC. Wasser, welches auch 4 Mal so viel Sauerstoff als die Base ent-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0123-7 DFG

hält. Salzsaures Cadmiumoxyd schiefst in kleinen, durchsichtigen, vierseitigen, rechtwinkligen Prismen an, wird leicht in Wasser aufgelöst und verwittert in warmer und trockner Luft. Das verwitterte Salz schmilzt, ehe es noch glüht, und gesteht bei der Abkühlung zur durchsichtigen, blätterich krystallinischen Masse von einem etwas metallischen Perlenmutterglanz. An der Luft nimmt es sein Wasser zurück und zerfällt zum weifsen Pulver. In strengerer Hitze sublimirt sich dieses Salz in glänzenden, durchsichtigen Schuppen, welche ebenfalls zerfallen, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Jodsaures Cadmiumoxyd wird erhalten, wenn man Cadmium mit Jod-Superoxyd behandelt, sowohl auf dem trocknen als auf dem nassen Wege. Das Salz löst sich leicht sowohl in Wasser als in Alkohol auf. Es bildet grofse, farbenlose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln, die an der Luft nicht verändert werden und einen starken Perlenmutterglanz haben. Sie schmelzen leicht, aber sie nehmen während des Abdampfens ihre vorige Krystallform an. Bei einer höheren Temperatur wird das Salz in Jod-Superoxyd und metallisches Cadmium zersetzt. Phosphorsaures Cadmiumoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver; es schmilzt bei anfangendem Glühen zum durchsichtigen, glasigen Körper. Boraxsaures Cadmiumoxyd ist ein in Wasser schwerauflösliches, weifses Pulver. Kohlensaures Cadmiumoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver, enthält kein Wasser, und giebt seine Kohlensäure in der Glühhitze leicht ab. Der Sauerstoff der Kohlensäure ist darin zwei Mal so grofs als der der Basis. Essigsaures Cadmiumoxyd schiefst in feinen, mehrentheils sternförmig zusammengefügten Nadeln an, die sich an der Luft nicht verändern und in Wasser leicht aufgelöst werden. Weinsteinsaures Cadmiumoxyd ist in Wasser schwerauflöslich und schiefst in kleinen Nadeln an, die sich wie Wolle anfühlen lassen. Kleesaures Cadmiumoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Citronensaures Cadmiumoxyd ist höchst unbedeutend in Wasser auflöslich und bildet ein weifses krystallinisches Pulver.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0124-3 DFG

Cadmium ist erst vor kurzem entdeckt worden, so daſs man davon noch keine bedeutende Anwendung hat machen können. Wenn es in einiger Menge erhalten wird, kann es durch seine Geschmeidigkeit im gemeinen Leben brauchbar werden. Man vermuthet, daſs Schwefelcadmium als Malerfarbe die erste technische Anwendung dieses Metalls sein wird. In der Arzeneikunst hat man sich des schwefelsauren Cadmiumoxyds als Augenwasser zu bedienen angefangen, wo es jedoch noch nicht entschieden ist, ob es den Zinksalzen vorzuziehen sei, welche auch wohl bisher oft, wenn Cadmiumauflösungen verschrieben wurden, in ihrer Stelle gegeben wurden.

12. Zink. *(Zincum.)*

Zink ist schon in früherer Zeit bekannt gewesen, besonders sein Erz, der Galmey, aus welchem man seit geraumer Zeit mit Kupfer Messing bereitet hat. Die Griechen nannten dieses Erz *Cadmia*, zum Andenken des Cadmus, welcher ihnen den Gebrauch desselben zuerst lehrte. Der Name Zink wurde im Anfange des 16ten Jahrhunderts von Paracelsus eingeführt. Dasselbe scheint zuerst als ein eigenes Metall bekannt geworden zu sein, als es aus China hergeführt wurde, weil seine Darstellung aus europäischen Erzen erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts erfunden ward. Dieses Metall ist im Handel Spiauter genannt worden. Schon 1742 wurden in Schweden von v. Svab Versuche gemacht, aus gerösteter Blende durch Destillation mit Kohlenpulver Zink zu erhalten; aber die Ausbeute von metallischem Zink lohnte nicht die Kosten bei dieser Unternehmung. Das Zink ist noch nicht in gediegenem Zustande gefunden worden; es kommt theils mit Schwefel verbunden, unter dem Namen Blende, theils mit Kieselerde oder mit Kohlensäure, unter dem Namen Galmey, und theils als schwefelsaures Zinkoxyd vor.

Um das Zink in metallischer Form zu erhalten, muſs man sich ganz anderer Reductionsapparate, als der bisher

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0125-8 DFG

erwähnten, bedienen, weil es bei starker Glühhitze flüchtig ist. Man legt gerösteten Galmey, mit Kohlenpulver gemengt, in grofse conische Tiegel, die im Boden eine eiserne Röhre haben, welche durch eine im Roste des Ofens angebrachte Oeffnung geht, und sich über einen Recipienten öffnet, worin man Wasser hineingegossen hat. Die obere Oeffnung des Tiegels wird mit Thon verschlossen, und man giebt eine zur Reduction des Zinks hinreichende Hitze, wobei die Dämpfe dieses Metalls durch die Röhre heruntergetrieben, condensirt und abgekühlt werden. Man hütet sich, dafs die Hitze nicht so stark wird, dafs das Erz schmilzt, weil dann auch dieses durch die Röhre herunterfliefsen würde. Das Metall wird umgeschmolzen und in Formen gegossen. Das auf diese Art gewonnene Zink ist jedoch nicht rein, es enthält öfters Eisen, Blei, Arsenik, Kupfer und Kohle, und mufs, um davon befreit werden zu können, noch einmal umdestillirt werden. Dieses geschieht in einem Tiegel, in dessen Boden man eine Röhre von Tiegelmasse feuerfest eingekittet hat, welche etwas über die halbe Höhe im Tiegel hinaufsteigt und die durch den Rost hinuntergeht, wo sie über einem mit Wasser gefüllten Gefäfse offen steht. Das Zink wird in den Tiegel so eingelegt, dafs es nach dem Schmelzen bis zur halben Röhre hinauf reicht, und der Tiegel wird oben luftdicht verkittet. Man erhitzt den Tiegel bis er eine mäfsige Rothglühhitze erlangt, wobei das Metall ins Kochen geräth, und die Dämpfe desselben, nach unten hin, durch die Röhre getrieben werden, die durch diese Anstalt immer so heifs erhalten wird, dafs kein Zinkmetall darin erstarren und sie verstopfen kann, welches in einer, auf gewöhnliche Art geformten Retorte geschehen würde. Es geschieht bisweilen, dafs man das Zink noch einmal umdestilliren mufs, um es völlig rein zu erhalten. Wenn die Destillation in einer Retorte geschieht, mufs man stets mit einem kleinen, gekrümmten Eisen das erstarrte Zink abkratzen, weil sonst der Hals leicht verstopft wird.

Das Zinkmetall hat eine glänzende weifse Farbe. Es

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0126-4 DFG

schieſst unter langsamer Abkühlung in Gruppen von 4seitigen oder flachen 6seitigen Prismen an. Es läſst sich kaum biegen, sondern zerspringt mit einem krystallisirten Bruche. Reines Zink läſst sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft zu dünnen Blechen ausschmieden, ohne in den Kanten zu bersten, wobei es bis $\frac{1}{25}$ an Dichtigkeit zunimmt. Das im Handel gewöhnlich vorkommende Zink ist nicht so geschmeidig und bricht leicht bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft; aber bei der Hitze von kochendem Wasser, und einige Grade darüber, läſst es sich schmieden, zu dünnen Scheiben walzen, kann auch zu sehr feinem Drathe gezogen werden u. s. w., und man hat durch diese Dehnbarkeit in der erhöhten Temperatur das Zink zu recht wichtigen ökonomischen Bedürfnissen anwenden können. Bei + 205° wird es wieder spröde, und es kann in einem bis zu diesem Grade erhitzten eisernen Mörser zu Pulver gestoſsen werden. Bei + 360° schmilzt es, und in der Rothglühhitze geräth es ins Kochen und destillirt in verschlossenen Gefäſsen über, aber in der Luft entzündet es sich und brennt mit einer blendendweiſsen Flamme und einem dicken, weiſsen Rauch. Das eigenthümliche Gewicht des geschmolzenen Zinks ist 6,862, und das des geschmiedeten soll bis auf 7,215 steigen. Das Zink hat eine eigene Weichheit, indem es in den Feilen und an der Schneide der Meiſsel, womit es gearbeitet wird, sitzen bleibt, welches bei dem weit weicheren Blei nicht statt findet. Kupfer hat auch diese Eigenschaft, aber in weit geringerem Grade; und Messing, welches aus Zink und Kupfer besteht, hat sie nicht. Die Ursache der gröſseren Sprödigkeit des gewöhnlichen Zinks gegen das destillirte scheint darin zu liegen, daſs sich die fremden Gemengtheile zwischen den Krystallen des reinen Zinks befinden und ihren Zusammenhang vermindern; denn wenn man z. B. salzsaures Silberoxyd mit Zink und Wasser zerlegt, so wird nur das reine Zink aufgelöst, und in diesem Verhältniſs fallen kleine schwarze Krystalle ab, die Legirungen von Zink mit fremden Metallen sind. Das Zink hat bei einer höheren Temperatur

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0127-0 DFG

eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff, welche diejenigen der meisten andern Metalle, die auch durch dasselbe reducirt werden, überwiegt. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft zersetzt es nicht das Wasser, wenn die Luft ausgeschlossen ist; aber wenn Zinkfeilspähne mit Wasser durchfeuchtet und sich selbst überlassen werden, so nimmt die Masse nach einiger Zeit eine dunkele Farbe an, schwillt auf, entwickelt Wasserstoffgas mit sichtbarem Aufbrausen und wird endlich in ein hellgraues Oxyd verändert. Das Zink zersetzt in der Glühhitze Wasserdämpfe, wird mit Entwickelung von Wasserstoffgas fast in allen Säuren aufgelöst, und schlägt fast alle geschmeidigen Metalle, Eisen und Nickel ausgenommen, aus ihren Auflösungen metallisch nieder. Von den ungeschmeidigen Metallen wird Antimon, Tellur, Arsenik und Wismuth durch Zink reducirt und niedergeschlagen. Mehrere von den Metallen, die vom Zink nicht reducirt werden, werden im oxydirten Zustande gefällt, während das Zink auf Kosten des Wassers und der Luft oxydirt wird, und das Zinkoxyd, als die stärkere Base, das vorher aufgelöste Oxyd niederschlägt.

Das Zink hat drei bekannte Oxydationsstufen. *a)* Das Suboxyd wird an der Oberfläche des metallischen Zinks gebildet, welches lange der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, oder wenn Zink in einer höheren Temperatur lange gehalten wird, die jedoch diejenige, wobei das Metall schmilzt, nicht übersteigen darf, oder auch wenn Zink von Wasser lange bedeckt liegt. Dasselbe ist schwarzgrau, so lange es nafs ist, aber bei dem Trocknen wird es hellgrau. Es bildet gewöhnlich eine dünne Rinde, die nicht stärker, nicht weiter von der Luft verändert wird, hart ist und stärker, als das Metall selbst, sowohl der mechanischen als chemischen Einwirkung anderer Körper widersteht. Ein auf der Oberfläche hinreichend suboxydirtes Stück Zink löst sich äufserst langsam in Säuren und erst in der Siedhitze auf. Es ist dieses Zink-Suboxyd dasselbe, welches bei dem Gebrauch der elektrischen Säule so viele Schwierigkeiten bei dem Scheu-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0128-5 DFG

ern der angewandten Platten verursacht. Man erhält es auch, nach Dulong, wenn kleesaures Zink in Destillationsgefäſsen erhitzt wird, wobei sich ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Kohlenoxydgas entwickelt, und das Suboxyd in der Retorte zurückbleibt. Man hat behauptet, daſs dieses Oxyd nicht existirt, und dieses dadurch beweisen wollen, daſs es sich in den meisten Fällen, bei der Einwirkung der Säuren, in Zinkoxyd, welches sich sogleich auflöst und in metallisches Zink, welches mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgenommen wird, theilt. Aber dieses Verhalten, sich durch Einwirkung der Säuren in Oxyd und Metall zu scheiden, ist eine Eigenthümlichkeit der Suboxyde.

b) Das Oxyd erhält man theils durch die Auflösung des Zinks in mit Wasser gemischten Säuren, wobei das Wasser zersetzt und Wasserstoffgas entwickelt wird, und worauf das Zinkoxyd mit Alkali gefällt werden kann, theils durch Verbrennen des Zinks in offenen Gefäſsen. Diese letzte Operation wird am leichtesten auf die Art verrichtet, daſs man einen gröſseren Tiegel etwas geneigt stellt, und ihn bis zum Weiſsglühen erhitzt; man wirft darauf nach und nach kleinere Stücke Zink hinein, die sich entzünden und zu Zinkoxyd verbrennen. Ein Theil des Zinkoxyds geht in Dampfgestalt fort, aber eine bedeutende Menge bleibt als eine weiſsgelbe Wolle zurück, die man dann und wann vom Metall absondert, um dem Sauerstoff freieren Zugang zu verschaffen. Wenn eine bestimmte Menge Oxyd sich gesammelt hat, wird es mit einer eisernen Kelle vom Metall abgenommen, bevor neues Zink eingelegt wird. Trägt man es sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine halbe Stunde, oder etwas länger, mit einem bläulichen Schein. Das erhaltene Zinkoxd enthält bisweilen mehrere Theile des Metalls unverändert, von welchen es durch Schlämmen in Wasser befreit werden muſs. Reines Zinkoxyd ist weiſs und wird bei dem Erhitzen gelb, verliert aber während des Abkühlens diese Farbe wieder. Enthielt das Zink Eisen, so behält das Zinkoxyd seine gelb-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0129-4 DFG

liche Farbe. Dieses Oxyd wurde, seines wolleähnlichen Ansehens wegen, früher *Lana philosophica* genannt; es erhielt auch den Namen *Nihilum album*. In den Officinen kommen noch andere weniger reine Zinkoxyde vor, welche, durch die Verbrennung des Zinks, in den Messingfabriken gebildet werden, und die sich an den Seiten des Ofens setzen, wo sie zu harten Stücken zusammensintern. Die weifseren Stücke werden *Pompholix* und die graueren *Tutia* genannt. Man kann das Zinkoxyd, durch Fällen mit Alkali, aus solchem schwefelsauren Zinkoxyd, welches im Handel vorkömmt, nicht bereiten; denn der erhaltene Niederschlag ist ein kohlensaures Salz, welches gewöhnlich so viel Eisen enthält, dafs es eine dunkelgrüne Farbe annimmt, wenn es in verschlossenen Gefäfsen geglüht wird. Das Zinkoxyd wird in kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine weifse, glänzende Salzmasse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; das Oxyd wird übrigens sowohl von kaustischem als von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, und während des Abdampfens aus dieser Auflösung niedergeschlagen. Metallisches Zink wird nur langsam und mit geringer Gasentwickelung aufgelöst, wenn es mit kaustischen Alkalien, besonders mit kaustischem Ammoniak, digerirt wird. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem kaustischen Ammoniak wird durch Zugiefsen von Wasser zum Theil niedergeschlagen. Von den wässerigen Auflösungen der alkalischen Erden, welche das Zinkoxyd mit dem Ammoniak theilen, wird es ebenfalls gefällt. Zinkoxyd hat zur Thonerde eine grofse Verwandtschaft, so dafs, wenn eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak und eine gesättigte Auflösung von Thonerde in kaustischem Kali gemischt werden, sich eine Verbindung der Erde mit dem Zinkoxyd niederschlägt, die aber durch einen Ueberschufs von einem oder dem anderen Alkali wieder aufgelöst wird. Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieser beiden Erden in regelmäfsigen Octaëdern krystallisirt vor. Sie hat nach Gahn, der sie entdeckte, den Namen Gahnit erhalten. Von einer höhe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0130-6 DFG

ren Temperatur wird sie nicht verändert, und ist härter als der gröſsere Theil anderer Mineralien. Die Thonerde enthält darin 6 Mal so viel Sauerstoff als das Zinkoxyd. Wird eine Auflösung von salzsaurem Zinkoxyd mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein weiſses, voluminöses Präcipitat, welches Zinkoxydhydrat ist, und welches bei der Destillation sein Wasser abgiebt. 100 Th. Zink nehmen im Oxyd 24,4 Th. Sauerstoff auf, und dieses besteht also auf 100 Th. aus 19,87 Th. Sauerstoff und 80,13 Th. Metall.

c) Das Superoxyd wird, nach Thenard, der es entdeckt hat, dann erhalten, wenn das Hydrat des Zinkoxyds, welches, wenn der Versuch gelingen soll, nothwendig in einem gelatinösen Zustande sich befinden muſs, mit einer Auflösung von Wasserstoff-Superoxyd in Wasser, die 7 bis 8 Mal ihres Volumens Sauerstoff enthält, übergossen und umgeschüttelt wird. Die Auflösung muſs im Ueberschusse zugesetzt sein. Uebrigens sind hier dieselben Vorsichtsmaſsregeln zu beobachten, welche ich beim Superoxyd des Kupfers angeführt habe. Das Zink-Superoxyd ist weiſs, aber neigt sich bei dem geringsten Eisengehalt ins Gelbe, ist in Wasser unauflöslich, ohne Geschmack oder Geruch, zersetzt sich von selbst, wenn es in nassem Zustande aufbewahrt, oder wenn es erwärmt wird. Die Säuren zersetzen es, lösen das Zink auf und bilden wieder Wasserstoff-Superoxyd. Seine quantitative Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt.

Man hat lange darüber gestritten, ob Schwefelzink existirt oder nicht, und mehrere Chemiker haben es gänzlich geläugnet. Die Ursache davon scheint theils darin zu liegen, daſs die Verbindung auf dem trockenen Wege erst bei einer so hohen Temperatur geschieht, daſs man den Schwefel vom Zink abdestilliren kann, ohne daſs sie einander angreifen, und theils darin, daſs die gewöhnlichen Karaktere der Schwefelmetalle dem Schwefelzink gänzlich fehlen. Es hat sich jedoch bei späteren Versuchen gezeigt, daſs sich beide Theile verbinden können, aber daſs eine so heftige Entwickelung von Wärme dabei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0131-1 DFG

entsteht, daſs die Masse explodirt. Ich habe ein Gemenge von Zinkspähnen und Zinnober, in einer gläsernen Retorte einer heftigen Hitze schnell ausgesetzt, wie einen brennbaren Körper mit Salpeter verpuffen sehen, wobei das Quecksilber wieder hergestellt wurde und überdestillirte. Bei einer niedrigern Temperatur wird der gröſsere Theil des Zinnobers unverändert sublimirt. Das Schwefelzink ist ein strohgelbes, leichtes, voluminöses Pulver, welches sich in concentrirter Salzsäure äuſserst langsam auflöst und Schwefelwasserstoffgas dabei entwickelt. Diese Verbindung kommt auch, unter dem Namen Blende, als ein Mineral vor, und ist, nach den darin enthaltenen verschiedenen fremden Stoffen, schwefelgelb, braun oder schwarz. In verschlossenen Gefäſsen schmilzt es bei einer sehr hohen Temperatur. Man findet die Blende gewöhnlich krystallisirt. Man erhält Schwefelzink auch durch Destillation von dem mit Schwefel gemengten Zinkoxyd. Die Schwierigkeit, das Zink mit Schwefel zu verbinden, veranlaſste zu einer vormals angewandten und vielleicht nicht ganz unvortheilhaften Methode, Zink ohne Destillation im Groſsen zu reinigen. Dieses wurde so gemacht, daſs man in einem Tiegel das Zink schmolz, und mit einem hölzernen Spaten ein Gemenge von Schwefel mit Fett darin einmengte, wodurch man Blei, Arsenik und Kupfer mit Schwefel verbinden wollte, ohne das Zink dabei anzugreifen. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelzink, wenn eine gesättigte Auflösung von Zink in einer Säure einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich ein Theil des Zinks niederschlägt, bis seine Auflösung in einem gewissen Grade sauer geworden ist. Der Zinkgehalt wird nur dann völlig niedergeschlagen, wenn die Auflösung mit Hydrothionalkali gemischt wird. Man bekommt einen weiſsen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuſs von Hydrothionalkali und in kaustischem Kali unauflöslich ist, und welcher in concentrirter Salzsäure mit Schwierigkeit aufgelöst wird. In luftfreien Gefäſsen erhitzt, backt derselbe zusammen, giebt ein Wenig Wasser und wird blaſsgelb. Es ist schwer zu entscheiden, ob dieses Wasser che-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0132-7 DFG

chemisch gebunden oder nur hygroscopisch darin enthalten war. Schwefelzink besteht aus 66,72 Th. Zink und 33,28 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 49,9 Th. Schwefel auf.

Phosphorzink wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es gleicht dem Blei an Farbe und Glanz, ist etwas dehnbar und riecht nach Phosphor, wenn es gefeilt wird. Man hielt eine sublimirte, silberweifse, im Bruch glasige, metallisch glänzende Masse für gephosphortes Zinkoxyd, die erhalten wird, wenn ein Gemenge von 6 Th. Zinkoxyd, 6 Th. Phosphorsäure und 1 Th. Kohlenpulver in einer Retorte einer heftigen Hitze ausgesetzt wird. Da man es auch erhält, wenn 2 Th. Zink und 1 Th. Phosphor in einer beschlagenen gläsernen Retorte zusammen destillirt werden, so ist es wahrscheinlich, dafs dieses Sublimat mit Phosphor völlig gesättigtes metallisches Zink ist. Bei dem zuletzt angeführten Verfahren erhält man zugleich ein rothes Sublimat, welches nicht näher untersucht worden ist.

Zu welchem Grade das Zink mit Kohle verbunden werden kann, ist unbekannt, aber das im Handel vorkommende Zink ist beinahe immer damit verunreinigt. Kohlenstoffzink mit mehr Kohle wird erhalten, wenn Cyanzink in Destillationsgefäfsen erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches, auf glühende Kohlen geworfen, sich entzündet, mit Flamme brennt und Zinkoxyd zurückläfst. Man behauptet, dafs Zink in Wasserstoffgas würde aufgelöst werden können; aber es ist wahrscheinlich, dafs dasjenige, was man für Zink angesehen hat, Arsenik gewesen ist, womit selbst das destillirte Zink verunreinigt sein kann.

Das Zink läfst sich mit Kalium und Natrium leicht zusammenschmelzen; die Verbindung gleicht, dem Ansehen und dem Verhalten nach, den Verbindungen dieser Metalle mit Antimon und mit Wismuth. Selen verbindet sich mit Zink eben so schwer wie Schwefel. Werden Selenium und Zink in Destillationsgefäfsen zusammen erhitzt, so breitet das Selen über die Oberfläche

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0133-3 DFG

des Zinks sich aus, welches davon gleichsam amalgamirt wird; aber unter fortgesetzter Hitze destillirt das Selen ab, und läſst das Zink, mit einem citronengelben Ueberzuge bedeckt, zurück. Dieser Ueberzug ist Selenzink. Wird glühendes Zink von Selen in Dampfgestalt berührt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die inwendige Seite des Gefäſses überzieht sich mit einem citronengelben Pulver. Wird pulverförmiges Selenzink kalt mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das Zink auf, und das Selen bleibt, in Form eines rothen Pulvers, zurück, welches von erwärmter Säure ebenfalls aufgelöst wird. Dieselben Umstände, welche der leichten Verbindung des Zinks mit Schwefel im Wege stehen, erschweren auch die Verbindung desselben mit Arsenik. Diese ist grau und spröde. Mit Antimon giebt es eine ähnliche Verbindung. Von den Verbindungen des Zinks mit den edlen Metallen habe ich bei diesen schon gesprochen. Mit Quecksilber verbindet es sich leicht zu einem Amalgam. 1 Th. Zink mit 2 Th. Quecksilber krystallisirt, wenn es langsam abgekühlt wird. Ein Amalgam von 1 Th. Zink, 1 Th. Zinn und 2 bis 3 Th. Quecksilber, wird zum Bestreichen des Reibezeugs an Elektrisirmaschinen angewandt. Kupfer und Zink geben das Messing. Man bereitet diese Metallmischung jedoch nicht durch das unmittelbare Zusammenschmelzen beider Metalle, sondern Kupfer wird unter einem Gemenge von Kohlen und Galmey erhitzt, wobei das Zink reducirt, in Gas verändert, und von dem Kupfer absorbirt wird. Jetzt macht man indessen das meiste Messing auf die Art, daſs Zink und Kupfer unmittelbar zusammengeschmolzen werden, wobei jedoch mit Vorsicht verfahren werden muſs, weil die Metalle sich im Augenblick ihrer Verbindung erhitzen, und mit einer Explosion umhergeschleudert würden, wenn beide Metalle die Schmelzhitze des Kupfers erreichten. Instrumentenmacher behaupten, daſs das auf letztere Art bereitete Messing weniger dicht und für genauere Arbeit weniger passend sei. 2 bis 3 Th. Kupfer gegen 1 Th. Zink geben gewöhnliches Messing von einer hellgelben

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0134-8 DFG

Farbe. In gewöhnlicher Temperatur kömmt es dem Kupfer an Geschmeidigkeit nahe; aber in der Glühhitze ist es spröde, und es schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur als das Kupfer. Das eigenthümliche Gewicht der Metallmischung ist ungefähr $\frac{1}{10}$ gröſser, als es nach der Berechnung ausfallen sollte. Wird die Oberfläche von Messing mit kaustischem Ammoniak gewaschen, so wird sie weiſs, weil das Kupfer vom Alkali eher oxydirt und aufgelöst wird als das Zink, welches zurückbleibt; und wäscht man sie mit verdünnter Salzsäure, so löst sich in umgekehrter Ordnung das Zink vor dem Kupfer auf und das Messing wird roth. Gleiche Theile Zink und Kupfer, oder 1 Th. des ersteren und 4 Th. des letzteren, geben eine tiefere gelbe Metallmischung, die dem Gold ähnelt, und deswegen Similor genannt wird. Dieselbe ist geschmeidig, sogar in der Glühhitze, und wird es noch mehr durch Zusatz von ein Wenig Guſsstahl. Mehrere andere Mischungen von Zink und Kupfer kommen unter den Namen Tomback, Pinschbeck u. s. w. vor. Bei dieser Gelegenheit verdient eine in England gebräuchliche Methode, die Oberfläche des Kupfers in Messing zu verändern, und auf diese Weise eine Art von unächter Vergoldung hervorzubringen, bemerkt zu werden. Dieses geschieht auf die Art, daſs 1 Th. Zink und 12 Th. Quecksilber mit Salzsäure, rohem Weinstein und Wasser gekocht werden. In diese Flüssigkeit wird das Kupfer, dessen Oberfläche vorher mit Salpetersäure ist gereinigt worden, eingetaucht. Es läſst sich nicht so leicht erklären, durch welche Verwandtschaft das Kupfer hier in einer der gewöhnlichen entgegengesetzten Ordnung das Zink niederschlägt; dieselbe scheint jedoch die Folge eines elektrischen Prozesses zu sein, welcher durch die Anwesenheit des Quecksilbers in der Auflösung erregt wird. Eine Mischung von 16 Th. Kupfer, 1 Th. Zink und 7 Th. Platina, soll, nach Cooper, ein Messing geben, welches dem 16karätigen Gold so ähnlich ist, daſs es mit Vortheil zu Verzierungen angewandt werden kann. Es ist sehr geschmeidig, kann zu feinen Blättern geschlagen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0135-4 DFG

und zu feinem Drathe gezogen werden, wenn es eisenfrei ist; aber $\frac{1}{2000}$ Eisen benimmt demselben einen bedeutenden Theil seiner Geschmeidigkeit. In der Luft verändert es sich nicht und wird von gewöhnlichem Scheidewasser nicht angegriffen, wenn dieses nicht bis zum Kochen erhitzt wird. Bei seiner Bereitung wird zuerst Kupfer und Platina, unter einer Bedeckung von Kohlenpulver und mit Borax als Flufs, zusammengeschmolzen. Hierauf werden sie aus dem Feuer genommen, und das Zink wird zugesetzt, wobei man die Masse umrührt. Zink vermehrt die Härte des Blei's und macht es geschickter, eine Politur anzunehmen. Sie können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, und ihre Geschmeidigkeit behalten, auch wenn die Menge des Zinks doppelt so grofs als die des Blei's ist. Zink und Zinn geben eine weniger dehnbare, aber harte und klingende Metallmischung. Man sagt, dafs das Zink in dem Pewter der Engländer enthalten sein soll. Zink und Wismuth hat man nicht zusammenschmelzen können.

Zinksalze.

Das Zink giebt blofs eine Salzbasis, und also blofs eine Reihe von Salzen, welche sich durch Farbenlosigkeit, einen zusammenziehenden, bitteren, nachher höchst unangenehmen metallischen Geschmack auszeichnen. Dieselben werden durch Blutlauge und Hydrothionalkali weifs niedergeschlagen, aber durch Galläpfeltinktur nicht getrübt. Schwefelsaures Zinkoxyd kommt sehr häufig im Grubenwasser gewisser Bergwerke aufgelöst vor, z. B. in Fahlun, wo es mit schwefelsaurer Talkerde, schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt ist. In Gofslar wird dasselbe aus zinkhaltigen Silbererzen, durch Röstung derselben und Auslaugen der noch warmen Masse mit Wasser, fabrikmäfsig bereitet. Die Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft, die erhaltenen Krystalle in ihrem Krystallwasser geschmolzen und in Zuckerformen zum Gestehen ausgegossen. Das auf diese Art bereitete Salz kommt unter den Na-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0136-0 DFG

men Kupferrauch, Gallitzenstein, weifsen Vitriol und Zinkvitriol, im Handel vor. Man hat vorgeschlagen, es durch Kochen mit metallischem Zink zu reinigen, welches wohl den Kupfergehalt abscheidet, aber nicht das Doppelsalz von schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul zu zersetzen im Stande ist, welches die bedeutendste Verunreinigung des Salzes ausmacht. Man erhält es nur dann rein, wenn Zink in Schwefelsäure aufgelöst wird und das Salz krystallisirt. Mehrere Chemiker behaupten, dafs das dabei anschiefsende Salz sauer ist; ich habe kein solches saures Salz darstellen können. Schwefelsaures Zinkoxyd bildet farbenlose, durchsichtige Krystalle, hat einen glasigen Bruch und fatiscirt in trockner Luft an der Oberfläche. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft bedarf es $2\frac{1}{2}$ Mal seines Gewichts Wasser, um aufgelöst zu werden. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmählig verfliegt, und in der Glühhitze verliert es einen Theil seiner Säure. Bei lange fortgesetztem Glühen kann es endlich zerlegt werden. Das Salz enthält 43,92 pC. Wasser, dessen Sauerstoff 7 Mal so grofs als der der Base ist. Basisches schwefelsaures Zinkoxyd erhält man, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit kaustischem Alkali so gemischt wird, dafs die ganze Quantität des Zinkoxyds sich nicht niederschlägt. Es bildet ein weifses, voluminöses, in kaltem Wasser unauflösliches Pulver, welches in gewissem Grade in kochendem Wasser auflöslich ist, aus welchem es sich in kleinen, glänzenden Krystallen absetzt, die sich weich anfühlen und wie Talkpulver auf der Haut ausgestrichen werden können. Sie verdienen in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit der Aerzte als ein äufseres Heilmittel. Man erhält auch dieses Salz, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit überschüssigem Zinkmetall gekocht wird, und es schlägt sich nicht selten nieder, wenn eine gesättigte, siedendheifse Auflösung von Zinkvitriol der Abkühlung überlassen wird. Schweflichtsaures Zinkoxyd wird erhalten, wenn

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0137-5 DFG

das Oxyd in flüssiger, schweflichter Säure aufgelöst wird. Es schiefst in Krystallen an, ist in Wasser schwerauflöslich, in Alkohol unauflöslich, und wird in der Luft leicht zu schwefelsaurem Zinkoxyd oxydirt. Legt man Zink in flüssige, schweflichte Säure, so wird es ohne Gasentwikkelung aufgelöst; man sieht schwere Streifen von dem Zink herabfliefsen, so wie von einem Salze, welches aufgelöst wird. Die Flüssigkeit wird Anfangs braungelb, aber sie wird wieder farbenlos, wenn sie gesättigt ist. Wenn die Verbindung des Zinks mit der Säure sehr lebhaft ist, so erwärmt sich das Gemenge, es wird Wasser zersetzt, und es bildet sich ein wenig Schwefelwasserstoff, durch welches eine kleine Menge Zink wieder gefällt wird. Diese Auflösung, welche ein basisches unterschweflichtsaures Zinksalz enthält, giebt nach dem Abdampfen in der Retorte eine syrupsdicke Masse, aus welcher nadelförmige Krystalle anschiefsen; dieses Salz ist sowohl in Wasser als in Alkohol auflöslich. In der Luft wird es allmählig aufgelöst und zerfällt zu Pulver. Vor dem Löthrohr entzündet es sich und brennt mit dem Glanze des Zinks, während die Masse auf allen Seiten in dendritischer Form wächst. Bei der Destillation giebt es Wasser und schweflichte Säure, und es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem und Schwefelzink in der Retorte zurück. Wird schweflichtsaures Zinkoxyd in einem verschlossenen Gefäfse mit Schwefel digerirt, so erhält man ein neutrales unterschweflichtsaures Zinkoxyd, welches in Wasser auflöslich, übrigens noch nicht näher untersucht ist. Salpetersaures Zinkoxyd: Tröpfelt man concentrirte Salpetersäure auf Zinkspähne, so erhitzt sich die Masse leicht bis zum Glühen. In verdünnter Salpetersäure lösen sich Stücke von Zink mit der gröfsten Heftigkeit auf. Das Salz schiefst nach dem Abdampfen zur Consistenz von Syrup in Prismen an, wird leicht an der Luft flüssig, ist in Alkohol auflöslich, und giebt damit digerirt eine ätherartige Flüssigkeit, wobei das Salz in salpetrichtsaures Zinkoxyd verändert wird, welches nicht näher un-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0138-1 DFG

tersucht worden ist. Salzsaures Zinkoxyd bildet eine Salzmasse, die man nicht zum Anschiefsen bringen kann. Bei einer höheren Temperatur giebt es Salzsäure und Wasser ab, und darauf sublimirt sich das Salz in prismatischen Nadeln, wobei ein Wenig Zinkoxyd zurückbleibt. Das Salz ist leicht schmelzbar und wurde deswegen ehemals *Butyrum Zinci* genannt. Dieses Salz wird ebenfalls erhalten, wenn Zink mit salzsaurem Quecksilberoxyd destillirt wird, oder wenn man decrepitirtes Kochsalz mit schwefelsaurem Zinkoxyd genau mengt und das Gemenge destillirt. Eine concentrirte Auflösung dieses Salzes zu einer starken Leimauflösung gemischt, giebt, nach Black, einen Vogelleim, welcher vor dem gewöhnlichen den Vorzug hat, dafs er nicht trocknet, und dafs er durch Wasser leicht abgewaschen werden kann. Oxydirt salzsaures Zinkoxyd erhält man am besten, wenn kohlensaures Zinkoxyd in oxydirter Salzsäure (Chlorsäure) aufgelöst wird, weil, wenn man das salzsaure Superoxydul oder das Chlor durch Zinkhydrat und Wasser leitet, das oxydirte Salz vom zugleich erhaltenen salzsauren Salze nicht abgeschieden werden kann. Es läfst sich im Wasser leicht auflösen und krystallisirt nach dem Abdampfen zur Consistenz von Syrup, in plattgedrückten Octaëdern. Auf glühenden Kohlen braust es auf, aber es verpufft wegen seines Wassergehalts nicht vollständig. Wird Zink in oxydirter Salzsäure aufgelöst, so entwickelt sich kein Wasserstoffgas, und man bekommt eine Auflösung, worin $\frac{1}{4}$ des Zinkoxyds salzsauer, und $\frac{3}{4}$ mit oxydirter Salzsäure verbunden ist. Jodsaures Zinkoxyd erhält man, wenn überschüssiges Zink mit Jod-Superoxyd und Wasser digerirt wird. Die Auflösung ist farbenlos und giebt eine zerfliefsende Salzmasse, die, nach dem Verdunsten des Wassers, in glänzenden Krystallnadeln sublimirt werden kann. In offenen Gefäfsen giebt es Jod-Superoxyd und Zinkoxyd. Oxydirt jodsaures Zinkoxyd ist in Wasser schwerauflöslich, woraus es in kleinen Krystallkörnern anschiefst. Es schmilzt und verpufft schwach auf

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0139-0 DFG

Kohle. Phosphorsaures Zinkoxyd wird durch die Zersetzung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit phosphorsaurem Alkali erhalten. Es ist weifs, pulverförmig und unauflöslich. In einem Ueberschufs von Phosphorsäure wird es aufgelöst, und bildet dann, nach dem Abdampfen, eine gummiähnliche Masse, die vor dem Löthrohre zur klaren Glasperle schmilzt. Man erhält dasselbe saure Salz, wenn Zink in flüssiger Phosphorsäure aufgelöst wird. Das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas hat einen Nebengeruch, welcher einen Gehalt von Phosphor zu erkennen zu geben scheint. Schmilzt man Zink mit concreter Phosphorsäure, so erhält man ein Gemenge von Phosphorzink und phosphorsaurem Zinkoxyd, und der Phosphor verflüchtigt sich in Form von Gasblasen, die an der Oberfläche der Masse verbrennen. Kohlensaures Zinkoxyd kommt als Mineral vor, und bildet eine Art des Zinkerzes, welches Galmey genannt wird. Es ist bisweilen in sehr kleinen, rhomboëdrischen Krystallen, die kein Wasser enthalten, krystallisirt. Sowohl metallisches Zink, als das Hydrat des Zinkoxyds, wird von kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst, aber es ist nicht untersucht, von welcher Natur die Verbindung ist, die durch das Abdampfen des überschüssigen kohlensauren Gases entsteht. Durch Niederschlagen mit kohlensaurem Alkali kann das neutrale Salz nicht erhalten werden, auch wenn es in der Kälte gefällt wird; sondern man bekommt dann eine Verbindung von basischem kohlensauren Zinkoxyd und Zinkhydrat, worin die Säure $\frac{3}{4}$, und das Wasser $\frac{1}{4}$ vom Oxyd aufnimmt. Die Kohlensäure und die mit ihr verbundene Base enthalten gleich viel Sauerstoff, aber die Sauerstoffmenge des Wassers ist 3 Mal so grofs als die des Zinkoxyds im Hydrat. Es ist also dieses Salz, so wie *Magnesia alba* und Kupferlasur, eine Art Doppelsalz von einer Base und zwei Säuren, von welchen das Wasser die eine Säure ist. Diese Verbindung kommt auch im Mineralreich, aber immer im erdigen Zustande vor. Flufsspathsaures Zinkoxyd ist im Wasser auflöslich und kann nicht zum Krystallisiren gebracht wer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0140-1 DFG

den. Boraxsaures Zinkoxyd ist unauflöslich, aber durch einen Ueberschuſs von Säure wird es auflöslicher und schmilzt im Feuer zu gelbem Glase. Zink wird wenig oder gar nicht von der flüssigen Boraxsäure angegriffen. Selensaures Zinkoxyd ist ein in Wasser unauflösliches, weiſses Krystallmehl. Erhitzt giebt es erst sein Krystallwasser ab, und schmilzt darauf zur durchsichtigen Flüssigkeit, die nach dem Abkühlen weiſs und im Bruch krystallinisch wird. Erhitzt man die geschmolzene Masse bis zu starkem Glühen, so sublimirt sich ein Theil der Säure, die Masse gesteht und wird dann nicht weiter verändert; es ist jetzt basisches selensaures Zinkoxyd. Wird das neutrale Salz in überschüssiger Selensäure aufgelöst, so erhält man ein auflösliches saures Salz, welches nach dem Abdampfen zu einer geborstenen, gummiähnlichen Masse eintrocknet. Arseniksaures Zinkoxyd ist ein weiſses unauflösliches Pulver, welches von der Arseniksäure aufgelöst wird, und dann in cubischen Krystallen zum sauren Salze anschieſst. Man erhält dieses Salz auch, wenn Zink mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Es entwickelt sich dabei Arsenikwasserstoffgas, und es schlägt sich ein braunes Pulver nieder, welches in Arsenik, mit einer geringeren Menge Wasserstoff verbunden, besteht. Werden Zink und Arseniksäure zusammengeschmolzen, so wird das Zink in der Glühhitze mit Verpuffen oxydirt, und ein groſser Theil der Säure wird reducirt. Molybdänsaures Zinkoxyd ist unauflöslich, weiſs, pulverförmig und wird von stärkeren Säuren aufgelöst. Wolframsaures Zinkoxyd ist ein weiſses, und chromsaures Zinkoxyd ein gelbes, unauflösliches Pulver. Antimonsaures Zinkoxyd ist ein weiſses, in Wasser schwerauflösliches Krystallmehl. Wenn antimonsaures Kali zu einer Auflösung von einem neutralen Zinksalze gesetzt wird, so entsteht ein Niederschlag, der sogleich wieder aufgelöst wird, und welcher, erst wenn man etwas mehr zusetzt, unauflöslich bleibt. Der Boden und die innere Seite des Gefäſses bedecken sich nach einigen Stunden mit sehr kleinen Krystallen. Er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0141-7 DFG

hitzt man dieses Salz, so giebt es Wasser und wird gelb; aber es tritt hierbei nicht dieselbe Feuererscheinung ein, die Antimonsäure mit dem Kupferoxyd und Kobaltoxyd zeigt. Auf Kohlen vor dem Löthrohr schmilzt es nicht, und wird nicht reducirt, wenn man nicht Alkali zusetzt. Zur Kieselerde hat das Zinkoxyd eine nahe Verwandtschaft. Eine Mischung von *Liquor Silicum* mit einer Auflösung von Zink in Alkali, giebt einen Niederschlag, der ein Zinksilicat ist, dessen Zusammensetzung man noch nicht kennt. Im Mineralreich kommt ein krystallisirtes Zinksilicat vor. Es hat den Namen (edler) Galmey erhalten, und ist wegen des hohen Grades von elektrischer Polarität, die es bei der Erwärmung annimmt, merkwürdig. Bei dem Erhitzen giebt es Wasser und läſst eine milchweiſse Masse zurück, welche die Form der Krystalle behält. Die Kieselerde und das Zinkoxyd enthalten darin eine gleiche Quantität Sauerstoff, und das Wasser enthält halb so viel Sauerstoff als ein jedes derselben. Essigsaures Zinkoxyd ist leichtauflöslich, schieſst in 6seitigen Blättern an, verwittert etwas in trockner Luft, und verbrennt auf Kohle vor dem Löthrohr mit der diesem Metalle eigenthümlichen Erscheinung. Kleesaures Zinkoxyd ist ein unauflösliches, weiſses Pulver, welches niedergeschlagen wird, wenn Kleesäure zu einem neutralen Zinksalze, auch zum schwefelsauren, gesetzt wird. Weinsteinsaures Zinkoxyd gleicht dem kleesauren. Citronensaures Zinkoxyd ist schwerauflöslich und bildet kleine, glänzende Krystalle. Ameisensaures Zinkoxyd ist weniger leichtauflöslich als das essigsaure, und krystallisirt in regelmäſsigen, bisweilen cubischen Krystallen. Apfelsaures Zinkoxyd ist auflöslich und schieſst in groſsen Krystallen an. Benzoësaures Zinkoxyd bildet Nadeln, die an der Luft verwittern. Es wird sowohl in Wasser als in Alkohol aufgelöst. Bei dem Destilliren verliert es seine Säure. Bernsteinsaures Zinkoxyd ist auflöslich und schieſst in langen, feinen Krystallblättern an. Zinkcyanur oder blausaures Zinkoxyd ist weiſs und unauflöslich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0142-2 DFG

Wird es getrocknet und destillirt, so erhält man in der Retorte eine schwarze Masse, die Kohlenzink ist.

Doppelsalze.

Schwefelsaures Zinkoxyd giebt mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak Doppelsalze. In diesen Doppelsalzen enthalten die Basen eine gleiche Quantität Sauerstoff. Im Kalisalze enthält das Krystallwasser 6, und im Ammoniaksalze 8 Mal so viel Sauerstoff als eine jede der Basen. Salzsaures Zinkoxyd giebt mit salzsaurem Ammoniak ein Doppelsalz, welches man erhält, wenn Salmiak mit Zinkspähnen einer Destillation unterworfen wird. Molybdänsäure giebt mit Zinkoxyd und Kali, und mit Zinkoxyd und Ammoniak, eigene, in Wasser auflösliche Doppelsalze. Saures weinsteinsaures Kali löst das Zink mit Entwickelung von Wasserstoff auf, und es entsteht ein leichtauflösliches Doppelsalz, welches man schwer zum Krystallisiren bringen kann. Kocht man 6 Th. mit Wasser gemischten *Cremor tartari* und 1 Th. Zinkspähnen, so erhält man nur neutrales weinsteinsaures Zinkoxyd, welches niederfällt, und weinsteinsaures Kali, welches in der Auflösung zurückbleibt. Zink scheint übrigens mit allen Ammoniaksalzen sowohl neutrale als basische Doppelsalze zu geben, eben so wie dieses mit dem Kupfer, Nickel und Kobalt der Fall ist; aber diese Verbindungen sind bisher nicht speciell untersucht.

Das Zink wird theils zur Bereitung von Messing, theils, in Form von gewalzten Blechen, zu demselben Zwecke wie Blei- oder Kupferbleche angewandt. Einige Versuche, die man in späteren Zeiten gemacht hat, es zu Kochgefäßen und anderen Küchengeräthen anzuwenden, sind nicht zum Vortheil des Zinks ausgefallen, weil das Metall von freier Säure sogleich angegriffen wird. Seine Anwendung bei wissenschaftlichen Untersuchungen, zum Hervorbringen elektrischer Erscheinungen, habe ich schon bei der Elektricität erwähnt.

Als Heilmittel werden die Salze und das Oxyd des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0143-8 DFG

Zinks, sowohl äufserlich als innerlich, sehr häufig angewandt. Zinkpräparate sind, innerlich genommen, stärkende, zusammenziehende und antispasmodische Mittel von grofser Wirksamkeit. Schwefelsaures Zinkoxyd ist bei Vergiftungen ein zuverlässiges und schnellwirkendes Brechmittel, und wird in Dosen von 15 bis 60 Gran, nach den Umständen, gegeben. Aeufserlich bedient man sich theils des Zinkoxyds, theils der Auflösungen von schwefelsaurem Zink, theils der Pflaster von Zinkoxyd mit Bleipflaster, als trocknende, stärkende und zusammenziehende Mittel.

13. Nickel. *(Niccolum.)*

Dieses Metall kommt selten vor. Mit Arsenik verbunden und mit etwas Eisen, Kupfer und Kobalt gemengt, bildet es ein eigenes Fossil, das Kupfernickel. Man findet es auch zuweilen als Oxyd oder als arseniksaures Nickeloxyd. In Schweden ist es bei Loos in Helsingland mit Schwefel und Arsenik verbunden, und bei der Kupfergrube Kuso in der Nähe von Fahlun vorgekommen, wo es nach Gahn den Bestandtheil eines dichten Schwefelkieses ausmachte. Aufserdem findet sich das Nickel als ein höchst selten fehlender Bestandtheil in Meteoreisen, d. h. in dem Eisen, welches in den Meteorsteinen enthalten ist.

Seine gewöhnlichste Verbindung mit dem Arsenik hat eine metallische Kupferfarbe, und da die deutschen Bergleute, die es zuerst trafen, vergebens versuchten Kupfer daraus darzustellen, so gaben sie demselben den Namen Kupfernickel. Der bekannte schwedische Mineraloge Cronstedt entdeckte im Jahre 1751, dafs sich ein eigenes Metall darin befand, welches er Nickel nannte, und welche Entdeckung später durch Bergman's viele und sorgfältig ausgeführte Versuche bestätigt wurde.

Das Nickel wird im Grofsen aus seinen Erzen nicht dargestellt. Um es zu erhalten, mufs man es durch die Arbeit im Kleinen bereiten, und die darin enthaltenen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0144-4 DFG

fremden Metalle abscheiden, welches oft sehr schwer ist. Man hat hierzu eine Menge Vorschriften gegeben, von welchen der größere Theil sehr unvollkommene Resultate giebt. Die Reinigung des Nickels theilt sich in zwei Hauptabschnitte: *a)* in das Abscheiden des Arseniks, und *b)* in das der basischen Metalle, unter denen sein beständiger Begleiter, das Kobalt, sehr fest mit demselben verbunden ist.

Man wählt zur Darstellung des Nickels entweder Kupfernickel, welcher besonders aus Johann-Georgenstadt in Böhmen erhalten wird, oder ein dort fallendes Hüttenprodukt, welches Speise genannt wird und im Handel vorkommt. Beide enthalten vorzüglich Arsenik und Nickel. Man reibt das Nickelerz zu Pulver, und röstet es erst allein und dann mit Kohlenpulver, bis, nach wiederholtem Herausnehmen und genauem Mengen mit Kohlenpulver, und nach erneuertem Rösten, keine Arsenikdämpfe aus der Masse mehr emporsteigen. Je vollständiger dieses geschieht, um so weniger Arsenik hat man nachher abzuscheiden. Dieses kann auf mehrerlei Art geschehen. Ich werde die verschiedenen Methoden hier anführen, weil bei einer Gelegenheit die eine und bei einer andern die andere besser paſst. *a)* Man löst das geröstete Gemenge in concentrirter Salzsäure auf, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und erhitzt die Masse beinahe bis zum Glühen. Das von dem gerösteten Erze zurückgehaltene Arsenik wird als Arseniksäure in der Auflösung zurückgehalten. Durch Verjagen der überschüssigen Säure werden die arseniksauren Metallsalze in Wasser unauflöslich, welches also salzsaures, arsenikfreies Nickeloxyd auflöst. Enthielt das Erz viel Eisen, so ist der unaufgelöste Theil arseniksaures Eisenoxyd, und der aufgelöste ist eisenhaltig. Enthielt es im Gegentheil wenig Eisen, so daſs kein Eisen in dem aufgelösten Salze mit eingeht, so enthält das unaufgelöste auch Nickel, und dieses um so mehr, je mehr Arsenik man bei dem Rösten zurückgelassen hat. *b)* Das geröstete Erz wird in einem Tiegel mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und bei einem gelinden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0145-9 DFG

Feuer erhitzt, welches nicht bis zum Glühen gehen darf, so dafs der Ueberschufs der Schwefelsäure zum Abdampfen Gelegenheit findet. Das schwefelsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit schwefelsaurem Kali versetzt und zum Krystallisiren abgedampft. Das Salz, welches nach Proust's und Richters Versuchen keine Spuren von Arsenik enthält, ist ein Doppelsalz von Kali mit Nickeloxyd und Schwefelsäure. Thomson hat, um dem so langsamen Rösten zu entgehen, vorgeschlagen, das Nikkelerz in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufzulösen, wobei ein Theil des Arseniks, während der Abkühlung der Auflösung, in Form von arsenichter Säure anschiefst. Man setzt schwefelsaures Kali zu und bringt das so eben erwähnte Doppelsalz hervor; aber man mufs dieses Salz nicht als von den beigemischten, basischen Metalloxyden befreit ansehen, die mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze geben, und welche an Form und Zusammensetzung von ganz gleicher Beschaffenheit mit dem unreinen Nickelsalze sind, von dessen Krystallen sie mechanisch eingemengte Theile ausmachen. *c)* Das geröstete Erz wird in Salzsäure aufgelöst, worauf salpetersaures Eisenoxyd zugesetzt, und die Auflösung nachher mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt. Man erhält dabei erst einen weifsen und dann einen rothbraunen Niederschlag. Das erste ist arseniksaures Eisenoxyd, und letzteres Eisenoxyd oder wenigstens basisches arseniksaures Eisenoxyd. Sollte statt des rothen, ein grüner Niederschlag nach dem weifsen erhalten werden, so schlägt sich arseniksaures Nickel nieder, und dann mufs mehr von dem Eisensalze zugesetzt werden. Nachdem das meiste des Eisenoxyds niedergeschlagen ist, wird die letzte Portion mit bernsteinsaurem Ammoniak abgeschieden. Diese Methode ist von Berthier vorgeschrieben. *d)* Das geröstete und stark durchglühete Erz wird in Salpetersäure aufgelöst, worauf die Auflösung mit Alkali neutralisirt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Es wird dann eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, so lange sich etwas

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0146-5 DFG

niederschlägt, zugetröpfelt, wobei basisches arseniksaures Bleioxyd und arseniksaures Eisenoxyd zusammen gefällt werden, während dafs die Auflösung von freier Essigsäure, welche diese Salze nicht aufgelöst zu halten vermag, sauer wird. Aus der niedergeschlagenen Auflösung wird der Ueberschufs von Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden. Hierbei ist zu bemerken, dafs das salpetersaure Bleioxyd statt des essigsauren nicht angewandt werden kann, weil der ganze Gehalt von Arseniksäure aus der von freier Salpetersäure sauren Auflösung nicht niedergeschlagen wird. *e)* Man reibt das ungeröstete Erz zum groben Pulver, und legt es in einen kleinen Destillationsapparat, durch welchen ein Strom von Salzsäure-Superoxydul langsam geleitet wird. Wenn das Pulver sehr gelinde erhitzt wird, so bilden sich doppelte Säuren von Salzsäure mit Arsenik und mit Schwefel, wenn diese sich darin befanden. Diese destilliren über, während neutrales und arsenikfreies salzsaures Nickeloxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd u. a. in der Retorte zurückbleiben und in Wasser aufgelöst werden können. Diese letztere Methode ist bei den analytischen Versuchen besonders zu wählen, wo viele Genauigkeit erfordert wird.

Nachdem man nun auf einem dieser Wege eine arsenikfreie Nickelauflösung erhalten hat, scheidet man daraus erst das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Alkali ab, nach den Vorschriften, die bei dem bernsteinsauren Eisenoxyd gegeben werden sollen; darauf wird das Kupfer aus der sauer gemachten Flüssigkeit durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden, welcher durch die Flüssigkeit geleitet wird. Es bleiben endlich nur Nickeloxyd und Kobaltoxyd zurück. Zum Abscheiden dieser Oxyde hat man zwei Methoden, die eine von Philips und die andere von Laugier. Die erste von diesen, die besonders anwendbar ist, wenn man grofse Quantitäten Nickel von kleinen Quantitäten Kobalt scheiden soll, besteht darin, dafs die Auflösung mit kaustischem Ammoniak gemischt wird, bis die Anfangs niedergeschlagenen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0147-1 DFG

Metalloxyde sich wieder aufgelöst haben. Die blaue Auflösung wird mit Wasser verdünnt, welches lange genug gekocht hat, um von atmosphärischer Luft wohl befreit zu sein, und in ein Gefäfs gegossen, welches zugepfropft werden kann, worauf kaustisches Kali zugesetzt wird, bis man eine bedeutende Quantität eines apfelgrünen Niederschlages erhalten hat, und die Flüssigkeit ihre blaue Farbe verloren hat, wonach das Gefäfs zugepfropft und die Flüssigkeit in Ruhe gelassen wird. Die klare Flüssigkeit ist jetzt, nach gröfserem oder geringerem Kobaltgehalt, heller oder dunkler roth. Das Klare wird abgegossen und die Masse aufs Filtrum genommen, wo es mit kochendem Wasser gewaschen wird. Bei dieser Operation wird das Nickeloxyd aus seiner Auflösung in Ammoniak abgeschieden, aber das Kobaltoxyd bleibt zurück. Dieses hat jetzt eine grofse Neigung, in Superoxyd verwandelt zu werden, und schlägt sich dann als ein schwarzes Pulver nieder; deswegen mufs man sich des luftfreien Wassers bedienen. Die Auflösung mufs auch verdünnt werden, weil in diesem Zustande das Kobaltoxyd weniger leicht stärker oxydirt wird. Zum Beweis, dafs das niedergeschlagene Nickeloxyd kobaltfrei ist, dient, dafs es, in verdünnte Säure gelegt, sich gänzlich auflöst, ohne ein dunkles Pulver zurückzulassen, welches dann Kobalt-Superoxyd ist, von welchem es durch schnelles Filtriren befreit werden kann, wenn die Säure nicht gar zu sehr vorwaltet, in welchem Fall das Kobalt-Superoxyd nach einer Weile verschwindet. Laugiers Methode, die am passendsten ist, wenn man viel Kobalt und nur wenig Nickel hat, werde ich beim Kobalt anführen, und ich übergehe alle ältere Methoden, die dem Zweck weniger als diese entsprechen. Das erhaltene Nickeloxyd wird, noch feucht, mit überschüssiger Kleesäure behandelt, wovon das neutrale kleesaure Nickeloxyd nicht aufgelöst wird; die Flüssigkeit wird abgegossen (die überflüssige Säure kann durch Abdampfung wieder erhalten werden), und das kleesaure Nickeloxyd wird getrocknet. Es wird jetzt in einen Tiegel gelegt, darin mit einer

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0148-6 DFG

einer Lage von metallfreiem Glaspulver bedeckt, worauf der Tiegel wie gewöhnlich lutirt wird, wobei man eine kleine Oeffnung unverkittet läſst. Der Tiegel wird darauf Anfangs sehr langsam erhitzt, wobei die Kleesäure das Nickeloxyd zu Metall reducirt, während Kohlensäure entweicht, und dieses geschieht lange vor dem Glühen. Um das Metall zu schmelzen, wird der Tiegel in einer Esse vor dem Gebläse bei dem strengsten Feuer, das man hervorbringen kann, erhitzt, wobei das Glas zur Verbindung des Metallpulvers zu einem König als Fluſs dient. Aber auch ohne daſs ein brennbarer Körper zugegen ist, kann Nickel in einer höheren Temperatur reducirt werden. Richter entdeckte im Jahr 1804, daſs es, so wie die edlen Metalle, seinen Sauerstoff bei einer höheren Temperatur abgiebt und zum Metallkönig flieſst. Dieses geschieht am besten, wenn das gereinigte Oxyd in einen bedeckten hessischen Tiegel gelegt und in einen Porzellanofen, da, wo die Hitze am stärksten ist, gesetzt wird. Das erhaltene Metall ist jetzt rein, auch wenn das Oxyd eine Beimischung fremder Metalloxyde würde enthalten haben, die dann mit der Masse des Tiegels zu einer Schlacke gebracht werden, wenn es nicht zugleich Arseniksäure enthielt, welche demselben einen Gehalt an Arsenik giebt.

Das auf diese Art erhaltene Nickel hat, wenn es kobaltfrei ist, eine silberweiſse Farbe, ist in der Luft unveränderlich und sowohl kalt als bei dem Rothglühen vollkommen geschmeidig, so daſs man es in dünne Bleche von $\frac{1}{100}$ Zoll Dicke ausgewalzt und zu Drath von $\frac{1}{30}$ Zoll an Durchmesser ausgezogen hat. Es ist beinahe so strengflüssig als Mangan. Das eigenthümliche Gewicht des Metalls ist, nach Richter, 8,279, und dasjenige des ausgeschmiedeten 8,666. Tupputi fand das eigenthümliche Gewicht des mit Kohlenpulver reducirten Metalls = 8,38, und nach dem Ausschmieden = 8,82. Es ist magnetisch, beinahe so stark wie Eisen, und es nimmt und behält die magnetische Kraft, so daſs es zu Compassen angewandt werden kann.

Bei einer sehr hohen Temperatur läſst sich das Nickel in Sauerstoffgas entzünden, z. B. wenn man es auf eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0149-5 DFG

Kohle legt, diese anzündet und Sauerstoffgas darauf leitet. Ich habe auch gesehen, dafs ein Nickeldrath, an dessen Ende eine glühende Kohle befestigt war, sich in einem Strom von Sauerstoffgas entzündet und einige Augenblicke brannte. Er sprühte Funken wie Eisen, aber weit schwächer, und Gehlen hat Nickeldrath mit Eisendrath in Sauerstoffgas zusammen verbrannt. Das Nickel wird zwar in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, aber diese Auflösung geschieht langsam. Salpetersäure löst es auf und versetzt es in den Zustand von Oxyd, und sowohl oxydirte Salzsäure als Königswasser bringen es nicht zu einer höheren Oxydationsstufe. Es ist noch nicht bestimmt ausgemacht, wie viele Oxydationsstufen das Nickel hat. Man kennt mit Genauigkeit nur ein Oxyd und zwei Superoxyde. Nach Bucholz's Versuchen scheint es wahrscheinlich zu sein, dafs es ein Oxydul hat, und nach denen von Tupputi, dafs es auch ein Suboxyd giebt. Ich werde hier die Gründe dieser Vermuthungen anführen; fernere Versuche mögen entscheiden, in wie weit sie richtig sind oder nicht.

a) Das Suboxyd wird erhalten, wenn Nickelspähne, auf einem Scherben von Thon ausgebreitet, einer Hitze von 20 bis 24 Pyometergraden ausgesetzt werden. Sie werden dabei in ein dunkelbraunes Pulver verändert und nehmen ungefähr 5 pC. an Gewicht zu. Dieses dunkele Pulver wird vom Magnet gezogen und, mit Entwickelung von nitrösem Gas, in Salpetersäure aufgelöst. Die Versuche damit sind noch nicht hinreichend zu bestimmen, ob es nicht ein Gemenge von Metall mit Oxyd und Superoxyd sein könnte. —

b) Das Oxydul wird, nach Bucholz, gebildet, wenn salzsaures Nickeloxyd in Destillationsgefäfsen bis zum Sublimiren erhitzt wird. Es entwickelt sich dabei oxydirt salzsaures Gas, und es sublimirt sich ein goldgelbes, glänzendes Salz. Dieses Salz soll salzsaures Nickeloxydul sein. Mit kaustischem Kali übergossen, wird es zersetzt, und es scheidet sich ein erbsengelbes Oxydul ab, welches weder in kaustischem noch in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0150-7 DFG

wird, so lange es nicht Gelegenheit findet, auf Kosten der Luft zum Oxyd oxydirt zu werden. Es soll auch, nach Bucholz späteren Untersuchungen, dann gebildet werden, wenn das Oxyd mit kaustischem Ammoniak lange gekocht wird, dessen Wasserstoff dasselbe zum Oxydul desoxydirt.

c) Das Oxyd erhält man, wenn das Metall in concentrirter Salzsäure oder in Salpetersäure aufgelöst und das Oxyd mit Alkali niedergeschlagen wird; oder wenn Nickel in der Glühhitze durch Salpeter oxydirt, oder wenn salpetersaures Nickel während des Glühens zersetzt wird. Es hat eine dunkele, aschgraue Farbe, ist nicht magnetisch, wird leicht von Säuren aufgelöst, aber ist in kaustischen Alkalien unauflöslich. Das Nickeloxyd verbindet sich leicht mit Wasser zu einem Hydrat, wenn es mit kaustischem Alkali gefällt wird, welches man in Ueberschuſs zusetzt, worauf das niedergeschlagene Hydrat mit kochendem Wasser wohl gewaschen werden muſs, um von anhängendem Alkali befreit zu werden. Das Oxyd und das Wasser enthalten darin eine gleiche Quantität Sauerstoff. Nach Tupputi's Versuchen soll es als ein hellgrünes, krystallinisches Pulver erhalten werden, wenn kohlensaures Nickeloxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung durch Einkochen zersetzt wird. Das Nickeloxyd hat eine groſse Neigung, sich mit Salzbasen zu verbinden. Von kaustischem Ammoniak wird es mit einer schönen himmelblauen Farbe aufgelöst, und wird aus einer Auflösung von kaustischem Kali durch Eisen-, Baryt- oder Strontian-Wasser niedergeschlagen. Wenn es aus einer Auflösung, die ein anderes Metalloxyd oder eine Erde enthält, mit überschüssigem kaustischen Ammoniak niedergeschlagen wird, so läſst das Ammoniak immer eine Portion Nickeloxyd unaufgelöst, welche durch Verbindung mit dem anderen Oxyd, oder mit der Erde, in Ammoniak unauflöslich geworden ist, wodurch also das Ammoniak ein sehr unzuverlässiges Mittel ist, das Nickeloxyd von anderen in Ammoniak auflöslichen Körpern zu scheiden. Alle schwächeren Basen als das Nickeloxyd, z. B. Thonerde und Eisenoxyd, verhalten sich zu demselben wie Säu-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0151-2 DFG

ren und halten eine geringere Menge davon zurück, dagegen verhält sich das Nickeloxyd zu stärkeren Basen wie eine Säure, und wird also von ihnen in weit größerer Menge zurückgehalten, wenn man versucht, es mit Ammoniak auszuscheiden. Die Verbindung von Nickeloxyd mit Kali wird im Waschen zersetzt, wobei das Alkali abgeschieden wird und das Hydrat zurückbleibt. Man scheidet das Ammoniak durch Abdampfen. Die alkalischen Erden werden durch das Fällen mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Ammoniak abgeschieden; aber die Talkerde läſst sich auf diese Art nicht trennen. Sie kann nur durch das Fällen des Oxyds mit Hydrothionammoniak abgeschieden werden, wobei das überschüssig zugesetzte Fällungsmittel durch einige Tropfen Essig zersetzt wird. Das Nickel wird dann im geschwefelten Zustande niedergeschlagen, und die Talkerde bleibt in der Auflösung zurück. Von den bereits beschriebenen Metalloxyden können die meisten durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, welcher in die gemeinschaftliche Auflösung geleitet wird, abgeschieden werden. Die übrigen werden durch Niederschlagen mit kohlensaurem Alkali, und durch Auflösen des Niederschlags in kaustischem Ammoniak, abgeschieden. Das Zinkoxyd allein macht hievon eine Ausnahme, weil es dasselbe Auflösungs- und Fällungsmittel wie das Nickeloxyd hat. Man trennt dieses durch Erhitzen des salzsauren Salzes in einem Destillationsapparate, in welchen ein Strom von salzsaurem Gas geleitet wird, wobei man das Zinksalz bei einer Temperatur, die das Nickelsalz noch nicht verflüchtigt, abdestillirt. Das Nickeloxyd läſst sich mit Glas und Flüssen zusammenschmelzen, welchen es eine Hyazinthfarbe giebt, die in der Hitze dunkel ist, aber bei dem Abkühlen heller wird. 100 Th. Nickel nehmen, nach Rothoffs Versuchen, 26,909 Th. Sauerstoff auf, und das Oxyd besteht aus 78,71 Th. Metall und 21,29 Th. Sauerstoff.

d) Das erste Superoxyd wird erhalten, wenn salpetersaures Nickeloxyd bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen geht, zersetzt wird, oder auch wenn das Hydrat des Oxyds mit einer Auflösung eines oxydirt salz-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0152-8 DFG

sauren (chlorichtsauren) Salzes digerirt wird. Das Superoxyd ist schwarz. Es zersetzt sich und entbindet Sauerstoffgas sowohl in der Glühhitze, als wenn es mit Schwefelsäure oder Salpetersäure übergossen und digerirt wird. Von Salzsäure wird es mit Entwickelung von Salzsäure-Superoxydul und durch ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, unter Entwickelung von Stickstoffgas, wobei es zum Oxyd reducirt wird, aufgelöst. Die Zusammensetzung dieses Superoxyds ist noch nicht bestimmt, weil es schwer ist, es mit Sicherheit vom Oxyd befreit zu erhalten. Nach Rothoffs Versuchen schien das Metall mit $1\frac{1}{4}$ Mal so viel Sauerstoff, als im Oxydul, verbunden zu sein.

e) Das zweite Superoxyd wurde von Thenard entdeckt. Man erhält es, wenn Nickeloxydhydrat, unter den bei den Superoxyden von Zink und Kupfer angegebenen Vorsichtsmafsregeln, mit dem Superoxyd des Wasserstoffs behandelt wird. Es ist schmutzighellgrün von Farbe und gleicht, seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach, den genannten Superoxyden. Thenard sieht jedoch seine Existenz als noch nicht hinreichend bestätigt an. — Es enthält Wasser, und daher kann die Frage entstehen, ob nicht die beiden, als verschieden angeführten Nickel-Superoxyde nur durch den Wassergehalt von einander abweichen und in einer und derselben Oxydationsstufe mit oder ohne Wasser bestehen. Jedoch ist das Superoxyd, welches durch die Behandlung des Hydrats mit oxydirt salzsaurem Kali erhalten wurde, dem Ansehen nach demjenigen, welches man von dem Superoxyd des Wasserstoffs erhielt, ganz unähnlich, obgleich beide auf dem nassen Wege erhalten werden.

Mit dem Schwefel verbindet sich das Nickel leicht mit einer Feuererscheinung. Die Verbindung besitzt metallischen Glanz, eine graugelbe Farbe, wird vom Magnet gezogen, und sowohl von Salpetersäure als von Königswasser aufgelöst. Bei dem Glühen wird sie zersetzt, wobei sie eine schöne Efflorescenz von grüner Farbe bildet. Schwefelnickel wird auch erhalten, wenn das Oxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen wird. Schwefelalkalien lö-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0153-4 DFG

sen das Nickel bei dem Schmelzen auf. Die Salzmasse löst sich in kochendem Wasser auf, und bei ihrer Abkühlung wird Schwefelnickel niedergeschlagen. Schwefelnickel kommt, in haarförmigen feinen Nadeln krystallisirt, im Mineralreich vor, woher es den Namen Haarkies erhalten hat. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelnickel, wenn eine Auflösung von einem neutralen Nickelsalze einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wodurch das Nickel ansgefällt wird, bis die Auflösung einen gewissen Ueberschuſs von Säure bekommt. Daher muſs, wenn man mit Schwefelwasserstoffgas andere Metalle von Nickelauflösungen abscheiden will, ein Ueberschuſs von Säure zugesetzt werden, um die Fällung des Nickels zu verhindern. Das auf diese Art erhaltene Schwefelnickel ist dunkelgelbbraun, beinahe schwarz von Farbe. In einem Ueberschuſs von Hydrothionalkali wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst, und wenn die Auflösung viel Nickel enthält, ist sie schwarz und undurchsichtig. Man hat sich viele Mühe gegeben, mit Schwefelwasserstoffgas Nickel von Arsenik abzuscheiden, welches jedoch nicht gut gelingt, denn bei der Auflösung des Nickelerzes in Salpetersäure wird ein Theil des Arseniks in Säure verwandelt, die nicht von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Wiederum hat man vorgeschlagen, eine Auflösung von Nickel, die Arseniksäure enthält, mit Hydrothionammoniak niederzuschlagen, welches das Nickel, aber nicht die Arseniksäure niederschlägt; aber nicht bloſs das Nickel wird von dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel aufgelöst, sondern es bildet sich auch durch eine besondere Verwandtschaft des Nickels in der Fällung selbst eine Verbindung von Arseniknickel und Schwefelnickel, und daher ist der Niederschlag nicht frei von Arsenik. Das auf dem nassen Wege gebildete Schwefelnickel wird mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Salzsäure aufgelöst; aber die arsenikhaltige Verbindung ist darin unauflöslich. — Schwefelnickel besteht aus 64,77 Th. Metall und 35,23 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 54,13 Th. Schwefel auf. Arfwedson hat eine andere

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0154-9 DFG

Schwefelungsstufe des Nickels entdeckt, die man erhält, wenn man über glühendes, schwefelsaures Nickeloxyd Wasserstoffgas streichen läſst. Im Anfange der Operation bekömmt man schweflichtsaures Gas und Wasser, und das Salz verwandelt sich in eine blaſsgelbe, metallische Masse, die bei einer erhöheten Temperatur leicht schmilzt.

Diese Verbindung unterscheidet sich von der vorigen dadurch, daſs sie lichter von Farbe und leichtflüssiger ist. Das Nickel ist darin mit der Hälfte so viel Schwefel als in dem vorigen verbunden, das heiſst, 100 Th. Metall nehmen darin 27,07 Th. Schwefel auf.

Phosphor verbindet sich leicht mit Nickel zu einer weiſsen, ziemlich leicht schmelzbaren und im Bruch faserigen Masse. Bei dem Glühen in offener Luft wird sie zersetzt. Mit Kohle verbindet sich das Nickel, wenn beide zusammengeschmolzen werden. Bei der Auflösung des Nickelmetalls in Salzsäure bleibt Nickelgraphit zurück, welches dem Ansehen nach dem Graphit gleicht.

Das Nickel verbindet sich leicht mit dem Arsenik und hält es sehr fest, selbst in der gröſsten Hitze. Die Legirung wird vom Magnet nicht angezogen. Es kommen zwei Stufen von Arseniknickel im Mineralreich vor, wovon die niedrigste das Kupfernickel ist. Dieses hat eine gelbliche Kupferfarbe und vielen Glanz, ist niemals krystallisirt gefunden worden, und ist so zusammengesetzt, daſs, wenn es oxydirt wird, neutrales arseniksaures Nickeloxyd daraus entsteht. Das andere enthält mehr Arsenik, ist weiſs von Farbe und giebt, wenn es in verschlossenen Gefäſsen erhitzt wird, metallisches Arsenik, und es bleibt Kupfernickel zurück. Es hat den Namen Arseniknickel erhalten. Auſserdem kommt bei Loos eine Verbindung von Schwefelnickel mit Arseniknickel vor, die den Namen Nickelglanz erhalten hat. Diese ist so zusammengesetzt, daſs das Nickel darin mit der Quantität Schwefel und der Quantität Arsenik auf einmal verbunden ist, welche nothwendig ist, damit jedes für sich in oxydirtem Zustande mit dem Nickeloxyd ein neutrales Salz geben könnte. Wenn das durch Niederschlagen bereitete arse-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0155-5 DFG

niksaure Nickeloxyd durch Kohlenpulver reducirt wird, so erhält man ein weifses, ungeschmeidiges, im Bruch feinkörniges und gar nicht magnetisches Metallkorn, worin das Nickel halb so viel Arsenik als im Kupfernickel enthält. Ein geringer Zusatz von Arsenik zum Nickel benimmt demselben nicht die Geschmeidigkeit und magnetische Kraft, aber macht es leichtflüssiger, wodurch man oft bei Löthrohrsversuchen ein geschmeidiges und magnetisches Nickelkorn bekommt, obgleich das reine Metall vor dem Löthrohr nicht geschmolzen werden kann. Mit Titan kann Nickel zusammengeschmolzen werden. Mit Antimon giebt es eine bleifarbige Legirung, mit Zink eine weifse und spröde Masse, die einen Bestandtheil des Packfongs der Chinesen ausmacht. Die Verbindung von Zinn mit Nickel ist weifs und spröde, und kann bei einer sehr hohen Temperatur entzündet werden. Nickel und Eisen, so wie Nickel und Kobalt, lassen sich zusammenschmelzen; aber alle Legirungen des Nickels sind wenig bekannt und mit vielen Metallen hat man nicht einmal versucht es zusammenzuschmelzen. Mit Quecksilber hat man wenigstens bis jetzt das Nickel nicht verbinden können. Die am meisten angewandte Legirung von Nickel ist eine Mischung von Kupfer, Zinn und Zink mit Nickel, die unter dem Namen Packfong oder Tutenag lange in China bekannt gewesen ist. Sie ist weifs von Farbe, die sich bei einem geringeren Gehalt an Nickel etwas ins Gelbe zieht, ist geschmeidig, kann zu gegossenen Arbeiten, als zu Leuchtern, Beschlägen auf Pferdegeschirren, Waffen u. s. w., angewendet werden, bei welchen es die gewöhnlichen Bronzarbeiten, sowohl durch seine Dauerhaftigkeit als durch die Gleichheit der Farbe, übertrifft, wodurch es ein tägliches Scheuern vertragen kann, da im Gegentheil die Versilberung, ohne abgenutzt zu werden, nicht oft gereinigt werden darf. Späteren Nachrichten zufolge giebt es in China zwei Arten von dieser Legirung. Die eine ist von weifser Farbe, enthält mehr Nickel, steht hoch im Preise und darf nicht aus dem Lande geführt werden. Die andere ist gelblich und wird als Handelswaare in grofser Menge aus China aus-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0156-1 DFG

geführt. Gahn, welcher nickelhaltigen Schwefelkies in der Gegend von Fahlun fand, hat darauf eine Fabrication von Packfong gegründet, die noch fortgesetzt wird. Wenn ich mich nicht irre, so hat auch Gahn zuerst entdeckt, daſs die Geschmeidigkeit des weiſsen chinesischen Metalls von dem Nickelgehalte herrührt.

Nickelsalze.

Wenn Bucholz's Versuche, salzsaures Nickeloxydul hervorzubringen, durch künftige Untersuchungen bestätigt werden sollten, so hat das Nickel zwei Reihen von Salzen. Wir kennen bis jetzt bloſs seine Oxydsalze, dessen allgemeine Charaktere sind: eine grüne oder gelbgrüne Farbe, ein süſslicher, nachher metallischer Geschmack, daſs sie von Blutlauge mit grünlichhellgelber, von Hydrothionalkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen werden, und daſs aus den Salzen, welche mit den stärkeren Säuren gebildet werden, mit Schwefelwasserstoffgas kein Niederschlag erfolgt. Nach Tupputi's Versuchen wird das Nickel metallisch von keinem anderen Metall niedergeschlagen; aber Zink fällt einen Theil davon als ein grünes Oxydhydrat nieder, wenn die Luft Zutritt hat.

Schwefelsaures Nickeloxyd wird erhalten, sowohl wenn das Metall durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, als auch wenn man das Oxyd in dieser Säure auflöst. Die concentrirte Schwefelsäure löst sogar beim Kochen wenig oder gar nichts von diesem Metall auf. Die Auflösung schieſst nach dem Abdampfen in smaragdgrüne Krystalle an. Dieses Salz wird in dem Dreifachen seines Gewichts Wasser von $+10°$ aufgelöst. In trockener Luft verwittert es zu einem weiſsen Mehl. Es wird weder von Alkohol noch von Aether aufgelöst. Es enthält, nach Tupputi, 45 Th. Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 7 Mal so groſs als der des Nickeloxyds ist. Basisches schwefelsaures Nickeloxyd erhält man, wenn das neutrale Salz mit Alkali gefällt wird, welches nicht in Ueberschuſs zugesetzt werden darf. Es bildet ein grünes, unauflösliches Pulver. Nach Tup-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0157-6 DFG

puti wird dasselbe basische Salz gebildet, wenn man das neutrale Salz gelinde glüht. Wasser löst dann eine geringe Menge davon auf, und die Auflösung reagirt, so wie die basischen Bleisalze, alkalisch. Salpetersaures Nickeloxyd schiefst in blaugrüne Krystalle an, wird in 2 Th. kaltem Wasser aufgelöst, auch von Alkohol aufgenommen, verwittert in trockener Luft und zerfliefst bei feuchter Witterung. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt, giebt erst ein gelbgrünes, basisches Salz, und darauf, wenn die Hitze in offenen Gefäfsen vermehrt wird, Superoxyd, welches durch stärkeres Glühen wieder zersetzt wird und darin von beinahe $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des krystallisirten Salzes am Oxyd zurückläfst. Salzsaures Nickeloxyd wird sowohl durch Auflösung des Metalls in kochender Salzsäure, als auch wenn das Oxyd in dieser Säure aufgelöst wird, erhalten. Das Salz schiefst in smaragdgrüne Krystalle an, welche verwittern oder zerfliefsen, je nachdem die Luft trocken oder feucht ist. In Alkohol wird es nur langsam aufgelöst. In einer höheren Temperatur verliert es sein Krystallwasser und wird gelb. Man entdeckt darin leicht einen Kobaltgehalt, wenn man damit auf einem Papier schreibt und die getrocknete Schrift gelinde erhitzt, die bei reinem Salze eine gelbe Farbe bekommt, aber von dem geringsten Kobaltgehalt einen Stich ins Grüne erhält. Bei anfangendem Glühen sublimirt es sich zu einem goldgelben, glänzenden, schuppigen Salze, worin Bucholz eine niedrige Oxydationsstufe des Nickels vermuthet hat. Entwickelung von oxydirter Salzsäure beim Erhitzen der Masse scheint dafür zu sprechen; aber die Eigenschaft des Sublimats, nachdem es einige Tage der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, zur grünen, klaren Flüssigkeit zu zerfliefsen, scheint das Gegentheil anzudeuten. Die Salzsäure giebt mit dem Nickeloxyd, so wie die vorhergehenden Säuren, ein schwerauflösliches, basisches Salz, welches auf geröthetem Lackmuspapier die blaue Farbe wiederherstellt. Phosphorsaures Nickeloxyd erhält man am besten durch doppelte Zersetzung, aber es kann auch gebildet werden, wenn

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0158-2 DFG

das Nickel durch Kochen in verdünnter Phosphorsäure aufgelöst wird. Dieses Salz hat eine hellgrüne Farbe und wird als ein Pulver niedergeschlagen, welches sich in dieser Säure auflöst. Kohlensaures Nickeloxyd ist ein äpfelgrünes Pulver, welches in einem Ueberschuſs des Fällungsmittels aufgelöst wird. Bei dem Glühen wird es zersetzt, giebt in verschlossenen Gefäſsen Oxyd, und in offenen, wenn es nicht zu strenge erhitzt wird, Superoxyd. Das geglühete Nickeloxyd soll, nach Proust, allmählig aus der Luft Kohlensäure und Wasser aufnehmen, wobei es seine graue Farbe in eine grüne verändert. Nach Berthiers Versuchen giebt es zwei Verbindungen von Nickeloxyd mit Kohlensäure. Wenn eine Nickelauflösung mit einem mit Kohlensäure vollkommen gesättigten Alkali niedergeschlagen wird, so bekommt man einen hellgrünen Niederschlag, der im Sonnenlicht zum leichten Pulver zerfällt. Die andere Verbindung hingegen erhält man von gewöhnlichem kohlensauren Alkali, sie ist äpfelgrün und wird im Sonnenlicht nicht verändert. Aus den Analysen, die er angestellt hat, erhellt, daſs sie beide Wasser enthalten, aber daſs sie wahrscheinlich Verbindungen von kohlensaurem Nickeloxyd mit Nickelhydrat sind, so wie es mit den Kupfer- und Zinkoxyden der Fall ist. Fluſssaures Nickeloxyd ist auflöslich und schieſst in smaragdgrüne Krystalle an. Boraxsaures Nickeloxyd ist ein unauflösliches, blaſsgrünes Pulver, welches in Säuren aufgelöst wird und in Feuer zu einem hyazinthfarbigen Glase schmilzt. Selensaures Nickeloxyd ist ein unauflöslicher, blaſs-äpfelgrüner Niederschlag. Das saure Salz ist auflöslich und trocknet zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Masse ein. Arseniksaures Nickeloxyd ist ein blaſsgrünes, unauflösliches Pulver, welches in einem Ueberschuſs von Säure aufgelöst wird. Es verliert bei dem Glühen sein Krystallwasser, nimmt auf kurze Zeit eine Hyazinthfarbe und endlich eine hellgelbe Farbe an. Nach Berthier ist das durch doppelte Zersetzung niedergeschlagene Salz immer basisch und enthält die Säure mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base gesättigt, als es im neutralen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0159-1 DFG

Salze aufnehmen sollte. Es kommt als ein helles, grünliches Pulver im Mineralreiche vor, welches Wasser enthält, dessen Sauerstoffgehalt 9 Mal so grofs als der des Nickeloxyds ist. Arsenichtsaures Nickeloxyd gleicht dem vorhergehenden dem Ansehen nach, aber es wird bei dem Glühen erst schwarz, darauf wird arsenichte Säure sublimirt, und es bleibt basisches arseniksaures Nickeloxyd mit hellgrüner Farbe zurück. Molybdänsaures Nickeloxyd ist ein hellgrünes, in kochendem Wasser auflösliches Pulver. Chromsaures Nikkeloxyd giebt ein rothes, zerfliefsendes Salz, welches bei dem Eintrocknen Zeichen von federähnlichen Krystallen giebt. Die Alkalien scheinen aus seiner Auflösung eine basische, rothgelbe, unauflösliche Verbindung zu fällen, die auch erhalten wird, wenn das auflösliche Salz mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Nickeloxyd digerirt wird. Antimonsaures und tellursaures Nickeloxyd sind beide blafsgrün, beinahe weifs und unauflöslich. Essigsaures Nickeloxyd schiefst in grüne Krystalle an, hat einen süfslichen Geschmack, wird in 6 Theilen kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol aufgelöst, und verwittert etwas an der Luft. Kleesaures Nikkeloxyd ist ein unauflösliches, hellgrünes Pulver, welches in überschüssiger Kleesäure nicht aufgelöst wird. Die Kleesäure schlägt es aus allen neutralen Nickelauflösungen nieder. Es giebt, wenn es in Destillationsgefäfsen erhitzt wird, metallisches Nickel, und es entweicht kohlensaures Gas. Weinsteinsaures Nickeloxyd gleicht dem Vorhergehenden dem Ansehen nach. Es wird in einem Ueberschufs von Weinsteinsäure aufgelöst. Citronensaures Nickeloxyd gleicht dem Ansehen und den Eigenschaften nach dem weinsteinsauren. Benzoësaures Nickeloxyd ist auflöslich und schiefst in blafsgrüne, blätterige Krystalle an, die sowohl in Wasser als in Alkohol leicht aufgelöst werden und in der Luft verwittern. Bernsteinsaures Nickeloxyd schiefst in kleine, klare, äpfelgrüne, in Wasser schwerauflösliche Krystalle an. Ameisensaures Nickeloxyd schiefst in dünne,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0160-2 DFG

lange, grüne Krystalle an, die sich schwer auflösen lassen. Nickelcyan oder blausaures Nickeloxyd wird als ein hellgelbes Pulver, welches einen Stich ins Grüne hat, niedergeschlagen; es wird sogleich nach dem Fällen von kaustischem Ammoniak mit einer schmutzigen Rosenfarbe niedergeschlagen, aber es fällt nach einer Weile in seidenglänzenden, gelblich-rosenfarbigen Krystallschuppen nieder. Galläpfelauflösung giebt in einer Auflösung von reinem Nickeloxyd einen weifsen Niederschlag, welcher sogleich wieder aufgelöst und hierauf durch kaustisches Ammoniak mit dunkelgelber Farbe niedergeschlagen wird.

Doppelsalze.

Das Nickel giebt, leichter als die meisten andern Metalle, eine Menge Salze mit doppelter Base, wobei es sich besonders mit Kali, mit Zinkoxyd und mit Ammoniak verbindet, mit welchem letzteren es sowohl neutrale als auch basische Salze mit beinahe allen Säuren bildet. Ich werde diejenigen, welche man untersucht hat, erwähnen.

Schwefelsäure, Nickeloxyd und Kali schiefsen in hell-smaragdgrüne Krystalle an, die nicht an der Luft verändert werden und die zur völligen Auflösung 9 Th. kaltes Wasser erfordern. Sie enthalten Krystallwasser, dessen Sauerstoff 6 Mal so grofs als der in jeder der Basen ist, und der Sauerstoff der beiden Basen ist gleich. Kleesäure, Kali und Nickeloxyd geben ein auflösliches Salz, welches in grüne prismatische Krystalle anschiefst. Man erhält das Salz, wenn kleesaures Nickeloxyd in kleesaurem Kali aufgelöst, oder wenn saures kleesaures Kali mit Nickeloxyd gesättigt wird. Schwefelsäure, Ammoniak und Nickeloxyd schiefsen in hellgrüne Krystalle an. Es löst sich in ungefähr $1\frac{1}{2}$ Mal so viel kalten Wassers auf. Durch Glühen wird es zersetzt. Salpetersäure, Ammoniak und Nickeloxyd schiefsen in grüne Prismen an und lösen sich in 3 Mal ihres Gewichts Wasser auf. Phosphorsäure, Ammoniak und Nickeloxyd werden erhalten, wenn frisch gefälltes phosphorsaures Nickeloxyd mit phosphorsaurem Ammoniak digerirt wird;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0161-8 DFG

sie sind in Wasser unauflöslich. Kleesäure, Ammoniak und Nickeloxyd geben ein in Wasser unauflösliches Doppelsalz, welches von kaustischem Ammoniak mit grüner Farbe aufgelöst und bei dem Abdampfen des Ammoniaks wieder daraus niedergeschlagen wird. Kohlensäure, Ammoniak und Nickeloxyd geben ein in Wasser auflösliches Salz, welches bei dem freiwilligen Verdunsten des Wassers als eine krystallinische Rinde an den Wänden des Gefäſses anschieſst. — Alle Nickelsalze werden in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe aufgelöst, und wenn sie auf flachen Gefäſsen bei einer nicht zu hohen Temperatur schnell abgedampft werden, so verfliegt der Ueberschuſs des Ammoniaks und es setzt sich ein grünes, basisches Doppelsalz aus der Flüssigkeit ab. Hiervon macht jedoch die Auflösung von kohlensaurem Nickeloxyd in Ammoniak eine Ausnahme, weil es, nach Tupputi's Versuchen, bei der Abdampfung nur Oxydhydrat giebt. Schwefelsäure, Zinkoxyd und Nickeloxyd erhält man, wenn das Nickelsalz mit Zinkoxyd digerirt wird, wobei sich Nickeloxyd niederschlägt und Zink mit Entwickelung von Wasserstoff aufgelöst wird, bis sich das Doppelsalz gebildet hat, wonach das Zink nicht mehr darauf einwirkt. Die geseihete und abgedampfte Auflösung schieſst in hellgrüne Krystalle an, die der Form nach denen von schwefelsaurem Nickeloxyd gleichen und die in der Luft zu einem weiſsen Pulver verwittern.

Das Nickelmetall ist bis jetzt wenig in den Künsten angewandt worden; seine einzige Anwendung ist zur Bereitung von Packfong gewesen. Tupputi hat die Wirkung der Nickelsalze auf lebendige Hunde versucht und fand, daſs sie heftiges Erbrechen mit convulsivischen Anfällen erregen, jedoch ohne daſs das Thier davon getödtet wurde.

14. Kobalt. *(Cobaltum.)*

Kobalt kommt im Mineralreich mit Arsenik und Schwefel verbunden vor, und hat dann den Namen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0162-4 DFG

Glanzkobalt, bisweilen auch mit Arsenik und Eisen, und wird dann Speisekobalt genannt; man trifft es auch dann und wann als Oxyd und als arseniksaures, und höchst selten als schwefelsaures Kobaltoxyd, an. Das am meisten gesuchte Kobalterz ist der bei Tunaberg in Södermanland vorkommende Glanzkobalt.

Die Erze dieses Metalls sind schon früh benutzt worden, um dem Glase eine blaue Farbe zu geben. Ein Glasarbeiter, Namens Schurer, soll es im Jahr 1540 zuerst dazu angewandt haben. Das Metall selbst wurde im Jahr 1733 von einem schwedischen Chemiker, Namens Brandt, entdeckt. Den Namen Kobalt hat es von Kobolt, Cobolus, erhalten, welcher von den abergläubischen Arbeitern des Mittelalters als ein böser Berggeist angesehen war, und es scheint, dafs sie diesen Erzen deswegen einen solchen Namen gegeben haben, weil, als sie in den Bergwerken vorfielen, ihr versprechendes Ansehen die Hoffnung der Arbeiter täuschte. In späteren Zeiten, da sie zum Färben von Glas und Porzellan in Menge verbraucht wurden, sind die Kobaltgruben mit grofsem Gewinn betrieben worden.

Da dieses Metall selbst in metallischer Form nicht angewandt wird, so geschieht seine Reduction auch niemals im Grofsen, sondern es wird zu den Versuchen der Chemiker von ihnen selbst bereitet, und es ist eine sehr schwere Sache, ein völlig reines Kobaltmetall zu erhalten. Im Ganzen folgt man bei dem Ausbringen des Kobalts ganz denselben Prozessen, welche für das Nickel vorgeschrieben sind. Sowohl das Arsenik, als auch andere fremde Metalle, werden nach den bei dem ebengenannten Metall gegebenen Vorschriften abgeschieden, bis das Kobalt und das Nickel allein zurückbleiben. Sie begleiten einander so ohne Ausnahme, dafs meines Wissens keins derselben gefunden worden ist, welches nicht eine Spur vom anderen enthalten hatte.

Um das Kobalt von Nickel zu befreien, bedient man sich am liebsten einer von Laugier erfundenen Reinigungsmethode. Die Oxyde werden mit kohlensaurem Kali

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0163-9 DFG

oder Natron gefällt, mit Wasser wohl gewaschen und zu ihrer vollen Sättigung mit Kleesäure übergossen. Ueberschüssige Säure löst keins davon auf. Die Flüssigkeit wird abgegossen, und die kleesauren Salze werden in kaustischem Ammoniak aufgelöst, worauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und in einem Abdampfungsgefäſse sich selbst überlassen wird. Das Ammoniak verfliegt dann und das Nickelsalz wird als ein grünes Pulver niedergeschlagen, während das Kobaltsalz in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt. Man gieſst die klare Auflösung in ein anderes Gefäſs ab, wo sie noch 24 Stunden gelassen wird, und wenn sich kein Nickelsalz mehr abgesetzt hat, dampft man es zur Trockne ab. Sie ist jetzt nickelfrei, aber das niedergeschlagene Nickelsalz ist nicht von Kobalt befreit, es muſs noch ein oder mehrere Male auf gleiche Art mit Ammoniak behandelt werden, um den letzten Gehalt von Kobalt zu entfernen. — Hat man sich hingegen der Methode von Phillips bedient, um Nickel von Kobalt abzuscheiden (S. 523.), so erhält man, nach Ausfällung des Nickels mit kaustischem Kali, das Kobalt in der ammoniakalischen Flüssigkeit aufgelöst. Die Flüssigkeit wird abgedampft, wobei sich das Kobaltoxyd höher oxydirt und als ein braunes Pulver niederfällt.

Das Kobaltoxyd wird nicht, so wie das Nickeloxyd, in einer höheren Temperatur ohne Zusatz reducirt, und um dabei einem Ueberschuſs von Kohlenstoff vom Reductionsmittel zu entgehen, bedient man sich am liebsten des kleesauren Kobalts, welches bei einer höheren Temperatur zu kohlensaurem Gas und Kobaltmetall reducirt wird, bedeckt dieses mit metallfreiem Glaspulver und schmelzt es in einem verkitteten Tiegel, so wie ich es bei der Reduction des Nickels erwähnt habe.

Man hat die Eigenschaften des Kobalt in dem Zustande von Reinheit, welche es durch die vorhergehende Operationsmethoden erhält, noch nicht untersucht. Das nach den älteren Bereitungsmethoden durch Reduction mit Oel oder Kohlenpulver erhaltene und gewiſs nicht nickelfreie Kobalt, hat eine graue Farbe mit einem Stich ins Rothe, ist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0164-5 DFG

ist spröde, aber soll in der Rothglühhitze ein Wenig geschmeidig sein; ist ziemlich strengflüssig, fordert zum Schmelzen 130° nach Wedgewood's Pyrometer, und schiefst bei dem Abkühlen in unregelmäfsige Prismen an, welche sich zeigen, wenn man, nachdem das Metall erstarrt ist, das in der Mitte zurückbleibende ausgiefst. Es ist bei keiner bekannten Temperatur flüchtig. Sein eigenthümliches Gewicht wird verschieden angegeben: von Bergman und von französischen Chemikern zu 7,7, von Tassaert zu 8,538, und von Lampadius zu 8,7. Auch in seinem eisenfreien Zustande wird es vom Magnet angezogen; verliert aber diese Eigenschaft durch einen sehr geringen Gehalt von Arsenik. Durch Streichen mit einem Magnet kann es eine schwache magnetische Kraft annehmen und behalten.

Das Kobalt wird weder von Luft noch von Wasser angegriffen, aber bei dem Rothglühen oxydirt es sich langsam, und bei einer sehr hohen Temperatur entzündet es sich und brennt mit einer rothen Flamme. Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es nur langsam und erst mit Hülfe der Wärme aufgelöst, wobei Wasserstoffgas sich entwickelt.

Das Kobalt scheint drei Oxydationsstufen zu haben, Oxyd, Superoxyd und eine Säure. *a)* Das Oxyd wird erhalten, sowohl wenn das Kobalt in offener Luft strenge geglüht, als auch wenn es in Salpetersäure oder kochender Salzsäure aufgelöst wird. Das durch Glühen des kohlensauren Salzes erhaltene Oxyd ist grünlichgrau, und das durch Verbrennen des Metalls bereitete blau oder blaugrau. Durch kaustisches Kali aus seiner Auflösung in Säuren niedergeschlagen, ist es von schöner blauer Farbe, und wenn der Niederschlag eine Weile gekocht wird, so wird es nach und nach violett und bisweilen schmutzigroth. Nach Proust's Untersuchung ist dieser schmutzigrothe Niederschlag das Hydrat des Oxyds, giebt, wenn es in einer Retorte geglüht wird, Wasser, und läfst das Oxyd mit seiner graugrünen Farbe zurück. Läfst man das mit kaustischem Alkali niedergeschlagene Oxyd in freier Luft

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0165-1 DFG

stehen, so färbt es sich allmählig schmutzig-grün, und behält bei dem Trocknen diese Farbe, wenn es vor dem Trocknen nicht erhitzt wird. Das blaue Oxyd ist dieser Veränderung schneller unterworfen, als das Hydrat, welches durch schnelles Trocknen meistens unverändert erhalten werden kann, und welches nach dem Trocknen vollkommen unverändert bleibt. Dasselbe grüne Oxyd wird erhalten, wenn man in kaltem, lufthaltigem Wasser, wozu man ein Wenig kaustisches Kali gemischt hat, eine Auflösung von Kobalt gieſst; aber es entsteht nicht, wenn das Wasser vorher durch Kochen von Luft befreit war; es scheidet sich dann nur blaues Oxyd aus. Proust hat gezeigt, daſs es eine Verbindung von Oxyd mit Superoxyd ist, weil es, mit Essig behandelt, mit einem Rückstande von Superoxyd aufgelöst wird.

Das Kobaltoxyd wird bei dem Schmelzen mit Glasflüssen von diesen aufgelöst, welchen es eine im Tageslicht blaue und im Kerzenlicht violette Farbe mittheilt, die, wenn man das Kobaltoxyd sehr verdünnt, röthlich wird, und es ist dabei eine so geringe Quantität nöthig, um das Glas zu färben, daſs gewiſs kein färbender Stoff so viel Intensität wie dieser besitzt. Bei einem zu groſsem Zusatz erscheint das Glas schwarz. Schmilzt man Borax mit Kobaltoxyd zusammen und löst darauf die Glasmasse in einem verschlossenen Gefäſse in Wasser auf, so bleibt das Oxyd als eine blaue, voluminöse Masse zurück. Erhitzt man das Oxyd mit Boraxglas auf einem Porzellanscherben, so wird es stärker oxydirt, und man erhält eine schwarze Masse, die mit Manganoxyd gemischt in der Emaillenmalerei als schwarze Farbe benutzt wird. Bei verstärktem Rothglühen wird es wieder zu blauem Glase reducirt. Mit den Alkalien und vielleicht auch mit den Erden verbindet sich das Kobaltoxyd. In kaustischem Kali wird es bei dem Schmelzen mit blauer Farbe aufgelöst; die Auflösung wird sowohl von Wasser, als auch in freier Luft zersetzt; im ersten Fall wird Oxyd und in letzterem Superoxyd abgeschieden. Sowohl in kaustischem als auch in kohlensaurem Ammoniak wird das Kobaltoxyd mit ro-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0166-6
DFG

ther Farbe aufgelöst, und wird von kaustischem Alkali daraus nicht niedergeschlagen. Es ist wahrscheinlich, dafs das Kobaltoxyd, so wie das Nickeloxyd, auch zu anderen Salzbasen Verwandtschaft hat, und dafs das Ammoniak es nicht aus diesen Verbindungen vollkommen aufzunehmen vermag. Von diesen sind besonders die Verbindungen des Kobaltoxyds mit Talkerde, Thonerde und Zinkoxyd merkwürdig. Wenn Talkerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, getrocknet und geglüht wird, so erhält es eine schwache rosenrothe Farbe, die jedoch so ausgezeichnet ist, dafs man bei Löthrohrproben die Anwesenheit der Talkerde in Mineralien erkennt, die nicht Metalloxyde oder Thonerde enthalten, wenn das Mineral mit Wasser zum Pulver gerieben und ein Tropfen der Mischung auf die Kohle getröpfelt und eingetrocknet wird, wonach man ein Wenig salpetersaures Kobaltoxyd zusetzt, eintrocknet und aufs Neue starkglüht. Die Masse wird dann nach dem Abkühlen mehr oder weniger, aber immer schwachroth, je nachdem sie mehr oder weniger Talkerde enthielt. Läfst sie sich schmelzen, so wird die rothe Farbe noch stärker. Die Verbindung des Kobaltoxyds mit Thonerde wird erhalten, wenn ein eisenfreies Thonerdesalz, z. B. römischer Alaun, mit völlig reiner Kobaltauflösung gemischt und mit Alkali niedergeschlagen wird, wonach man den Niederschlag gut aussüfst, trocknet und stark glüht. Man erhält dann ein schönes blaues Pulver, welches an Reinheit der Farbe mit Ultramarin verglichen werden kann, und welches durch verschiedene Zusätze von Kobalt von einer höheren oder tieferen Farbe erhalten werden kann. Aber zur Vollkommenheit der Farbe ist eine völlige Abwesenheit von Eisen und Nickel nöthig. Man kann es auch bekommen, wenn schon niedergeschlagene Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, eingetrocknet und geglüht wird. Es kann auf eben angeführte Art zum Erkennen der Thonerde vor dem Löthrohr und zur Entdeckung der Anwesenheit dieser Erde in Mineralien, die nicht Metalloxyde enthalten, angewandt werden. Die gebrannte Masse wird davon blau, man mufs sich aber hü-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0167-2
DFG

ten, daſs sie nicht schmilzt, denn das Geschmolzene wird blau, wenn auch keine Thonerde darin enthalten sein sollte. Diese blaue Farbe, so wie die Anwendung des Kobaltoxyds als Reagens vor dem Löthrohr, wurde von Gahn entdeckt. Die Farbe kann bei Tageslicht als Ultramarin angewandt werden, aber bei Feuerlicht hat sie, wie alles Kobaltblau, eine violette Farbe. Die Verbindung mit Zinkoxyd bekommt man auf gleiche Art, wie die mit Thonerde, wenn man statt des Thonerdesalzes ein eisenfreies Zinksalz wählt. Die geglühete Verbindung ist grün. Sie hat den Namen Rinmans grüne Farbe erhalten, nach Rinman, welcher sie entdeckte; aber die Schönheit der Farbe entspricht nicht ihrer Kostbarkeit, sie ist also nie in Gebrauch gekommen. Die Zusammensetzung des Kobaltoxyds kommt, nach Rothoffs Analyse, derjenigen des Nickeloxyds so nahe, daſs man sie wohl als von ganz gleicher Zusammensetzung halten könnte. 100 Th. Kobalt nehmen 27,097 Th. Sauerstoff auf. Das Oxyd besteht aus 78,62 Th. Metall und 21,32 Th. Sauerstoff.

b) Das Superoxyd bekommt man, wenn das neugefällte Oxyd bei einer erhöheten Temperatur dem Zutritt der Luft ausgesetzt, oder wenn es mit einer Auflösung von oxydirt salzsaurem Kalk geschüttelt wird. Es nimmt dabei eine braune und endlich eine schwarze Farbe an. Gepulvert zeigt es eine Umbrafarbe. Es kommt bisweilen als Mineral vor. Bei dunkelem Rothglühen wird es mit Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt und giebt Oxyd. Es wird in anderen Säuren als Salzsäure nicht aufgelöst, und diese Säure reducirt es, unter Entwickelung von Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, zum Oxyd. Dieses Superoxyd wird auch erhalten, wenn man salpetersaures Kobaltoxyd bis zum Zerlegen der Säure erhitzt, wobei das Superoxyd nach und nach gebildet wird. Digerirt man es mit kaustischem Ammoniak, so wird es aufgelöst, wobei ein Theil des Ammoniaks zersetzt und Stickstoffgas entwickelt wird. Nach Rothoffs Analyse enthält das Superoxyd 29,03 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen darin 40,68 Th. Sauerstoff, d. i. $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als im Oxyd, auf.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0168-8 DFG

c) Kobaltsäure. Wenn ein Kobaltsalz in verschlossenen Gefäßen mit kaustischem Ammoniak übergossen wird, so löset sich ein Theil des Oxyds im Ammoniak auf, und ein anderer Theil wird als ein blaues Pulver zurückgelassen. Die Auflösung enthält ein Doppelsalz des Oxyds. Kommt aber die Luft hinzu, so löset sich das Oxyd nach und nach auf, indem es sich höher oxydirt, und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an. Bedient man sich dazu des salpetersauren Kobaltoxyds, so kann man ein krystallisirtes ammoniakalisches Salz bekommen, welches eine Verbindung von salpetersaurem mit kobaltsaurem Ammoniak zu sein scheint. Bis jetzt ist die Kobaltsäure nicht weiter bekannt; wir verdanken L. Gmelins Beobachtungen das Wenige, was wir davon wissen, obwohl schon im Jahre 1797 Bregnatelli fälschlich glaubte, diese Säure entdeckt zu haben, und Fiedler im Jahre 1801 bestimmt die ebengesuchte Verbindung mit Salpetersäure und Ammoniak als Kobaltsäure enthaltend angab. Auch Pfaff hatte zu beweisen versucht, daſs das Kobaltoxyd in der ammoniakalischen Auflösung sich höher oxydire.

Kobalt verbindet sich leicht mit Schwefel, wenn Schwefel auf *das geglühete Metall* gestreut wird. Die Verbindung geschieht mit den Erscheinungen des Verbrennens, und das neugebildete Schwefelkobalt schmilzt bei der dabei entwickelten Hitze. Es ist graugelb von Farbe, metallischglänzend und krystallinisch. Man erhält diese Verbindung auch, wenn Kobaltoxyd mit Schwefel geglüht wird. Das Kobaltmetall wird im Schmelzen von Schwefelalkali aufgelöst. Auf dem nassen Wege bekommt man Schwefelkobalt, wenn ein neutrales Kobaltsalz durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, wobei die Fällung fortfährt, bis das Salz einen gewissen Ueberschuſs von Säure erhält. Wenn man daher freie Säure zusetzt, wird nichts vom Kobalt niedergeschlagen, und man scheidet es auf diese Art von Metallen ab, die von Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen niedergeschlagen werden. Aus essigsaurem Kobalt wird der gröſste Theil des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0169-6 DFG

Metallgehalts niedergeschlagen, wenn die Auflösung verdünnt ist. Man erhält es auch, wenn Kobaltsalze mit Hydrothionalkali gemischt werden, wobei ein schwarzer Niederschlag sich bildet, welcher in Hydrothionammoniak nicht aufgelöst wird, aber welcher in Hydrothionkali auflöslich sein soll. Schwefelkobalt besteht aus 64,64 Th. Kobalt und 35,36 Th. Schwefel, oder 100 Th. Kobalt nehmen 54,5 Th. Schwefel auf. Arfvedson hat gefunden, daſs, wenn Wasserstoffgas über glühendes schwefelsaures Kobaltoxyd geleitet wird, dieses Salz sich zersetzt; es entstehen schweflichtsaures Gas und Wasser, und die geglühete Masse hinterläſst eine Verbindung von Kobaltoxyd und Schwefelkobalt, auf welche das Wasserstoffgas nicht weiter einwirkt. Das Kobalt ist in diesem Oxysulphuretum zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. — Säuren lösen das Kobaltoxyd daraus mit Hinterlassung des Schwefelkobalts, welches nur von starker Salzsäure und zwar langsam angegriffen wird, auf. Wenn über dieses Oxysulphuretum Schwefelwasserstoff geleitet wurde, entstand eine höhere Schwefelungsstufe des Kobalts, welche nicht ganz $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Schwefel als die gewöhnliche enthielt, und die Arfvedson nicht weiter untersucht hat.

Phosphorkobalt wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es ist leichtflüssig, blauweiſs, spröde und läuft in der Luft an. Es soll $\frac{1}{15}$ Phosphor enthalten.

Selen verbindet sich mit Kobalt unter Feuererscheinung und schmilzt zu einer dunkelgrauen, metallischglänzenden, im Bruch blätterigen Masse. Mit Arsenik verbindet sich das Kobalt leicht. Diese Verbindung kommt als Mineral vor und macht einen Theil des gewöhnlichen Kobalterzes aus. Bei der Destillation in verschlossenen Gefäſsen wird es zersetzt, wobei sich ein Theil des Arseniks sublimirt und ein weniger arsenikhaltiges Kobalt zurückbleibt. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur zur weiſsen, spröden, gar nicht magnetischen Masse. Das unter dem Namen Glanzkobalt vorkommende Kobalterz, ist eine Verbindung von Kobalt mit Schwefel und Arsenik

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0170-8 DFG

in einem solchen Verhältnisse, daſs ein jedes der letzteren für sich, wenn sie in Säuren verwandelt werden, mit dem Oxyd des ganzen Kobaltgehalts ein neutrales Salz bilden würden. Mit Antimon giebt Kobalt eine spröde Legirung. Die Verbindungen des Kobalts mit den edlen Metallen habe ich schon erwähnt. Mit Quecksilber kann es nicht unmittelbar verbunden werden, und man kennt kein Kobaltamalgama. Mit Zink verbindet es sich sehr schwer; einige Chemiker behaupten, daſs sie sich nicht verbinden können. Mit Zinn giebt es eine blauweiſse, etwas geschmeidige Mischung. Mit Wismuth hat man es nicht verbinden können. Auch mit Blei verbindet es sich schwer, und beide Metalle liegen nach dem Zusammenschmelzen in zwei verschiedenen Königen, welche jedoch eine kleine Beimischung von einander haben. L. Gmelin behauptet, daſs er sie in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen hat, dadurch, daſs er Scheiben von Blei in einen Tiegel legte, diese mit Kobalt und dann mit Kohlen bestreute. Die Mischungen besitzen die Charaktere des vorwaltenden Metalls, obgleich sie immer wenig geschmeidig, und härter als Blei sind.

Kobaltsalze.

Diese Salze zeichnen sich durch eine rothe oder rothbraune Farbe aus. Die auflöslichen haben einen zusammenziehenden, wenig metallischen Geschmack, werden von Hydrothionalkali mit schwarzer, von kaustischem Alkali mit blauer oder grüner, von Blutlauge mit graugrüner, und von kohlensaurem Alkali mit hellrother Farbe niedergeschlagen. Zink schlägt das Kobalt daraus nicht metallisch nieder.

Schwefelsaures Kobaltoxyd erhält man sowohl wenn Kobaltpulver in kochender, concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, als wenn das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure digerirt wird. Die Auflösung des Salzes ist roth; es krystallisirt nach dem Abdampfen in rothen Krystallen. In 24 Th. kalten Wassers ist es auflöslich, aber es löst sich nicht in Alkohol auf. Es verwittert an der Luft, ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0171-3 DFG

liert in der Wärme sein Krystallwasser, und wird dann rosenroth. Bei strengem und lange fortgesetztem Glühen wird es zersetzt und giebt ein schwarzblaues Oxyd. Nach Mitscherlich's Versuchen enthält es 43,92 pC. Krystallwasser, dessen Sauerstoff 6 Mal so viel als in der Base beträgt. Basisches schwefelsaures Kobaltoxyd bekommt man, wenn das neutrale Salz mit einer Quantität kaustischem Alkali gemischt wird, die den ganzen Kobaltgehalt nicht niederschlagen kann. Es ist in Wasser unauflöslich und von fleischrother Farbe. Es soll als Mineral vorkommen. Salpetersaures Kobaltoxyd giebt eine rosenrothe Auflösung, und schiefst in kleine, rothe, prismatische Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit aufnehmen, nur langsam an. Die Krystalle schmelzen in der Wärme in ihrem Krystallwasser. Bei fortgesetztem Abdampfen wird das Salz zerlegt, und es setzt sich Superoxyd ab. Salzsaures Kobaltoxyd bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas, wenn Kobalt mit concentrirter Salzsäure gekocht wird; man erhält es ebenfalls, wenn Kobaltoxyd in verdünnter Salzsäure aufgelöst, oder wenn das Superoxyd mit derselben Säure digerirt wird, wobei Salzsäure-Superoxydul oder Chlor sich entwickelt. Die Auflösung ist roth; aber wenn sie einen grofsen Ueberschufs von Säure enthält, oder wenn sie im concentrirten Zustande erwärmt wird, so bekommt sie eine blaue Farbe. Gewöhnlich nimmt sie dann eine grüne Farbe an, aber dieses beweist, dafs sie Nickeloxyd oder Eisenoxyd enthält. Das Salz schiefst in kleine, granatrothe Krystalle an, die an der Luft unverändert bleiben. Sie schmelzen in ihrem Krystallwasser und werden in Alkohol aufgelöst. Dampft man die Auflösung so lange ab, bis sie blau wird, so krystallisirt, nach Proust, ein blaues, wasserfreies Salz daraus. Setzt man das rothe Salz einer höheren Temperatur aus, so entweicht mit dem Krystallwasser eine Portion Salzsäure, und es bleibt ein basisches Salz zurück, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, dafs sich wasserfreies, salzsaures Kobaltoxyd sublimirt und Kobaltoxyd zurück bleibt. Das sublimirte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0172-9 DFG

Salz ist bläulich, wenn es noch warm ist, aber es nimmt während des Abkühlens eine schwache rothe Farbe an. Es läſst sich fett anfühlen, ist sehr voluminös, und wird Anfangs äuſserst langsam in Wasser aufgelöst; aber der Luft ausgesetzt zieht es allmählig Krystallwasser an, wird hellroth und löst sich dann leicht auf. In diesem Fall gleicht es dem wasserfreien Alaun, dem wasserfreien schwefelsauren Eisenoxydul und mehreren ihres Krystallwassers beraubten Salzen. Die Eigenschaft des salzsauren Kobaltoxyds, wenn es Nickeloxyd oder Eisenoxyd enthält, bei dem Erwärmen grün zu werden, hat zu einer sympathetischen Dinte Veranlassung gegeben, welche im Anfange des Jahres 1700 von Waitz erfunden und später von Hellot beschrieben wurde. Man löst 1 Th. Glanzkobalt in 3 Th. Scheidewasser auf, verdünnt die Auflösung mit 24 Th. Wasser, filtrirt und mischt sie mit 1 Th. Salmiak oder Kochsalz. Wenn man mit dieser verdünnten Kobaltauflösung schreibt, werden die getrockneten Buchstaben nicht sichtbar, weil die rothe Farbe des Salzes äuſserst schwach ist; aber erwärmt man das Papier an einem Feuer oder auf einem Ofen, so kommt die Schrift mit einer schönen grünen Farbe zum Vorschein. Da das Salz während des Abkühlens an der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht, so verschwinden die Buchstaben. Erhitzt man das Papier zu stark, so nimmt die Schrift eine schwarze Farbe an und verschwindet nicht mehr. Jedesmal, wenn die Schrift erhitzt wird, entweicht ein Wenig Salzsäure, und es bildet sich basisches Salz, dessen dunkele Farbe die Schrift nachher leserlicher macht, so daſs, wenn der Versuch oft wiederholt wurde, die Schrift mit einer braunrothen Farbe sichtbar wird, die in demselben Verhältniſs durch Erwärmen eine weniger schöne grüne Farbe bekommt. Man kann ein Landschaftsgemälde, welches den Winter vorstellt, so ausführen, daſs das Laub an den Bäumen und das Gras an der Erde mit dieser Dinte, Beeren und Blumen mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd, gelbe Blumen und Früchte mit salzsaurem Kupferoxyd, und blaue Blumen mit einer Auflösung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0173-5 DFG

von eisen- und nickelfreiem essigsauren Kobaltoxyd gemacht werden. Wenn dieses Wintergemälde mit Vorsicht erwärmt wird, kommt die versteckte Vegetation allmählig zum Vorschein und es stellt den Sommer vor. **Phosphorsaures Kobaltoxyd** ist unauflöslich und wird in dunkelvioletten Flocken niedergeschlagen. Es wird mit einer dunkelen Weinfarbe von überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Mischt man 1 Th. reines phosphorsaures Kobaltoxyd aufs genaueste mit $1\frac{1}{2}$, 2 oder 3 Th. reiner Thonerde, und erhitzt darauf das Gemenge in einem bedeckten Tiegel bis zum vollen Weifsglühen, so erhält man eine blaue Farbe, die der vorherbeschriebenen gleicht und beim Tageslicht an Schönheit und Brauchbarkeit dem Ultramarin nicht nachsteht. Ihre Tiefe hängt von verschiedenen Zusätzen von Thonerde ab, die das färbende Salz verdünnt. Ein nickelfreies Kobaltsalz, eine eisenfreie Thonerde und strenge Hitze sind nöthig, um der Farbe ihre höchste Schönheit zu geben. Diese Farbe wurde von Thenard entdeckt. Jodsaures Kobaltoxyd wird mit rother Farbe in Wasser aufgelöst; ist übrigens unbekannt. Flufsspathsaures Kobaltoxyd ist auflöslich und schiefst in kleine, rosenfarbige Krystalle an. Von Wasser wird es in ein auflösliches saures und in ein unauflösliches basisches Salz zerlegt. Boraxsaures Kobaltoxyd ist ein blafsrothes Pulver, welches in Feuer zu einem blauen Glase schmilzt. Kohlensaures Kobaltoxyd ist ein rosenrothes Pulver, welches in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels aufgelöst wird. Die Auflösung wird sowohl durch Verdünnen als durch Kochen wieder niedergeschlagen. Selensaures Kobaltoxyd ist ein unauflösliches, blafsrothes Pulver. Saures selensaures Kobaltoxyd ist auflöslich und trocknet zu einem klaren, purpurrothen und glänzenden Firnifs ein. Arseniksaures Kobaltoxyd, durch Niederschlagen erhalten, ist basisch und bildet ein rosenrothes unauflösliches Pulver, welches durch einen Ueberschufs von Säure aufgelöst wird. Bei dem Glühen wird es dunkeler, aber nicht zersetzt. Es löst sich mit blauro-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0174-0 DFG

ther Farbe in Ammoniak und mit rother Farbe in Salzsäure auf. Die letztere Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas schwierig zerlegt, welches nach einer Weile eine Portion Schwefelarsenik absetzt. Kaustisches Kali zerlegt arseniksaures Kobaltoxyd, und es scheidet sich blaues Oxyd ab. Es kann, so wie das phosphorsaure Salz, durch Glühen mit 1 bis 2 Th. reiner Thonerde, eine schöne blaue Farbe geben. Dieses Salz kommt im Mineralreiche vor und enthält, nach Bucholz, die Säure mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis gesättigt, als sie im neutralen Salze aufnehmen sollte. Es enthält zugleich 23 pC. Wasser, dessen Sauerstoff 6 Mal so viel als in der Base beträgt. Es wird bei den Kobaltwerken im Grofsen bereitet und in der Handlungssprache *Chaux métallique* genannt. Man löst Glanzkobalt in Salpetersäure auf, fällt die Auflösung mit einer Auflösung von Pottasche, so lange sich arseniksaures Eisenoxyd abscheidet, welches eine weifse Farbe hat, und wenn der Niederschlag roth zu werden anfängt, hört man mit dem Zusetzen der Lauge auf, läfst die Flüssigkeit klar werden, scheidet das Klare ab, schlägt es mit Pottaschenlauge nieder, wäscht und trocknet es. In diesem Zustande wird es verkauft. Wenn das Kobalterz sehr arm ist, z. B. wie es bei Wena in Nerike gebrochen wurde, lohnt es die Scheidung des Kobalts auf dem nassen Wege nicht; aber das Kobalt kann dann, nach Eggertz's Versuchen, concentrirt werden, wenn es geröstet und niedergeschmolzen wird, so wie es mit dem Kupfererz geschieht, wobei das meiste Eisen mit dem Flufs zur Schlacke eingeht, und die niedergeschmolzene Masse lohnt dann die Kosten der Auflösung. Um einen Theil der Salpetersäure zu ersparen, kann es in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufgelöst werden. Obgleich die Arseniksäure zu der Farbe, welche das *Chaux métallique* giebt, nicht beiträgt, sucht doch der Fabrikant des letzteren sie mit dem Oxyd verbunden zu erhalten, weil sie das Gewicht dieses Oxyds vermehrt. Arsenichtsaures Kobaltoxyd gleicht dem vorhergehenden an Farbe und Ansehen. Bei dem Glühen wird es zersetzt, wobei die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0175-6 DFG

arsenichte Säure zum Theil verflüchtigt wird. In Salpetersäure wird es mit Entwickelung von nitrösem Gas aufgelöst und verwandelt sich in arseniksaures Kobaltoxyd. In Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelarsenik behandelt, wird die arsenichte Säure sogleich zersetzt und es schlägt sich Schwefelarsenik nieder, so daſs kein Arsenik mehr in der Flüssigkeit zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es zersetzt und wird mit dunkelrother Farbe von kaustischem Ammoniak aufgelöst. Es kommt als Mineral vor. Molybdänsaures Kobaltoxyd schlägt sich mit schmutziggelber Farbe nieder, aber wird roth bei dem Trocknen. Von Alkalien und von stärkeren Säuren wird es zersetzt. Chromsaures Kobaltoxyd ist ein graues, unauflösliches Pulver. Antimonsaures Kobaltoxyd mit antimonsaurem Kali in einer kochendheiſsen Auflösung von einem Kobaltsalze niedergeschlagen, löst sich Anfangs wieder in der Flüssigkeit auf, aber setzt sich dann als ein blaſsrothes Krystallmehl ab. In einer höheren Temperatur verliert es sein Krystallwasser und wird dunkelviolett, beinahe schwarz. Bis zum Glühen erhitzt, verglimmt es sehr lebhaft, wird dann weiſs, mit einem Stich ins Rothe. Antimonichtsaures Kobaltoxyd ist ein voluminöses, nicht krystallinisches Pulver, welches eine bleiche violette Farbe hat. Es wird im geringen Grade in Wasser aufgelöst. Durch Verlust seines Krystallwassers wird es schwarz, verglimmt wie das Vorhergehende und wird weiſs. Essigsaures Kobaltoxyd giebt eine rothe Auflösung, die nach dem Abdampfen eine violette, zerflieſsende Salzmasse giebt. Man erhält, nach Ilsemann, eine blaue sympathetische Dinte, wenn 1 Th. reines Kobaltoxyd in 16 Th. destillirtem Essig aufgelöst, bis zu $\frac{3}{4}$ des Volumens der Flüssigkeit abgedampft, filtrirt, zur Hälfte wieder abgedunstet und mit $\frac{1}{4}$ Kochsalz gemischt wird. Die Schrift mit dieser Dinte ist in der Kälte unsichtbar, aber wird blau in der Wärme. Kleesaures Kobaltoxyd ist ein unauflösliches, rosenrothes Pulver, welches in einem Ueberschuſs von Kleesäure nicht aufgelöst wird, und die Kleesäure schlägt das Kobaltoxyd

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0176-2 DFG

aus seinen neutralen Auflösungen nieder. Bei der Destillation wird es zersetzt, giebt Kohlensäure und Wasser, und hinterläſst metallisches Kobalt. Es enthält 19¾ pC. Wasser, dessen Sauerstoff 2 Mal so viel als der in der Basis beträgt. Weinsteinsaures Kobaltoxyd giebt ein rothes, krystallisirendes Salz. Ameisensaures Kobaltoxyd ist schwerauflöslich, schieſst in rothe Krystalle an, und wird durch einen Ueberschuſs von Säure leichter auflöslich. Cyan-Kobalt oder blausaures Kobaltoxyd ist unauflöslich und bildet einen zimmtbraunen Niederschlag. Schwefelcyan-Kobalt oder schwefelblausaures Kobaltoxyd erhält man, nach v. Grotthuſs, wenn eine Auflösung des Schwefelcyan-Kaliums in Alkohol mit schwefelsaurem Kobaltoxyd in fester Form gemischt wird, wodurch die in letzterem befindliche Schwefelsäure mit dem Kali sich mischt und unaufgelöst bleibt, während das Kobaltoxyd sich mit der Schwefelblausäure verbindet und eine schöne saphirblaue Auflösung giebt. Durch langsames Abdampfen kann man das Salz in blauen, prismatischen Krystallen erhalten, die in feuchter Luft zu einer violetten und endlich rothen Flüssigkeit zerflieſsen. Ihre Auflösung in Wasser hat eine rosenrothe Farbe, welche durch Verdünnung verschwindet und nur einen unbedeutenden Stich ins Rothe behält. Sie können als eine blaue sympathetische Dinte angewandt werden, deren Farbe durch Erwärmen hervortritt. Es wird von Ammoniak aufgelöst, und wenn man die Auflösung abdampft, so setzt sich erst ein blauer Niederschlag ab, aber unter fortgesetztem Abdampfen wird es wiederum aufgelöst und das Ammoniak wird ausgetrieben.

Doppelsalze.

Die meisten Kobaltsalze geben Doppelsalze mit Ammoniak und einige mit Kali. Schwefelsaures Kobaltoxyd mit schwefelsaurem Kali giebt ein rothes Salz, welches leichter und deutlicher als das einfache krystallisirt. Es ist so zusammengesetzt, daſs beide Basen eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten und das Kry-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0177-7 DFG

stallwasser 6 Mal so viel als der jeder Base beträgt. In der Gestalt ist es dem ihnen entsprechenden Nickel- und Zinksalze vollkommen gleich. Kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kobaltoxyd geben eine in Wasser auflösliche Verbindung. Kohlensaures Ammoniak löst kohlensaures Kobaltoxyd in grofser Menge auf und die Auflösung bekommt eine tiefrothe Farbe. Kaustisches Ammoniak löst kohlensaures Kobaltoxyd auf und giebt dieselbe Verbindung, aber das Kobaltsalz wird dabei zum Theil zersetzt; das Ammoniak nimmt die Kohlensäure von einem Theil des Oxyds, welches in Hydrat verwandelt wird, auf, und das unzersetzte kohlensaure Oxydsalz wird von dem auf diese Art gebildeten kohlensauren Ammoniak aufgelöst. Durch Abdampfen wird es zersetzt, das Oxyd noch stärker oxydirt und theils mit grüner, theils mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Man bedient sich der Auflöslichkeit des kohlensauren Kobaltoxyds in kohlensaurem Ammoniak, um es dadurch von solchen Metalloxyden zu befreien, die nicht vom Ammoniaksalze aufgelöst werden, z. B. Eisenoxyd, welches jedoch immer eine kleine Portion Kobaltoxyd zurückhält. Kleesäure, Ammoniak und Kobaltoxyd, geben ein auflösliches, neutrales und ein ebenfalls auflösliches basisches Salz, die, abgedampft, in kleine zusammengewachsene Nadeln von einer röthlichen Granatfarbe anschiefsen, welche von Wasser wieder aufgelöst werden. Laugiers Methode, Nickelsalze von Kobalt zu reinigen, gründet sich entweder auf diese Verschiedenheit zwischen den kleesauren Kobalt- und Nickelsalzen, oder vielmehr darauf, dafs sich das basische kleesaure Kobaltoxyd-Ammoniak in eine auflösliche Verbindung von kleesaurem und kobaltsaurem Ammoniak verwandelt. Das Cyan-Kobalt ist, nach L. Gmelins Versuchen, fähig, sich mit anderen Cyan-Metallen zu verbinden, und bringt eine Reihe von doppelten Cyan-Verbindungen hervor, die denen des Eisens zu entsprechen scheinen. Von diesen ist zur Zeit nur das Cyan-Kobaltkalium näher untersucht. Um dieses zu bereiten, löst man eisenfreies Cyan-Kobalt in einer wässerigen Auflö-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0178-3 DFG

sung von Cyankalium auf. Aus dieser Auflösung erhält man durch Abdampfung blafsgelbe, glänzende Krystalle, welche geschobene vierseitige Säulen darstellen. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser, zerknistert beim Erhitzen und schmilzt in stärkerer Hitze zu einer dunkelolivengrünen, durchscheinenden Flüssigkeit, welche langsam Blasen wirft.

Die einzige Anwendung des Kobalts besteht in der vorher erwähnten Färbung von Glas und Emaille, und zur Bereitung der blauen Farbe. Das Kobalt kommt im Handel vor, theils als rohes Erz, als das es in Umschläge von Papier eingelegt wird, die mit dem Zeichen der Kobaltgrube versehen sind, um Verfälschung vorzubeugen; theils als *Chaux métallique*, wovon ich schon gesprochen habe; theils als geröstetes Erz, welches, mit doppeltem Gewicht an Quarzpulver gemengt und mit Wasser angefeuchtet in Tonnen eingestampft, sehr hart wird, und dann den Namen Zaffer bekommt; theils als ein zerstofsenes blaues Glas von verschiedener Tiefe der Farbe und Feinheit des Pulvers, welches man Schmalte nennt. Je feiner es gepulvert ist, je reicher an Kobalt mufs es sein, um seine blaue Farbe zu behalten. Es wird nach Nummern sortirt, und man pflegt dem feinsten den Namen Eschel zu geben. Man bedient sich der Schmalte, um der Stärke eine blaue Farbe zu geben und um auf Papier die gelbe Nuance wegzunehmen; das Papier bekommt aber dadurch die Eigenschaft, die Federn schnell abzunutzen. Von der Schmalte rührt der Arsenikgeruch her, welcher sich von glimmendem Papier oft verbreitet.

15. Eisen. *(Ferrum.)*

Das Eisen ist das merkwürdigste Metall; es ist von Alters her bekannt und seine vielfältige Anwendung ist beinahe eine *Conditio sine qua non* für die menschliche Cultur gewesen, mit welcher sie gleichen Schritts vorgerückt ist. Das Eisen ist in der ganzen Natur verbreitet, in Fossilien, in Thieren und in Gewächsen, und es giebt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0179-2 DFG

sehr wenige Steinarten, die nicht mehr oder weniger davon enthalten.

Das Eisen wird selten im gediegenen Zustande gefunden, und das meiste gediegene Eisen, welches vorkommt, ist dasjenige, welches sich in den aus der Luft gefallenen sogenannten Meteorsteinen befindet. Man findet es am gewöhnlichsten oxydirt oder geschwefelt. Diejenigen Mineralien, welche das Eisen in solcher Menge und in einer solchen Form enthalten, dafs es daraus mit Vortheil ausgeschmolzen und gereinigt werden kann, werden Eisenerze genannt; diese sind von vielen, verschiedenen Gattungen, und das aus ihnen erhaltene Eisen variirt sehr an Güte, je nachdem diese Erze mehr oder weniger frei sind von anderen Metallen, von Schwefel und von Phosphor. Die besten Eisenerze kommen im Urgebirge vor, wo sie gewöhnlich sehr mächtige Lager bilden. Von der Art sind im Allgemeinen die Eisenerze, welche in Schweden angewandt werden. Diese sind: *a)* Magneteisenstein, der theils magnetisch (attractorisch) ist, theils vom Magnet angezogen wird (retractorisch). Diese Eisenerze sind schwarzgrau, mehr oder weniger glänzend, und geben, wenn sie gerieben werden, ein schwarzes Pulver, welches dem Magnete folgt. Sie sind nicht, wie man allgemein glaubt, Eisenoxydul, sondern eine chemische Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd, worin die Menge des letzteren vorwaltet. Sie werden mit einer dunkel-rothgelben, etwas ins Grüne spielenden Farbe in Salzsäure aufgelöst. *b)* Eisenglanz, welcher theils krystallisirt in glänzenden, harten, stahlgrauen, krystallinischen Stücken, theils in Schuppen, die, gerieben, rothes Pulver geben, theils in einer rothen, ebenfalls krystallinischen Masse, die in Schweden den Namen Blutstein, *Haematites*, bekommt, und diese sind gewöhnlich reines Eisenoxyd. Selten erhält man es doch so ganz frei von Eisenoxydul, dafs es nicht auf die Magnetnadel einige Wirkung äufsert. Es kommt noch eine Art von Eisenerz auf Gängen vor, welches den Namen Spath-Eisenstein erhalten hat, und oft weifs oder bräun-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0180-3
DFG

bräunlich ist. Es besteht aus kohlensaurem Eisenoxydul, und wird an einigen Orten im Auslande angewandt, obgleich es von Mineralien begleitet ist, die gewöhnlich das Eisen verderben. Man glaubt, daſs dieses Erz ein Eisen giebt, welches sehr geneigt ist, Stahl zu geben. In jüngeren Gebirgsformationen kommen auch groſse Massen von Eisenerzen vor, besonders in der Flötzformation, wo ein mit sehr viel kohlensaurem Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat und Eisenoxydulsilicat durchdrungener Thon den Steinkohlenlagern folgt, welcher zu ungeheuren Eisenfabrikationen, besonders in England, das Material liefert. Im aufgeschwemmten Lande kommen Sumpf-, Rasen- und Wiesenerze vor, die meist aus Eisenoxydhydrat, nicht selten mit phosphorsaurem Eisenoxyd gemischt, bestehen, und welche auch in Schweden an einigen Stellen verschmolzen werden. Das aus den Erzen der jüngeren Formationen erhaltene Eisen, ist immer von geringerer Güte. Da Eisenerze von der uralten Formation Schweden, Norwegen und Ruſsland gehören, und Erze von jüngeren Formationen in allen europäischen Ländern am häufigsten vorkommen, so hat dieses dem in den nördlicheren Theilen von Europa erzeugten Eisen einen bedeutenden Vorzug gegeben. Auch vulcanische Gegenden bringen ein Eisenerz hervor, welches gutes Eisen in groſser Menge giebt. Es bildet einen schwarzen Sand, welcher aus titansaurem Eisenoxydul besteht, aber welcher nur auf einigen wenigen Stellen in einer solchen Menge vorkommt, daſs man dasselbe zur Gewinnung des Eisens benutzt.

Das Eisen wird aus seinen Erzen folgendermaſsen erhalten: Die Erze werden geröstet, und hierauf mengt man mehrere dieser Erze mit einander, je nachdem man aus der Erfahrung gefunden hat, daſs ein solches Gemenge leichtflüssiger wird und ein besseres Eisen giebt; diese Gattirung der Erze ist oft von äuſserster Wichtigkeit, sowohl wegen der Güte des Produkts, als wegen der Menge, welche man davon in einer bestimmten Zeit aus den vorhandenen Materialien erhalten kann. Um die Eisenerze mit einander gehörig mengen zu können, wäre

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0181-9 DFG

eine einigermaſsen richtige Kenntniſs der Zusammensetzung der angewandten Eisenerze sowohl, als der Bestandtheile ihrer Gangarten nöthig. Bisher hat jedoch dieser Gegenstand die Aufmerksamkeit der Gelehrten selten auf sich gezogen, obgleich das Eisenhüttenwesen ohne Zweifel dabei sehr viel würde gewonnen haben, wenn man den eisenführenden Mineralien dieselben genauen analytischen Untersuchungen gewidmet hätte, welche die Neugierde oft auf den gröſsten Theil der andern Fossilien gerichtet hat. Da das ökonomische Interesse selten die Unternehmungen des eigentlichen Gelehrten leitet, weil er selten daran Theil nimmt, so hat man wohl für diesen Gegenstand wenig von ihm zu erwarten; aber wir haben Ursache zu hoffen, daſs geschickte Hüttenleute es der Mühe werth finden werden, etwas von ihrer Zeit auf diese Untersuchungen zu verwenden. Zur Gattirung der Erze setzt man Kalkstein, theils in der Absicht ein Fluſsmittel zu erhalten d. i. um die fremden Mineralstoffe, welche sich im Eisenerz befinden, und die Vereinigung des reducirten Eisens verhindern würden, zu verglasen, theils um verschiedene fremde Stoffe abzuscheiden, die dem ausgeschmolzenen Eisen Unarten geben können. Ein solches Gemenge wird mit dem Kunstworte der Hüttenleute Beschickung genannt; sie wird in einen Hohofen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Dieser ist ein groſser Schmelzofen, welcher in seiner innern Form die Figur zweier gleich groſsen, über einander umgestürzten Tiegel, wovon der obere keinen Boden hat, darstellt. Der Ofen hat unten einen Raum, in dem das geschmolzene Metall sich sammelt. Im Boden dieses Heerdes ist an der Seite eine Oeffnung, durch welche das geschmolzene Eisen ausflieſsen kann und welche während des Schmelzens mit Sand verstopft ist. Etwas höher als dieser Raum befindet sich eine andere Oeffnung, durch welche die Röhre der Blasebälge die Luft einführt. Der Hohofen wird langsam erwärmt, um von zu schneller Hitze nicht gesprengt zu werden, und wenn er die gehörige Temperatur erhalten hat, wird die Beschickung schichtweise mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0182-5 DFG

Kohlen eingelegt, worauf die Blasebälge in stetem Gange gehalten werden. Je nachdem die Kohlen niedergebrannt werden, senkt sich die Masse; man ersetzt von oben das Niedergesunkene mit neuen Schichten von Erz und Kohle, und auf diese Art fährt man gewöhnlich in den schwedischen Bergdistricten von Weihnachten bis in den Sommer fort, während welcher Zeit ein jeder solcher Hohofen oder Hütte Tag und Nacht in beständigem Gange ist. Um diesen Prozefs in einem ununterbrochen vortheilhaften Gange zu halten, braucht man mehr Erfahrung als theoretische Kenntnisse, durch welche man bis jetzt nichts hat *a priori* bestimmen können. In der hohen Temperatur, die man in dem Hohofen hervorbringt, wird das Eisen von der Kohle reducirt, aber mit dem Eisen zugleich auch mehr oder weniger andere reducirbare Stoffe im Erze, als Schwefel, Phosphor, Kieselerde, Talkerde, Mangan u. m. a., und das Eisen löst dabei eine gröfsere oder geringere Menge Kohle auf, wodurch es leichtflüssiger als reines Eisen wird, aber seine Geschmeidigkeit dabei verliert. Die Kalkerde und die erdigen Fossilien, welche die Gangart des Eisenerzes bilden, schmelzen zu einem unklaren Glase, Schlacke genannt, die dem fliefsenden Eisen zum Boden des Ofens folgt, wo beide in zwei Schichten sich sammeln, von welchen die Schlacke die obere bildet und das unterliegende geschmolzene Eisen gegen die Einwirkung der Luft schützt. Die Schlacke bringt dabei Verbindungen hervor, welche denjenigen, die man im Mineralreich findet, in solchem Grade ähnlich sind, dafs man sich der Muthmafsung schwer enthalten kann, dafs eine solche Bildung durch Schmelzen der Produkte des Mineralreichs statt gehabt hätte. Die Verbindungen, welche in der Hohofenschlacke am gewöhnlichsten krystallisirt vorkommen, sind, nach Mitscherlichs Versuchen, Bisilicate *) von Kalkerde und Talkerde, bisweilen mit einer Spur von Bisilicat des Eisenoxy-

*) Unter Bisilicat verstehe ich ein kieselsaures Salz, worin der Sauerstoff der Kieselerde 2 Mal so grofs als in der Basis ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0183-0 DFG

duls, und welche ganz die Krystallisation des Pyroxens annehmen. Je besser und vollständiger die Reduction im Hohofen vor sich geht, desto weniger eisenhaltig wird die Schlacke, und es ist wahrscheinlich, daſs, mit der Zeit, wenn die Natur der Schlacken besser studirt wird, es mehr als bisher vom Schmelzen abhängt, durch Veränderung der Beschickung, auf eine bestimmte und sichere Art das vortheilhafteste Resultat der Operation hervorzubringen. Die Schlacke sammelt sich in weit gröſserer Menge als das reducirte Eisen, und muſs deswegen von Zeit zu Zeit durch eine Oeffnung abgelassen werden. Wenn das geschmolzene Eisen seinen bestimmten Platz am Boden des Ofens füllt, wird der Sand weggenommen, der Heerd geöffnet und man läſst das Eisen in eigene im Sande gebildete Formen herausfließen, wo es erstarrt und Molden oder Gänse bildet. Es wird nun Guſs- oder Roheisen genannt.

Das Roheisen ist jetzt ein Gemenge reducirter Stoffe, deren Hauptmasse ein mit verschiedenen Mengen Kohlenstoff verbundenes Eisen ist, nach welchen es ein verschiedenes Ansehen und Verhalten zeigt. Um dieses Eisen geschmeidig zu machen, ist es nöthig, die Kohle und alle fremde Metallstoffe, die es enthalten kann, durch Verbrennen zu entfernen. Dieses geschieht in eigenen Oefen, wo das Roheisen unter einer Bedeckung von Kohle und Frischschlacke, während die Luft von den Blasebälgen auf ihre Oberfläche wirkt, umgeschmolzen wird. Unter Frischschlacke versteht man die Schlacke, welche durch das Verbrennen des Eisens bei dieser Operation gebildet wird, wobei sich die in der Asche der verbrannten Kohlen befindliche Kieselerde mit dem Eisenoxydul zu einem leichtflüssigen Silicat verbindet, in welchem die Kieselerde und das Eisenoxydul eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten. Das Eisen oxydirt sich dann mit der Kohle zugleich, und wird dabei umgerührt, wobei die Schlacke mit dem flüssigen Eisen gemengt wird. Wenn jetzt die Masse eine gewisse Temperatur erreicht hat, wird die Kohle, auf Kosten des in der mechanisch eingemischten Schlacke befind-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0184-6 DFG

lichen Sauerstoffs, in Kohlenoxydgas verwandelt und die geschmolzene Masse geräth gleichsam in Kochen, wobei die aufsteigenden Blasen an der Oberfläche des Eisens verbrennen, und dieses dadurch mit leuchtenden Flammen bedeckt wird. Hierbei wird die Eisenmasse minder *flüssig* wie ein Brei und erstarrt endlich, wenn der größte Theil der Kohle verbrannt ist und das Eisen allein zurückbleibt. Man nennt diese Operation das Frischen, und der erstarrte Eisenklumpen bekommt den Namen gefrischtes Eisen. In Schweden nennt man diese Methode, geschmeidiges Eisen zu erhalten, die deutsche Frischschmiede. Eine andere Methode, die Kohle zu verbrennen, macht die sogenannte Wallonenschmiede aus, deren man sich auf den in einem Theil der Provinz Upland gelegenen Eisenhütten bedient, welche das Eisen aus Erzen der Eisengrube von Dannemora bereiten. Hiebei werden geringere Quantitäten Eisen auf einmal niedergeschmolzen, die Kohle verbrennt auf Kosten der Luft, wobei der Aufwand von Kohle und das Verbrennen des Eisens größer wird, aber das Eisen ist der mechanischen Beimengung von Schlacke und fremden Körpern weniger ausgesetzt, und wird dichter.

Das gefrischte Eisen wird aus dem Heerde genommen und unter großen durch Wasser getriebenen Hämmern ausgeschmiedet. Bei einem jeden Hammerschlage wird eine große Menge der in der Masse mechanisch eingemengten Schlacke ausgepreßt, auf deren Kosten die Kohle des Gußeisens verbrannt worden ist. Sobald die metallischen Theile durch diese Arbeit hinlänglich an einander haften und die Schlacke völlig ausgepreßt worden ist, wird das Eisen zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen geschmiedet, und bekommt in diesem Zustande den Namen Stabeisen. So kommt das geschmeidige Eisen im Handel vor.

Diese ist die in Schweden gebräuchlichste Methode, das Stabeisen zu bereiten. Man hat in England eine andere Frischmethode mit Vortheil versucht, bei welcher das Roheisen vorher umgeschmolzen wird, um es von einem Theil der Kohle zu befreien, worauf man es in der Flamme eines Flammenofens schmilzt, wodurch die darin

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0185-2 DFG

befindliche Kohle und andere fremde Bestandtheile oxydirt werden, bis das Eisen frischt. Dieses Verfahren ist in England unentbehrlich, um ein einigermaſsen gutes Stabeisen zu erzeugen, weil man daselbst keine Holzkohlen besitzt, sondern Steinkohlen anwenden muſs, deren fremde Beimengungen, vorzüglich an Schwefel, ein untaugliches Eisen geben würden, wenn die Kohlen und das Eisen während des Frischens mit einander in Berührung kämen. Das gefrischte Eisen wird zwischen gefurchten Walzen zusammengepreſst, wobei es von Schlacke befreit wird. Man schmiedet es darauf, biegt die Stäbe um und schweiſst sie zusammen, welches Verfahren mehreremal wiederholt wird, wodurch man ein gleichförmiges Eisen erhält. Dieses ist sehr weich, aber nicht frei von fremden mechanischen Beimengungen. Diese Methode, das Stabeisen darzustellen, wird von den Engländern, nach dem Erfinder, *Cort's pudling proceſs* genannt und ist auch in Schweden versucht worden. Sie scheint jedoch eine bedeutendere Verbrennung des Roheisens, d. i. eine weit geringere Ausbeute an geschmeidigem Eisen zu verursachen, als unsere gewöhnlichen Methoden.

Man sieht leicht ein, daſs das nach der einen oder anderen der hier angeführten Methoden gewonnene Eisen nichts anders als eine Annäherung zur völligen Reinheit sein kann. Das am besten bereitete Stabeisen enthält noch gegen $\frac{1}{2}$ pC. Kohlenstoff und ungefähr einen halben Tausendtheil Silicium. Dieser Kohlenstoffgehalt ist jedoch nicht als eine Unart anzusehen; das Eisen erhält dadurch, ohne spröde zu werden, eine gewisse Festigkeit, welche, wenn man den Kohlenstoff entfernt, verschwindet und ein Metall zurückläſst, welches viel zu biegsam und der Abnutzung zu sehr ausgesetzt ist, um mit gleichem Vortheil, wie das etwas kohlenstoffhaltige Eisen, zu verschiedenen Zwecken angewandt werden zu können. Solches Stabeisen, welches man aus manganhaltigen Erzen bekommt, enthält auſserdem immer eine Portion Mangan, die jedoch keinesweges der Güte des Eisens nachtheilig ist. Wenn die Eisenerze Schwefel, Phosphor, Arsenik

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0186-7 DFG

oder Kupfer enthalten, so erhält das Eisen Unarten, von welchen es sich durch die gröſste Sorgfalt bei der Bereitung nicht völlig befreien läſst, weil diese Stoffe nicht vollkommen weggeglüht werden können, sondern durch die Affinität der gröſseren Eisenmasse gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden. Enthält das Eisen Schwefel, Arsenik oder Kupfer, so bekommt es die Unart, beim Rothglühen unter dem Hammer in Stücke zu zerfallen; man nennt ein solches Eisen rothbrüchig. Wenn es Phosphor enthält, läſst es sich wohl in der Glühhitze behandeln, aber es zerspringt, wenn es nach der Abkühlung gebogen wird; dieses nennt man kaltbrüchiges Eisen. Man hat gefunden, daſs der Zusatz von Kalk und Eisenoxyd bei dem Frischen diese Unarten bedeutend vermindert. Sie rühren gewöhnlich von Schwefel oder Phosphor her, und man hat in späteren Zeiten mit glücklichem Erfolge versucht, durch Mengung verschiedener Erze schon im Hohofen die Unart solcher schlechten Erze, die überdies oft zu den reicheren gehören, zu verbessern, und von ihnen ein einigermaſsen fehlerfreies Eisen zu erhalten *).

Um ein völlig reines Eisen aus Stabeisen darzustellen, muſs man Eisenfeile mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts schwarzem Eisenoxydul mischen, die Mengung in einen hessischen Tiegel legen und sie mit einem Pulver von grünem Glase bedecken, oder am besten mit einem Glase, welches man aus metallfreien Materialien selbst bereitet hat, worauf der Tiegel verkittet und in eine Esse gesetzt wird, wo man mit Cooks (abgeschwefelten Steinkohlen) schmilzt und eine Stunde lang bläst. Man glaubte lange, daſs reines Eisen sich nicht schmelzen lasse, aber auſser den Versuchen, die M'Kenzie und Tiemann angeführt haben, habe ich gut geflossene Könige gesehen, die $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Pfund wogen, welche Herr Broling in seinem Laboratorio geschmolzen hat.

*) Siehe af Uhrs Versuche in den Samlingar i Bergsvetenskapen, herausg. von E. T. Swedenstjerna u. C. Lidbeck. II. Heft.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0187-3 DFG

Das Eisen hat in diesem Zustande eine beinahe silberweifse Farbe, ist äufserst zähe und weicher als das gewöhnliche Stabeisen. Im Bruch ist es schuppig, schalig und bisweilen wie krystallisirt. Es ist weicher als Stabeisen, und würde also zu verschiedenen Zwecken weniger als dieses passen. Das eigenthümliche Gewicht des bei dem Hrn. Broling geschmolzenen Stabeisens war 7,8439. Dasselbe Eisen, zu einer sehr dünnen Lamelle ausgewalzt, hatte nur ein eigenthümliches Gewicht von 7,6, und zum viereckigen Drathe von $\frac{1}{16}$ Zoll Stärke ausgezogen, 7,75. Es scheint, als rührten diese Anomalien aus einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Eisens und dem Wasser her, weil das eigenthümliche Gewicht abgenommen hat, je nachdem die Oberfläche gröfser geworden war. Man hatte jedoch mit kaustischem Kali die Oberfläche von allen fremden Stoffen, welche die Adhäsion zwischen dem Wasser und dem Metall hindern konnten, gereinigt.

Das gewöhnliche gute Stabeisen hat eine hellgraue Farbe, einen sehnigen und hackigten Bruch, und sein eigenthümliches Gewicht ist nach einer Mittelzahl 7,7. Es hat eine bedeutende Zähigkeit, aber sie wechselt nach der verschiedenen Reinheit der Eisensorten sehr ab. Ein Drath, $\frac{1}{5}$ Linie an Durchmesser, fordert, nach v. Sickingen, ein Gewicht von 60 Pfund, um zerrissen werden zu können. Das Eisen erweicht noch vor dem Schmelzen, und kann in diesem Zustande zusammengeschmiedet werden; dieses nennt man schweifsen, und es geschieht auf die Art, dafs man die geglüheten Enden des Eisens, welche zusammengeschweifst werden sollen, mit feinem Sande bestreut, wobei der Sand mit dem in der Oberfläche oxydulirten Eisen zu einem Glase zusammenschmilzt, welches das metallische Eisen bedeckt, und sich, wenn die Enden zusammengelegt und gehämmert werden, fortpressen läfst, wobei die metallischen Oberflächen mit einander in Berührung kommen und an einander haften.

Das Eisen hat vor anderen Körpern die Eigenschaft, vom Magnet gezogen zu werden, so dafs, mit Ausnahme einiger wenigen Metalle, besonders Nickel und Kobalt,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0188-9 DFG

die übrigen so wenig davon afficirt werden, daſs es, in Vergleichung mit dem Eisen, für nichts angesehen werden kann. Verschiedene unter den Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel oder Phosphor, haben die Eigenschaft, eine Vertheilung des Magnetismus anzunehmen und zu behalten, so daſs sie wie Magnete wirken. Dabei müssen sie jedoch nicht mit der gröſsten Menge, die sie von diesen Stoffen aufzunehmen im Stande sind, verbunden sein, in welchem Fall sie gänzlich aufhören, sogar von anderen Magneten angezogen zu werden. Ich habe bei der Lehre vom Magnet angeführt, daſs natürliche Magnete Eisenerze sind, die Eisenoxydul enthalten.

In feuchter Luft wird das Eisen leicht oxydirt und rostet, aber es kann dagegen bewahrt werden, wenn es mit einem in Lein- oder Hanföl eingetauchten wollenen Lappen so lange gerieben wird, bis die Oberfläche des Eisens trocken erscheint. Bei dem Glühen wird die Oberfläche des Eisens oxydulirt, und in der Weiſsglühhitze brennt es unter Umhersprühen leuchtender Funken. Diese Erscheinung zeigt sich weit lebhafter in Sauerstoffgas, und der bei dem Verbrennen des Eisens sich entwickelnde Wärmestoff schmelzt das neugebildete Oxyd. Bei der Beschreibung des Sauerstoffgases habe ich diese schöne Erscheinung schon erwähnt. Auch in atmosphärischer Luft kann man dünne Eisendräthe anzünden, z. B. eine Claviersaite von No. 10., die, bis sie zum Weiſsglühen kommt, in der Flamme des Lichts gehalten wird, worauf man sie schnell herausnimmt; sie entzündet sich dann und brennt einige Augenblicke mit derselben Erscheinung, wie ein dickerer Drath in Sauerstoffgas. Das Eisen wird leicht von Säuren aufgelöst und entwickelt dabei, durch die Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas. Das Wasserstoffgas ist jedoch nicht rein, sondern es führt mit sich den vom Eisen zurückgehaltenen Kohlenstoff; es hat davon einen eigenen Geruch, der dem des durch Zink oder Zinn entwickelten Wasserstoffgases nicht gleicht. Von chemisch reinem Eisen entwickelt sich im Gegentheil ein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0189-7 DFG

Wasserstoffgas, das, wenigstens am Geruch, nicht von dem unterschieden werden kann, welches man hekommt, wenn Zink, Zinn oder die Basen der Alkalien in Säuren aufgelöst werden.

Ueber die Oxydationsstufen des Eisens und über das quantitative Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff und dem Metall, hat man viel gestritten. Man hat geglaubt, dafs es drei Eisenoxyde gäbe, ein weifses, ein schwarzes und ein rothes; aber Versuche haben bewiesen, dafs wir nur zwei kennen, das schwarze und das rothe, welche beide Salzbasen sind.

a) Eisenoxydul ist einer von den Körpern, die am schwierigsten rein und in isolirter Form zu erhalten sind. Es kann durch Niederschlagen aus Eisenoxydulsalzen nicht erhalten werden, weil es unter Waschen und Trocknen auf Kosten der Luft so schnell oxydirt wird, dafs sich der gröfste Theil davon in Oxyd verwandelt. Am besten bekommt man es, nach Bucholz's Versuchen, wenn Eisen in der Glühhitze durch Wasserdämpfe oxydirt wird. Es ist schwarz von Farbe, öfters metallischglänzend, spröde und bei einer sehr hohen Temperatur schmelzbar zur spröden, schwarzen, glänzenden Masse, die nicht im Geringsten glasartig ist. Wie geglühete Thonerde und Zirkonerde u. m. a., löst es sich nach dem Glühen sehr schwer in Säuren auf; aber die Salze, welche es giebt, sind ganz dieselben, wie diejenigen, welche man erhält, wenn metallisches Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas von den Säuren aufgelöst wird. Es wird vom Magnet gezogen und kann selbst ein Magnet werden. Es kommt in der Natur nicht rein vor, sondern es ist immer mit einem anderen Körper verbunden. Im Magneteisensteine ist es mit Eisenoxyd, und im magnetischen Eisensande mit Titansäure verbunden. Das Oxydul kann mit Wasser zu einem Hydrat verbunden werden, welches man als einen weifsen Niederschlag bekommt, wenn ein Oxydulsalz mit kaustischem Alkali niedergeschlagen wird. Dieser Niederschlag wird durch die geringste Einwirkung der Luft grau, darauf grün, dann schwarzblau und endlich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0190-3 DFG

gelb. Kocht man ihn in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefäſse, so nimmt er durch das Abscheiden des Wassers vom Oxydul in der Siedhitze eine schwarze Farbe an, eben so wie es mit verschiedenen anderen Hydraten, z. B. mit dem des Zinnoxyduls und des Kupferoxyds geschieht. Das Eisenoxydul kann sowohl vor dem Löthrohr, als wenn in einer gläsernen Röhre Wasserstoffgas darüber geleitet wird, mit Leichtigkeit reducirt werden. Auf diese letztere Art bekommt man das Eisen am reinsten, aber man erhält es dann immer in Pulverform. Man würde es vielleicht für einen Widerspruch halten, daſs das Eisenoxydul auf der einen Seite durch das Glühen des Metalls in Wasserdämpfen gebildet und auf der anderen von Wasserstoffgas reducirt wird, da beides in derselben Temperatur statt findet; aber dieses hängt von dem von Berthollet entdeckten Gesetze ab, daſs die Wirksamkeit einer Verwandtschaft sowohl vom Grade der Verwandtschaft selbst, als von der Menge des einwirkenden Körpers herrührt, wobei also das Eisen durch einen Strom von Wasserdampf oxydirt und durch einen Strom von Wasserstoffgas reducirt wird, weil die Produkte der Oxydation oder der Reduction immer weggeführt werden und der Verwandtschaft der nachfolgenden Masse nicht entgegen wirken. Ganz anders würde sich dieses in einem verschlossenen Gefäſse verhalten, worin das Gas nicht durch neues Gas ersetzt wird. Da würde die Oxydation oder die Reduction immer partiell sein und aufhören, wenn Wasserstoffgas und Wasserdampf auf der einen Seite, und metallisches und oxydirtes Eisen auf der anderen sich in einem solchen Verhältnisse befänden, daſs sie unter sich das Gleichgewicht halten. Das Eisenoxydul besteht aus 77,23 Th. Metall und 22,77 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 29,47 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Eisenoxyd kommt, wie ich bei den Eisenerzen angeführt habe, sehr häufig in der Natur vor. Es ist oft krystallisirt, hat dann eine graue Farbe und metallischen Glanz, aber wird roth, wenn man es zu Pulver reibt. Es wird künstlich bereitet, wenn Eisenrost geglüht,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0191-8 DFG

oder wenn schwefelsaure oder salpetersaure Eisensalze in einem Tiegel geglüht werden, bis alle Spuren von anhängender Säure verflüchtigt worden sind. Es ist ein rothes Pulver, welches nicht im Geringsten vom Magnet angezogen wird, und dessen Farbe, nach seinem ungleichen Aggregations-Zustande, verschieden ausfällt. Durch Glühen von basischem schwefelsauren Eisenoxyd erhält man es von einer sehr schönen rothen Farbe; von schwefelsaurem Eisenoxyd wird es dunkeler, von salpetersaurem Eisen schwarzbraun, und ich habe bei Prozessen im Grofsen gebildetes Eisenoxyd gesehen, welches beinahe schwarz gewesen ist und dessen ungeachtet keine Spur von Eisenoxydul enthielt. Alle diese Farbenspiele finden bei einer völlig ähnlichen Zusammensetzung statt, und wir haben schon, z. B. bei dem Bleioxyd, Zinnober u. m. a., mehrere ähnliche Beispiele gesehen. In einer sehr hohen Temperatur wird das Eisenoxyd zersetzt und giebt Sauerstoff ab. Dieses ist die Ursache, warum das Eisen bei seinem Verbrennen in Sauerstoffgas rothes Oxyd nicht hervorbringt. Das geglühete Oxyd wird von Säuren, wenn sie nicht concentrirt sind, nur langsam aufgelöst, aber es löst sich unendlich leichter als das geglühete Oxydul auf. Dessen ungeachtet hat es eine schwächere Verwandtschaft zu den Säuren und wird vom Oxydul niedergeschlagen, wenn dieses in feuchtem Zustande mit Oxydsalzen gemengt wird. Versucht man, aus einem Oxydsalze das Oxyd mit einem Alkali oder einer Erde niederzuschlagen, so bekommt man es niemals rein, denn wenn die Quantität des Alkali's zu geringe ist, so schlägt sich ein basisches Oxydsalz nieder, und wenn es die zur Sättigung der Säure nöthige Quantität übersteigt, so verbindet sich das niedergeschlagene Eisenoxyd mit einem Theil des Ueberschusses. Bedient man sich bei diesem Niederschlagen des Ammoniaks, so kann dieses durch Glühen vertrieben werden. Diese Niederschläge sind dunkelrothbraun, sehr voluminös und schrumpfen im Trocknen zur schwarzen, geborstenen Masse zusammen, die einen glasigen Bruch hat. Sie enthalten immer zugleich eine Portion Wasser, das bei dem Glühen zuerst entweicht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0192-4 DFG

Schlägt man Eisenoxyd aus einem Oxydsalze mit in Ueberschuſs zugesetztem kaustischen Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag wohl, trocknet und erhitzt ihn in einem Platinatiegel bis zum anfangenden Glühen, so entweichen zuerst Wasser und Ammoniak, und darauf, wenn die Temperatur des Oxyds von dunkeler Rothglühhitze zum vollen Glühen überzugehen anfängt, so tritt bei dem Oxyd dieselbe Art von Feuererscheinung ein, welche ich schon bei dem Chromoxydul, dem antimonsauren Kupferoxyd und antimonsaurem Kobaltoxyd angeführt habe. Wird das Eisen in einer gröſseren Quantität Wasser allmählig oxydirt, so bildet es um sich einen hellpomeranzengelben, leichten Niederschlag, welcher Eisenoxydhydrat ist und 14,7 pC. Wasser enthält. Das Eisenoxyd enthält darin 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser. Dieses Hydrat kommt bisweilen in der Natur vor und bildet ein strahlig-krystallinisches Eisenerz von dunkelbrauner Farbe, welches von deutschen Mineralogen Brauneisenstein genannt wird. Seine Oberfläche ist öfters glänzend, glasig und beinahe schwarz. Der trockene, dunkelgelbe Rost, welcher sich in feuchter Luft an der Oberfläche des Eisens bildet, ist oft von gleicher Beschaffenheit, aber nicht selten enthält er zugleich kohlensaures Eisenoxydul. Die sogenannten Sumpferze oder Ocher, sind, wie ich angeführt habe, ähnliche Hydrate; aber sie enthalten nicht selten eine dreifache Verbindung von Eisenoxyd, Kieselerde und Wasser, die auſserdem mit Thon, Kalk, Sand und anderen fremden Stoffen mechanisch gemengt sind. Man kann dieselbe Verbindung künstlich darstellen, wenn man eine Legirung von Eisen und Silicium sich in Wasser zu Rost verwandeln läſst, wobei man einen gelben aus Eisenoxyd, Kieselerde und Wasser zusammengesetzten Ocher bekommt. Das natürliche krystallisirte Eisenoxyd ist so hart, daſs es gegen Stahl Funken giebt; man schleift und polirt es, um dann damit Gold und Silber zu poliren, und selbst das gebrannte, rothe Oxyd wird, feingerieben und geschlemmt, als Polirpulver angewandt. Zu diesem Zweck wird es mit den geringsten Kosten aus künstlichem Schwe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0193-0 DFG

feleisen bereitet, welches man röstet, bis aller Schwefel oxydirt und verflüchtigt ist; dieses fordert lange Zeit und gegen das Ende der Operation eine starke Hitze. Nach Faraday bekommt man ein sehr schönes Polirpulver, welches man nicht zu schlemmen braucht, wenn ein Theil gerösteter Eisenvitriol mit 2 bis 3 Theilen Kochsalz sehr innig gemengt und nachher dem Feuer ausgesetzt wird, so lange noch salzsaure Dämpfe sich entwikkeln. Man bekommt dann schwefelsaures Natron mit einem dunkelbraunen Eisenoxyd gemengt. Das Salz wird in Wasser aufgelöst und das Oxyd bleibt in feinen dunkelbraunen Schuppen zurück. Wird das Eisenoxyd in gelinder Hitze mit Erden oder Glasflüssen zusammengeschmolzen, so bekommt man ein *Glas*, welches, so lange es heiſs ist, eine blutrothe Farbe hat, aber nach dem Erkalten gelblich, grün oder dunkelbouteillengrün wird, je nachdem es mit mehr oder weniger Oxyd versetzt war, und die Farbe des grünen Glases rührt von einem Eisengehalt in den Materialien her, aus denen man das Glas bereitet. Bei diesem Zusammenschmelzen wird das Oxyd in Oxydul verändert, wodurch die grüne Farbe entsteht. Wenn das Schmelzen mit Vorsicht verrichtet wird, so kann man das Eisenoxyd unzersetzt mit den Glasflüssen verbinden. Das Glas wird dann nach dem Abkühlen nur gelblich. Aus dieser Ursache verbessert man auf den Glashütten die Klarheit des Glases durch Zusatz von Manganoxyd, weil dieses das Eisenoxydul oxydirt und selbst in Oxydul verwandelt wird, in welchem Zustande diese beiden Oxyde das Glas am wenigsten färben. Die Gegenwart von Eisenoxyd in unseren Thonarten giebt den Ziegelsteinen ihre rothe Farbe, und je mehr Eisenoxyd ein Thon enthält, desto leichter wird er verglaset; daher schätzt man die Ziegelsteine höher, je weniger sie nach dem Brennen roth aussehen. — Das Eisenoxyd besteht aus 69,34 Th. Eisen und 30,66 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Eisen nehmen $44\frac{1}{4}$ Sauerstoff auf. Das Eisen nimmt also im Oxyd $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als im Oxydul auf.

Einige Chemiker nehmen ein drittes Eisenoxyd zwi-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0194-6 DFG

schen dem Oxyd und dem Oxydul an. Dieses ist dasselbe, welches unsere gewöhnlichen Eisenerze bildet und öfters in regelmäſsigen Octaëdern vorkommt, die man, besonders in Fahlun, von einer ausgezeichnet regelmäſsigen Form und bedeutenden Gröſse gefunden hat. Wird dieses Oxyd in einer verstopften Flasche mit weniger Salzsäure, als zu seiner Auflösung nöthig ist, digerirt, so wird Oxydul aufgenommen und es bleibt Oxyd mit rother Farbe unaufgelöst zurück. Man hat also Veranlassung, es als eine Verbindung von beiden zu betrachten. Es enthält 28,215 pC. Sauerstoff, oder 100 Theile Metall sind darin mit 39,29 Th. Sauerstoff verbunden, welches wieder in keinem wahrscheinlichen Verhältniſs zu den Sauerstoffmengen im Oxydul und im Oxyd steht, wenn dieses intermediäre Oxyd als eine eigene Oxydationsstufe betrachtet wird; aber wenn man es als eine Verbindung des Oxyds mit dem Oxydul ansieht, so treffen diese Zahlen gerade mit einem solchen Verhältniſs überein, daſs das Oxyd 3 Mal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthält. Es besteht demnach aus 69 Eisenoxyd und 31 Eisenoxydul. Wir geben dieser Verbindung den Namen *Oxydum ferroso ferricum*, Eisenoxyd-Oxydul. Es wird beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas und in der Luft gebildet, und bildet den Körper, den wir Hammerschlag oder Schmiedesinter nennen. Diese Oxydverbindung wird auch öfters auf dem nassen Wege vorzugsweise gebildet, wobei sich die beiden Oxyde sättigen und dadurch auf diesem Oxydationspunkte erhalten. Einige Oxydulsalze, besonders arseniksaures und phosphorsaures Eisenoxydul, oxydiren sich mit groſser Leichtigkeit, bis die Base *Oxydum ferroso ferricum* wird, wobei ersteres eine grüne, und letzteres eine blaue Farbe annimmt. Uebergieſst man sie in diesem Zustande mit kaustischem Kali, so bekommt man ein schwarzes Oxyd, welches Eisenoxyd-Oxydul ist. Man bereitet auch diese Verbindung zu pharmaceutischem Gebrauch, auf die Art, daſs Eisenfeile mit so viel Wasser gemischt werden, als nöthig ist, um sie gehörig zu durchfeuchten; die Masse wird dann in einem offenen Gefäſse

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0195-2 DFG

gelassen und fängt bald an sich zu erwärmen, welches jedoch, nach Guibourt's Versuchen, nicht höher als zu +49° geht. Es entwickelt sich von dem sich zu Oxydul oxydirenden Eisen eine kleine Menge Wasserstoffgas und das Uebrige wird auf Kosten der Luft oxydirt. Man nennt dieses Präparat in der Pharmacie *Aethiops martialis*. Es enthält neben dem Eisenoxyd-Oxydul oft eine bedeutende Menge von Oxydhydrat.

Die Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel ist sehr grofs. Erhitzt man eine eiserne Stange in einer Esse vor dem Gebläse, bis sie die Schweifshitze erhalten hat und zu sprühen anfängt, nimmt sie darauf heraus und bestreut sie mit Schwefel, so wird das Eisen aufgelöst und es tröpfelt flüssiges Schwefeleisen in grofsen Tropfen herab. Von dem Eisen kennen wir fünf Schwefelungsstufen.

1) Die erste Schwefelungsstufe wird, nach Arfvedsons Versuchen, erhalten, wenn man basisches, schwefelsaures Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas glüht. Wasser und schweflichte Säure entweichen, und ein schwarzgraues Pulver, welches, mit einem harten Körper gerieben, einen grauen metallischen Strich giebt, bleibt zurück. Es besteht aus 93,1 Eisen und 6,9 Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen 7,412 Schwefel auf. Es löst sich auf Kosten des Wassers in Säuren leicht auf, indem ein Gemisch von 7 Th. Wasserstoffgas und 1 Th. Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird.

2) Die zweite Schwefelungsstufe ist gleichfalls von Arfvedson entdeckt. Sie wird durch eine gleiche Behandlung des wasserfreien, schwefelsauren Eisenoxyduls erhalten. Schweflichte Säure und Wasser werden gebildet und das Schwefeleisen bleibt pulverförmig zurück, dem vorhergehenden im Aeufseren vollkommen ähnlich. Es besteht aus 77,13 Eisen und 22,87 Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen darin 29,648 Th. Schwefel auf. In Säuren löst es sich auf mit Entbindung von 3 Th. Wasserstoffgas und 1 Th. Schwefelwasserstoffgas. Wird Schwefelwasserstoffgas über diese beide Arten von Schwefeleisen in glühendem Zustande geleitet, so nehmen sie dar-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0196-7 DFG

daraus den Schwefel auf und verwandeln sich zu Schwefeleisen von derselben Schwefelungsstufe, wie im natürlichen Magnetkies.

3. Die dritte Schwefelungsstufe erhält man am besten auf dem trockenen Wege, wenn man dünne zerschnittene Eisenplatten in einem verschlossenen Gefäfse mit Schwefel erhitzt. Bei anfangendem Weifsglühen verbrennt das Eisen im Schwefelgase und bedeckt sich mit einer Rinde von Schwefeleisen. Die Masse wird erhitzt, bis aller überflüssige Schwefel abdestillirt ist. Wenn es nach dem Abkühlen herausgenommen und das Eisen gebogen wird, so fällt das Schwefeleisen ab, welches metallischglänzend und im Bruch gelblich ist, ein gelbliches Pulver giebt und vom Magnet gezogen wird. Es ist so zusammengesetzt, dafs, wenn Säuren es auflösen, kein Schwefel unaufgelöst zurückbleibt, und das dabei entwikkelte Schwefelwasserstoffgas wird ohne Rückstand in kaustischem Kali aufgelöst. Das Eisen und der Schwefel befinden sich also darin in demselben Verhältnisse wie im schwefelsauren Eisenoxydul. Wenn bei der Bereitung von Schwefeleisen die Hitze hinreichend ist, das neugebildete Schwefeleisen zu schmelzen, so wird das Eisen aufgelöst, falls ein Ueberschufs davon anwesend ist, und man erhält eine niedrigere Schwefelungsstufe beigemengt, die bei der Auflösung in Säuren viel Wasserstoffgas giebt, das von kaustischem Alkali nicht absorbirt wird. Ist aber Schwefel in Ueberschufs vorhanden, so bekommt man eine Verbindung, die bei der Auflösung in Säuren Schwefel zurückläfst, von der ich weiter unten ein Mehreres anführen werde. Daher kann die völlig gesättigte Verbindung nur auf die schon angeführte Art erhalten werden, wobei die Temperatur nicht gestattet, dafs sich das Eisen auflöst, aber wobei dieses den ganzen Ueberschufs von Schwefel aufnimmt, welcher sich an der äufseren aus Schwefeleisen bestehenden Rinde könnte gebildet haben. — Man kann diese Verbindung auch auf dem nassen Wege erhalten, wenn man eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit Hydrothionalkali niederschlägt. Der Nieder-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0197-3 DFG

schlag ist schwarz. Auf ein Filtrum gesammelt und gewaschen fängt er an sich aufzulösen, sobald der Ueberschuſs des Fällungsmittels beinahe abfiltrirt ist, und die durchgehende Flüssigkeit wird grün, obgleich sie sehr wenig aufgelöst enthält. Versetzt man diese Flüssigkeit mit Hydrothionammoniak, so löst sich der Niederschlag nicht auf, und wenn sich etwas würde aufgelöst haben, setzt es sich ab, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Wenn man den schwarzen, noch nassen Niederschlag an der Luft stehen läſst, so nimmt er nach einigen Stunden eine grauweiſse Farbe an, weil sich das Eisen oxydirt und die Farbe des Schwefels sichtbar wird. — Diese Verbindung kommt im Mineralreich äuſserst selten vor; in diesem Falle ist ihre Anwesenheit in Gruben gefährlich, weil sie sich bei der Einwirkung der Luft und der Feuchtigkeit in schwefelsaures Eisenoxydul zu verwandeln anfängt, wobei die Temperatur oft bis zum Entzünden steigt. In den englischen Steinkohlengruben z. B. ist es bisweilen geschehen, daſs groſse zusammengelegte Vorräthe von Steinkohlen, nach einem starken Regen, sich entzündet haben und verbrannt sind; daher scheidet man jetzt mit Sorgfalt diese Verbindung von den Kohlen ab. Schriftsteller des 15ten Jahrhunderts erwähnen des Brandes in den Steinkohlengruben bei Dusart in Schottland als ein damals schon altes Ereigniſs, und dieser Brand hat bis zu unseren Tagen fortgefahren. In Kilkerran in Ayrshire gerieth seit mehr als 70 Jahren eine groſse Kohlengrube in Brand, die noch brennt. In Johnstown, nahe bei Paisley, entzündete sich ein 70 Fuſs mächtiges Steinkohlenflötz, welches mit der äuſsersten Heftigkeit brannte; an einer Stelle war eine Länge von 100 Klaftern in vollem Weiſsglühen, und die Flamme stieg 100 Fuſs aus der Grubenöffnung empor; aber es gelang, die Grube voll Wasser zu pumpen und das Feuer auf diese Art zu löschen. Weniger selten kommt diese Verbindung mit der höheren Schwefelungsstufe des Eisens mechanisch gemengt vor, z. B. in einem Theil der Schwefelkieskugeln. Diese haben dann die Eigenschaft, mit der Zeit aufzuschwellen und zu ei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0198-9
DFG

nem efflorescirten Salzmehl von schwefelsaurem Eisenoxydul, mit feinerem und gröberem Pulver von Schwefeleisen mechanisch gemengt, zu zerfallen. — Man hat bisweilen diese Verbindung in vitriolhaltigem Wasser durch die reducirende Einwirkung der Verwesung von Pflanzen- oder thierischen Stoffen krystallisirt gefunden; aber dazu ist eine längere Zeit nöthig, und die Verbindung enthält nicht selten bedeutende Mengen der höheren Schwefelungsstufe des Eisens. Dieses Schwefeleisen besteht aus 62,77 Th. Eisen und 37,23 Th. Schwefel; oder 100 Th. Eisen verbinden sich mit 59,31 Th. Sauerstoff.

4. Die vierte Schwefelungsstufe kann nur auf dem nassen Wege erhalten werden, wenn eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxyd zu einer Auflösung von Hydrothionalkali tropfenweise gegossen wird. Sie bildet einen schwarzen Niederschlag, welcher im Trocknen in der Luft zersetzt wird; derselbe ist wenig untersucht. Man bekommt ihn nicht, wenn das Hydrothionalkali in die Eisenauflösung getröpfelt wird, dessen Eisenoxyd sich dann zum Oxydul reducirt, indem Schwefel niederfällt. Diese Verbindung ist dem schwefelsauren Oxydsalze proportional, und das Eisen nimmt darin $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Schwefel als im vorhergehenden auf, d. i. auf 100 Th. Eisen 88,965 Th. Schwefel.

5. Die fünfte Schwefelungsstufe des Eisens. Mischt man auf dem trockenen Wege bereitetes Schwefeleisen mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel, reibt beide wohl zusammen und destillirt endlich den Schwefel bei einer Temperatur, die jedoch nicht bis zum Glühen geht, ab, so verbindet sich das Eisen mit noch einmal so viel Schwefel und bildet ein voluminöses, dunkeles, gelbliches, metallisches Pulver, welches nicht mehr vom Magnet gezogen und von Schwefelsäure oder Salzsäure nicht im geringsten angegriffen wird. Dieselbe Verbindung kommt in bedeutender Menge als Mineral vor; man nennt es Schwefelkies, und es ist theils rein, theils mit anderen Schwefelmetallen verbunden. Es ist Schwefeleisen im Maximo des Schwefelgehalts. In seinem reinen Zustande

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0199-7
DFG

hat es mehrere verschiedene Krystallisationen, welche sich jedoch alle zum Würfel oder zum regulären Octaëder zurückführen lassen. Es besitzt eine goldgelbe Farbe, ist metallischglänzend, und so hart, daſs es mit dem Stahl Funken giebt. Sein eigenthümliches Gewicht hat man, nach Maaſsgabe der Reinheit, zwischen 3,44 und 4,789 gefunden. Von anderen Säuren, als Salpetersäure und Königswasser, wird es nicht aufgelöst. Durch das Glühen wird es mit einem Rückstande von rothem Eisenoxyd zerstört. In verschlossenen Gefäſsen wird es in der Glühhitze auf die Art zersetzt, daſs die Hälfte seines Schwefels überdestillirt, und die andere Hälfte mit dem Eisen die folgende Schwefelverbindung giebt. 100 Th. Eisen nehmen im Schwefelkies 118,62 Th. Schwefel auf, oder derselbe besteht aus 45,74 Th. Eisen und 54,26 Th. Schwefel. In diesen fünf Schwefelungsstufen verhalten sich daher die Multipla des Schwefels wie 1, 4, 8, 12 und 16.

Eine andere Art von Schwefeleisen kommt, wiewohl seltener, im Mineralreich vor. Sie hat eine dunklere Farbe, unbestimmte krystallinische Textur, wird vom Magnet angezogen und deswegen Magnetkies genannt. Man hielt sie lange von gleicher Zusammensetzung mit der dritten Schwefelungsstufe des Eisens, bis Stromeyer zeigte, daſs sie, bei seiner Auflösung in Säuren, Schwefel unaufgelöst zurückläſst, und daſs 100 Th. Eisen darin mit 68 Th. Schwefel verbunden sind. Strömeyer fand weiter, daſs, wenn gewöhnliches Schwefeleisen in einer Retorte destillirt wird, bis bei vollem Rothglühen der ganze Ueberschuſs von Schwefel verjagt ist, oder wenn Eisen mit überschüssigem Schwefel bei einer Temperatur, welche diesen Ueberschuſs austreibt, zusammengeschmolzen wird, man immer dieselbe Verbindung von 100 Th. Eisen mit 68 Th. Schwefel bekommt. Vergleicht man diese Zahl mit den vorher angeführten, so findet man, daſs es zu diesen nicht in den gewöhnlichen einfachen Verhältnissen steht; aber wenn wir es mit der Voraussetzung so berechnen, daſs es durch eine Verbindung zweier Schwefelungsstufen gebildet sein könnte, so trifft es mit einem solchen überein, worin die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0200-4 DFG

höchste Schwefelungsstufe des Eisens sich mit einem Antheil der dritten verbunden hat, die dreimal so viel Schwefel als die erstgenannte enthält. Es ist also dieselbe Verbindung, die sich in den meisten Fällen bildet, wenn wir künstliches Schwefeleisen bereiten. Man kann dieses auf dreierlei Art erhalten, welches für die Bereitung von Schwefelwasserstoffgas in der Chemie sehr häufig angewandt wird. *a)* Man mischt etwas Eisenoxyd, z. B. feingeriebenen Hammerschlag, sehr genau mit Schwefel und erhitzt das Gemenge in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefäſse; es entwickelt sich schwefelsaures Gas und es bleibt Schwefeleisen zurück. *b)* Man erhitzt eine eiserne Stange vor dem Gebläse in einer Esse, bis sie die Schweiſshitze erhalten hat und Funken sprüht, worauf sie herausgenommen und über einer mit Wasser angefüllten Schale mit Schwefel bestrichen wird. Das geschmolzene Schwefeleisen flieſst in die Schale, wird abgekühlt, und darauf von zugleich niedergeflossenem Schwefel abgeschieden. *c)* Man erhitzt eine eiserne Stange bis zur Weiſsglühhitze, und führt das heiſse Ende in einen Tiegel, worin man Schwefel gelegt hat. Das Eisen verbrennt dann in dem Schwefelgase, womit sich der Tiegel anfüllt, und das Schwefeleisen flieſst hinab. Sobald die Bildung von Schwefeleisen aufhört, wird die Stange wieder erhitzt, es wird mehr Schwefel hineingeworfen, und man kann damit so lange fortfahren bis der Tiegel voll wird. Diese Methode, welche von Gahn zuerst angewandt wurde, giebt das Schwefeleisen am leichtesten und mit den geringsten Kosten.

Es ist wahrscheinlich, daſs die fünfte und dritte Schwefelungsstufe des Eisens in mehreren Verhältnissen, als in dem angeführten, verbunden werden können. Stromeyer hat ein natürliches Schwefeleisen untersucht, welches 44 pC. Schwefel enthielt. Dieses stimmt mit einem solchen Verhältnisse überein, daſs beide Schwefelungsstufen eine gleiche Quantität Schwefel enthalten.

Es ist zu vermuthen, daſs Eisen, mit Schwefelkalium aus seinen Auflösungen niedergeschlagen, auf dem nassen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0201-0 DFG

Wege mit noch gröſseren Mengen Schwefel verbunden werden kann, als es im Schwefelkies aufnimmt; aber diese Verbindungen sind noch nicht untersucht. — Ob die Auflösung von Schwefeleisen in flüssigem Eisen einige bestimmte Gränzen hat, oder nicht, ist schwer zu entscheiden. Es scheint, als könnte man sie in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, so wie ein Metall mit einem anderen. Sehr wenige Mengen Schwefel, die bei einer höheren Temperatur mit dem geschmeidigsten Eisen in Berührung kommen, zerstören in der Rothglühhitze seine Geschmeidigkeit und machen es rothbrüchig; und es ist zu dieser Unart des Eisens ein so geringer Schwefelgehalt hinreichend, daſs er nicht selten nur durch eine genaue chemische Analyse entdeckt werden kann *). Eisen und Schwefel wirken schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft auf einander, wenn sie zugleich mit Wasser in Berührung kommen, und davon wird in verschlossenen Gefäſsen ein Gemenge von Schwefeleisen und schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet. An der freien Luft nehmen sie Sauerstoff auf und werden in ein schwefelsaures Salz verändert. $\frac{1}{4}$ Loth Schwefel und $\frac{1}{2}$ Loth Eisenfeilspähne, die mit Wasser zu einem dicken Teige angerührt und auf einer Untertasse unter eine gläserne Glocke, die $1\frac{1}{2}$ Quart Luft faſst, gesetzt werden, nehmen daraus allen Sauerstoff auf, mit Zurücklassung des Stickgases. Auf diese Art fing Scheele seine interessanten Versuche über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an. Macht man aus Eisenfeilspähnen mit halb so viel Schwefel und mit Wasser einen dicken Teig, dessen Gewicht mehrere Pfund beträgt, so fängt die Masse an nach einigen Stunden warm zu werden, und wird endlich so heiſs, daſs sie sich entzündet. Bedient man sich bei die-

*) Wenn rothbrüchiges Eisen bis zum Glühen erhitzt in Wasser getaucht wird, haben jedoch die Dämpfe den Geruch von Schwefelwasserstoffgas. Die Schlacke von schwefelhaltigem Roheisen mit Wasser übergossen, riecht auch stark nach Schwefelwasserstoffgas, woran auch die Arbeiter diese Unart erkennen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0202-6 DFG

ser Gelegenheit einer gröſseren Masse von 50 bis 100 Pfund an Gewicht, welche man in den Boden eingräbt und die Erde darüber etwas fest stampft, so wirft sie nach Verlauf einiger Zeit die Erde in die Höhe und befindet sich dabei glühend. Man hat auf diese Art Vulkane nachzuahmen gesucht. Diese gegenseitige Einwirkung zwischen dem Schwefel und dem Eisen, rührt von der Verwandtschaft beider zum Sauerstoff im Wasser und von der Affinität der neugebildeten Säure zum Eisenoxydul her, welches zugleich gebildet wird. Man bezog sich eine Zeit lang auf diesen Versuch, indem man dadurch einiges Licht über die Ursache der vulkanischen Auswürfe erhalten zu haben glaubte; aber die Produkte der Wirkung dieses unterirdischen Feuers zeigen hinreichend, daſs es nicht aus einer solchen Ursache hergeleitet werden kann *). Das gewöhnliche Schwefeleisen des Mineralreichs ist dieser Veränderung nicht unterworfen, weil es so viel Schwefel enthält, daſs, wenn dieses würde zu Säure oxydirt werden, doppelt so viel Schwefelsäure, als das zu Oxydul veränderte Eisen sättigen konnte, entstehen würde; auch wenn es durch Zersetzung des Wassers in Säuren aufgelöst werden könnte, würde es doppelt so viel Schwefel geben, als das Wasserstoffgas aufnehmen könnte, und dieser Umstand bewirkt, daſs das Schwefeleisen im Maximo weder von Säuren (mit Ausnahme von Salpetersäure und oxydirter Salzsäure), noch von der Luft und dem Wasser angegriffen wird. Es scheint, daſs der Schwefel, welcher bei dieser Gelegenheit aus seiner Verbindung abgeschieden und frei werden sollte, der Zersetzung entgegen arbeitet.

---

*) Ich darf hier Davy's kühne Muthmaſsung nicht vorbeigehen, daſs die inneren Theile der Erde vielleicht Legirungen von den metallischen Basen der Erden mit Schwefel, Eisen und anderen Metallen sind, welche, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, sich auf dessen Kosten oxydiren, Erdbeben und Vulkane hervorbringen, und bei der von der Oxydation verursachten Hitze zu Lava und anderen vulkanischen Produkten zusammenschmelzen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0203-1 DFG

Ehe ich die Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen verlasse, werde ich einige Worte von einer Verbindung sprechen, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist. Schmelzt man rothes Eisenoxyd mit Schwefel in einer gläsernen Retorte zusammen, wobei die Hitze nicht bis zum Glühen gehen darf, so entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und es bleibt ein dunkeles, kastanienbraunes Pulver in der Retorte zurück, welches vom Magnet stark angezogen wird, bei einer sehr geringen Hitze sich entzündet, wie Feuerschwamm brennt und nur langsam von Säuren zu einem Oxydulsalze aufgelöst wird, wobei kein Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt. Diese Verbindung wird ebenfalls gebildet, wenn man in schlecht verschlossenen Gefäſsen den Schwefel austreibt, wobei die geglühete Masse während der Abkühlung oxydulirt wird und nur wenig geneigt bleibt, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren aufgelöst zu werden.

Mit Phosphor verbindet sich das Eisen leicht, wenn Phosphorsäure mit Kohlenpulver und mit Eisenfeile zusammengeschmolzen wird. Die Verbindung hat metallischen Glanz, ist grauweiſs, spröde und ziemlich leichtflüssig. Man erhält sie in einer bestimmten Verbindungsstufe, wenn phosphorsaures Eisenoxydul mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Kohlenpulver gemengt *) und in einem Tiegel mit Hülfe des Gebläses reducirt wird. Man bekommt ein geflossenes Metallkorn, welches die Farbe und den Glanz des Eisens hat, spröde und leicht pulverisirbar ist, einen körnigen Bruch hat und eine etwas dunklere Farbe als das Stahl besitzt. Es ist nicht magnetisch, und auch das feinste Pulver desselben wird nicht vom Magnet gezogen.

---

*) Bei diesem Versuche muſs man einen Ueberschuſs des phosphorsauren Salzes zusetzen; denn ist die Kohle vorwaltend, so jagt sie einen Theil des Phosphors aus und man bekommt ein Gemenge von Roheisen und Phosphoreisen. Wird dieses mit Salzsäure behandelt, so löst sich das Roheisen auf, und das Phosphoreisen wird in Form eines metallischen Pulvers abgeschieden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0204-7 DFG

Dieses Phosphoreisen wird weder in Schwefelsäure noch in Salzsäure aufgelöst, und es löst sich nur mit Schwierigkeit in concentrirter Salpetersäure und in Königswasser auf. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und behält, auch im Oxydationsfeuer, recht lange seinen Phosphorgehalt. Das Eisen ist darin mit halb so viel Phosphor verbunden, als nöthig ist, um mit dem Eisenoxydul ein neutrales phosphorsaures Salz zu geben; bei seiner Bildung wird also gerade die Hälfte des im Salze enthaltenen Phosphors von der Hitze verjagt. Es verdient versucht zu werden, ob eine höhere Verbindungsstufe des Eisens mit Phosphor erhalten werden kann, wenn neutrales phosphorsaures Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird. Eine geringe Menge Phosphoreisen in einer gröſseren Menge metallischem Eisen aufgelöst, vermindert in der Kälte die Zähigkeit desselben, und verursacht, daſs es bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft leicht bricht, obgleich es bei dem Rothglühen dieselbe Geschmeidigkeit wie gutes Eisen besitzt. Alle Eisenerze, die phosphorsaure Kalkerde und besonders ein phosphorsaures Eisensalz enthalten, geben ein phosphorhaltiges Roheisen, welches zwar zu Guſswaaren benutzt werden kann, aber welches zur Bereitung von Stabeisen untauglich ist. Wenn man ein solches kaltbrüchiges Eisen in Säuren auflöst, so wird der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, und wenn die freie Säure in der Auflösung entweder mit Eisenoxydul oder mit einem zugesetzten Alkali gesättigt wird, so schlägt sich, nachdem die Auflösung eine Weile der Luft ausgesetzt war, ein weiſses Pulver daraus nieder, welches phosphorsaures Eisenoxyd ist. Bergman, der dieses zuerst entdeckte und fand, daſs das weiſse Pulver mit Kohle zu einer stahlgrauen, metallischen Masse reducirt werden konnte, sah es für ein eigenes Metall an, welches er *Siderum* nannte; aber Klaproth zeigte, daſs dieses Metall Eisen und Phosphor enthielt, und Scheele bewies, daſs das weiſse Pulver phosphorsaures Eisenoxyd war.

Das Eisen verbindet sich mit der Kohle in mehreren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0205-3 DFG

Verhältnissen. Mit Kohle übersättigt bildet es einen Körper, den man Reifsblei oder Graphit *(Plumbago)* nennt. Dieses kommt theils in der Natur vor, wobei besonders das aus Borrowdale in Cumberland durch seine Reinheit und Feinheit sich so auszeichnet, dafs es vor allen andern gute Bleistifte giebt; theils wird es künstlich gebildet, entweder wenn Roheisen in einer höheren Temperatur mit einem Ueberschufs von Kohlenpulver lange cementirt wird, oder es setzt sich während des Erstarrens des schwarzen Roheisens an seiner Oberfläche ab. Scheele entdeckte zuerst die Zusammensetzung des Graphits, und da er in seiner Abhandlung anführte, dafs J. G. Gahn, nach einem Verbrennungsversuche auf der Kapelle eines Probirofens, 10 pC. Eisenoxyd als Rückstand erhielt, wobei 90 pC. im Gewicht verloren waren, so hat man in mehreren Lehrbüchern angegeben, dafs Graphit, nach Scheele's Angabe, aus 90 Th. Kohlenstoff und 10 Th. Eisen besteht. Wird die Zusammensetzung des Graphits nach Gahns Versuchen berechnet, so enthält er nur 7 Th. Eisen auf 93 Th. Kohlenstoff. De Saussure hat gefunden, dafs der reinste Graphit aus Cumberland in England aus 96 Th. Kohlenstoff und 4 Th. Eisen besteht, und Schrader hat in Graphit aus Deutschland auch andere Metalle, z. B. Titan, gefunden. Es verdient gewifs untersucht zu werden, ob alle als Mineral vorkommenden Graphitarten eben so zusammengesetzt sind, wie derjenige, welcher sich auf der Oberfläche des erkaltenden, mit Kohle stark überladenen Roheisens als Schuppen absetzt. Das Eisen scheint sich in mehreren bestimmten Verhältnissen mit dem Kohlenstoff verbinden zu können, obgleich man durch unmittelbares Zusammenschmelzen entweder Graphit oder Roheisen erhält, welche beide die Extreme dieser bestimmten Verbindungen zu sein scheinen. Es ist wahrscheinlich, dafs man zwischen diesen noch andere Verbindungen von Eisen mit Kohlenstoff bekommt, wenn Eisensalze mit vegetabilischen Säuren der trockenen Destillation ausgesetzt werden, wobei zuletzt nur Eisen und Kohlenstoff mit einander verbun-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0206-8 DFG

den zurückbleiben. Diese sind jedoch bisher nicht mit einiger speciellen Aufmerksamkeit untersucht worden, weil man sie als mechanische Gemenge von Kohlenstoff mit Eisenoxydul angesehen hat. Die einzigen, welche bisher ein Gegenstand der Untersuchungen geworden, sind diejenigen, welche dann gebildet werden, wenn wasserfreie, eisenhaltige, blausaure Salze (d. i. Doppel-Cyanuren von Eisen mit anderen Metallen) bei einer hinreichend hohen Temperatur durch trockene Destillation zersetzt werden; es entwickelt sich Stickstoffgas und der Kohlenstoff bleibt in Verbindung mit den Metallen zurück. Die Doppel-Cyanuren der feuerfesten Alkalien werden bei der zum Glasschmelzen nöthigen Hitze unbedeutend verändert; aber die alkalischen Erden werden auf eine solche Art zersetzt, daſs das Eisencyanur seinen Stickstoff verliert und Kohleneisen sich bildet. Wenn Wasser zugesetzt wird, löst sich das Cyanur vom Radikal der Erde auf und das Kohleneisen bleibt als ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurück. Man bekommt diese Verbindung am reinsten und am besten aus Cyan-Eisen-Ammonium, welches in einer Retorte destillirt wird. Es entweicht zuerst mit dem Wasser zugleich blausaures Ammoniak oder Cyan-Ammonium und darauf Stickstoffgas. Wird gegen Ende der Operation das rückständige Kohleneisen bis zum Glühen erhitzt, so geräth es auf einen Augenblick in Feuer und scheint wie in Sauerstoffgas zu brennen; aber dieses verschwindet wieder sehr schnell. War ein Theil des Cyan-Eisens dabei unzerlegt, so zersetzt sich dieses jetzt bei der schnell vermehrten Hitze, und Stickstoffgas wird mit Heftigkeit ausgestoſsen.

Diese Feuererscheinung ist von ganz ähnlicher Art wie diejenige, welche das Eisenoxyd zeigt, wenn sein Hydrat erhitzt wird. Das erhaltene Kohleneisen ist ein loses, schwarzes Pulver, welches sich bei einer sehr geringen Hitze entzündet und wie Schwamm verbrennt, wobei ein gleiches Gewicht Eisenoxyd zurückbleibt. Es ist so zusammengesetzt, daſs wenn das Eisen in Oxydul und die Kohle in Kohlensäure verwandelt wird, letztere vier

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0207-4 DFG

Mal so viel Sauerstoff als das erstere *(Quadricarburetum)* aufnimmt. Wird reines Berlinerblau auf dieselbe Art in Destillirgefäſsen erhitzt, so bekommt man Wasser, ein Wenig blausaures und sehr viel kohlensaures Ammoniak, und es bleibt Kohleneisen in der Retorte zurück, welches eine gleiche Feuererscheinung wie das eben erwähnte hervorbringt. In diesem Kohleneisen nimmt die Kohle 3 Mal so viel Sauerstoff als das Eisen auf *(Tricarburetum)*, und 100 Th. davon geben nach dem Verbrennen, welches eben so leicht wie mit dem vorhergehenden geschieht, 108,28 Th. rothes Eisenoxyd. Man kennt noch keine Methode, ein Kohleneisen zu bereiten, worin Kohlenstoff und Eisen zu einander in demselben Verhältniſs stehen, wie im kohlensauren Eisenoxydul.

Niedrigere Verbindungsstufen des Eisens mit dem Kohlenstoff haben wir in den verschiedenen Arten des Roheisens und des Stahls.

Roheisen nennt man, wie schon oben erwähnt ist, das aus dem Erze zuerst ausgeschmolzene Eisen. Man erhält es von so verschiedener Beschaffenheit, als fremde Beimischungen von den Erzen möglich sind; aber im Allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten: *a)* Schwarzes Roheisen hat eine dunkele Farbe; ist etwas weich und nimmt vom Hammer Eindrücke an; ist spröde und im Bruch, wo man deutlich eingemengte Graphitkörner sieht, grobkörnig. Es ist leichtflüssiger als anderes Roheisen und setzt bei langsamen Erstarren an der Oberfläche Graphit ab. Es enthält die gröſste Menge Kohlenstoff, und man erhält es bisweilen als ein Produkt im Hohofen, wenn man genöthigt gewesen ist, Kohlen in einem zu groſsen Verhältniſs gegen das Erz aufzugeben. *b)* Graues Roheisen besitzt eine bedeutende Festigkeit und Zähigkeit, ist körnig im Bruch und läſst sich drehen und bohren. Man bedient sich desselben zu Guſswaaren und vorzüglich zu Feldgeschützen. Es entsteht aus gutartigen Erzen, wenn der Hohofen im gehörigen Gange sich befindet. Wenn es durch zu groſsen Zusatz von Kohlen gegen das Erz sich der Natur des vorhergehenden zu nähern anfängt,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0208-0 DFG

so wird es von den Hüttenleuten gaares Roheisen genannt. *c)* Weifses Roheisen ist von zweierlei Art: entweder hat es sich unter dem gewöhnlichen Gange des Hohofens aus manganhaltigen Erzen gebildet, oder es ist bei einem zu grofsen Erzsatze gegen die Kohle entstanden, in welchem Fall es Roheisen von rohem Gange genannt wird. Es ist silberweifs, so hart, dafs es Glas ritzt, spröde und nimmt vom Hammer keinen Eindruck an. Es hat einen krystallinischen Bruch, welcher bisweilen sehr grofse Krystallflächen zeigt. Bei plötzlichem Wechsel der Temperatur zerspringt es wie Glas.

Beinahe alles Roheisen, welches schnell abgekühlt wird, bekommt mehr oder weniger die Eigenschaften des weifsen Gufseisens, und im Allgemeinen hat die gröfsere oder geringere Beschleunigung des Erstarrens auf das Ansehen des Roheisens vielen Einflufs. Die Ursache davon ist, dafs das Roheisen nicht aus einer einzigen chemischen Verbindung besteht, sondern eine zusammengeschmolzene Masse von mehreren ist, die sich unter einer langsamen Abkühlung scheiden, wobei eine jede ihrer Schwere und Aggregationskraft folgt und zu verschiedenen Perioden der Abkühlung erstarren und krystallisiren; dadurch bekommt das langsam erstarrte Roheisen ein so ungleichartiges Ansehen im Bruch. Dieses Ansehen ist an den Kanten verschieden von der Mitte, und an dem oberen Theile verschieden von dem unteren. Man hat in neueren Zeiten verschiedene Sachen aus Roheisen zu verfertigen angefangen, wie Messer, Scheeren, kleine Nägel u. s. w., welche sonst aus geschmiedetem und verstähltem Eisen gemacht werden, und man hat zu diesem Zweck ein Mittel gefunden, mit Verminderung der Härte des Roheisens, diesem seine glasähnliche Sprödigkeit zu benehmen. Man nennt diese Operation das Adouciren, und sie besteht darin, dafs das gegossene Stück, in einem pulverförmigen Stoffe eingepackt, eine längere Zeit glühend erhalten und mit der dasselbe umgebenden Masse der Abkühlung überlassen wird. Man glaubte Anfangs, dafs das Roheisen durch das Verbrennen von Kohle in geschmeidiges Eisen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0209-8 DFG

verwandelt würde. Reaumur schlug dieses vor, und Lucas führte die Operation auf die Art aus, dafs das Roheisen in ein Gemenge von Blutsteinpulver und kohlensaurem Kalk eingepackt wurde; aber die Erfahrung hat gezeigt, dafs die chemische Natur des Eisens dadurch nicht verändert wird, und dafs man denselben Zweck erreicht, wenn es in Sand oder in Kohlenpulver erhitzt wird. Die Veränderung, welche das Roheisen dabei erleidet, ist also von derselben Art, wie das Tempern des Stahls oder wie die langsame Abkühlung des Glases.

Bergman hat uns die ersten wissenschaftlichen Begriffe über die Zusammensetzung des Roheisens gegeben. Er fand, dafs, je dunkeler es war, eine um so geringere Menge Wasserstoffgas bei der Auflösung in Säuren entwickelt wird, und er schlofs daraus, dafs das Roheisen ein weniger vollkommen reducirtes Eisen wäre, welches aufserdem, in Ansehung des dabei unaufgelöst zurückbleibenden Graphitgehalts, Kohlenstoff enthalten mufste. Aus Bergmans Versuchen schlofs man später, dafs das Roheisen eine dreifache Verbindung von Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff wäre; und obgleich ältere Chemiker zu beweisen gesucht haben, dafs eine solche Zusammensetzung in der Temperatur, wobei sich das Eisen bildet, unmöglich ist, so ist die Meinung doch angenommen worden, und man hat es durch die Aufwallung, welche bei dem Frischen des Roheisens zu entstehen scheint, als näher bestätigt angesehen, welche Erscheinung wir durch die Oxydation des im Eisen befindlichen Kohlenstoffs auf Kosten des Sauerstoffs in der mechanisch eingemischten Schlacke verursacht annahmen. Die Ursache, warum man bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren weniger Wasserstoffgas erhält, als während der Auflösung eines gleichen Gewichts Stabeisen, liegt theils darin, dafs das Roheisen Kohlenstoff enthält, weshalb also um so viel weniger Eisen aufzulösen ist, und theils darin, dafs der Kohlenstoff des Roheisens sich mit Wasserstoff verbindet, sowohl zu einem flüchtigen Oele, welches dem Wasserstoffgas folgt und im Wasser der Vorlage condensirt wird, als zu Kohlenwasserstoffgas,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0210-0 DFG

worin der Wasserstoff auf die Hälfte des Volumens beschränkt ist, das es als reines Wasserstoffgas einnehmen sollte. Ich habe eine Art manganhaltigen Roheisens aus Lekebergslag mit Sorgfalt analysirt, und dieselbe aus 91,53 Th. Eisen, 4,57 Th. Mangan und 3,9 Th. Kohlenstoff zusammengesetzt gefunden. Es blieb also hiebei nichts übrig, welches Sauerstoff hätte sein können.

Das Roheisen enthält aufserdem immer ein Wenig Silicium, bisweilen Magnesium und nicht selten auch Mangan, Chrom oder Phosphor. Wenn das Roheisen in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure aufgelöst wird, so entwickelt sich ein stinkendes Wasserstoffgas, und wenn dieses in eine mit Alkohol gefüllte Flasche so geleitet wird, dafs das Gas durch den Alkohol gehen mufs, so nimmt dieser den Geruch des Gases an und wird milchichttrübe, wenn man ihn mit Wasser verdünnt. Diese Trübung rührt von einem flüchtigen Oel her, welches sich von dem Kohlenstoff des Roheisens mit einer bestimmten Menge Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Wasser bildet und sich zum Theil an der inneren Seite der Leitungsröhre absetzt, so dafs wenn man Wasser hineingiefst, dieses abfliefst, eben so wie dieses auf einem mit Fett bestrichenen Glase der Fall ist. Bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibt eine kohlige Masse zurück, die, aufs Filtrum genommen, dem Fette gleicht, und welche einen Theil desselben flüchtigen, stinkenden Oels enthält. Diese Masse besteht eigentlich aus Kohle und Kieselerde, und wenn das Eisen Phosphor enthielt, so findet sich ein Theil davon in diesem Rückstande mit Eisen verbunden. Es ist bemerkenswerth, dafs Salzsäure einen weniger kohlenhaltigen Rückstand und weniger Oel bildet, wenn also das Eisen bei seiner Auflösung in Schwefelsäure einen schwarzen Rückstand giebt, so ist dieser Rückstand nach der Auflösung in Salzsäure grau und bisweilen weifs. Löst man das Gufseisen in Salpetersäure oder in einem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure auf, so entwikkelt sich Stickstoffoxydgas und ein Wenig kohlensaures Gas, und es fallen kleine, schwarze, metallischglänzende

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0211-6 DFG

Krystallschuppen ab, welche Graphit sind und die durch einen neuen Zusatz von Säure aufgelöst werden. Der Abfall dieser Schuppen beweist, daſs in der zusammengeschmolzenen Roheisenmasse eine bestimmte Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen während des Erstarrens sich ausscheidet, die bei einer höheren Temperatur wahrscheinlich aufgelöst und überall gleich vertheilt war. Es bleibt nach völliger Auflösung ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches in geringer Menge mit gelblichbrauner Farbe in kochendem Wasser aufgelöst wird und sich beim Erkalten wieder daraus niederschlägt. In Säuren ist es unauflöslich, aber vom Alkali wird es zur braunen, undurchsichtigen, beinahe schwarzen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher es durch Säuren unverändert niedergeschlagen wird. Getrocknet und an einem Punkt angezündet, glimmt es wie Feuerschwamm und giebt eine röthliche Asche. Mit wenigen Worten, dieses Pulver hat alle Charaktere des sogenannten Extractivstoffs, welcher sich in der Dammerde befindet, und welches einer der letzteren Stoffe ist, in welche organische Körper während der Verwesung übergehen. Es ist merkwürdig, daſs wenn das Roheisen Magnesium enthalten hat, man beinahe nichts davon in der Auflösung trifft, sondern das meiste geht als ein Bestandtheil in diesen künstlichen Pflanzenstoff, und kann nach seinem Verbrennen als Talkerde mit einer Säure aus der Asche ausgezogen werden. Es ist klar, daſs dieser Stoff sich auf Kosten des im Roheisen befindlichen Kohlenstoffs, des Wasserstoffs, des Wassers und des Sauerstoffs der Salpetersäure sowohl, als durch Aufnehmen von Magnesium und Silicium in den unbekannten Verhältnissen, worin sie in der organischen Natur angetroffen werden, gebildet hat. Fällt man die Auflösung von Roheisen mit einem Alkali, so behält dieselbe die gelbe Farbe, nachdem der ganze Eisengehalt abgeschieden ist, und diese Farbe rührt von einem Theil des durch das Alkali aufgelösten Extractivstoffs her.

Wenn es, auf die eben angeführte Art, nicht möglich ist, den Kohlenstoffgehalt im Roheisen zu bestimmen, muſs man

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0212-1 DFG

man sich der Verbrennung des Roheisens mit Salpeter bedienen. Man stöſst das Roheisen in einem eisernen Mörser zu feinem Pulver, welches durch die feinste Leinewand gebeutelt, mit dem Zehnfachen seines Gewichts an gestoſsenem Salpeter gemengt und in einer Retorte von Glas, oder am liebsten von ächtem Porzellan bei gelindem Glühen destillirt wird, so lange sich noch etwas Gas entwickelt, wozu oft mehrere Stunden nöthig sind. Das Gas wird durch 2 oder 3 auf einander folgende Flaschen mit Kalkwasser geleitet. Der Salpeter wird dabei zuerst in salpetrichtsaures Kali verwandelt, und da kein Alkali dabei frei wird, so entwickelt sich die neugebildete Kohlensäure in Gasgestalt, bis gegen das Ende der Operation auch das salpetrichtsaure Salz zersetzt wird, da ein groſser Theil der Kohlensäure im Alkali des zerlegten Salpeters zurückbleibt. Man sammelt den sich im Kalkwasser absetzenden kohlensauren Kalk, und die in der Retorte rückständige Salzmasse wird in Wasser aufgelöst, filtrirt und mit salzsaurem Kalk niedergeschlagen. Der dabei erhaltene kohlensaure Kalk wird zu dem in den Flaschen abgesetzten zugefügt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Er enthält 11,91 pC. Kohlenstoff *). — Eine andere passendere und vielleicht leichtere Methode, Roheisen und Stahl zu analysiren, ist folgende: Man schmilzt salzsaures Silberoxyd zu einem Kuchen und legt diesen in ein Gefäſs mit Wasser, worauf man das zur Analyse bestimmte Stück Eisen auf das salzsaure Silber legt und das Gefäſs wohl verschlieſst, damit die Luft ausgeschlossen werde. Wird das Wasser mit einem Paar Tropfen Salzsäure versetzt, so geht die Operation etwas rascher. Das Eisen wird dabei auf Kosten der Salzsäure im Silbersalze, welches zu metallisches Silber reducirt wird, aufgelöst, und der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff und Graphit bleibt auf dem reducirten Silberkuchen, von welchem es mit der gröſsten

*) Ich verweise übrigens auf meine Abhandlung über die Analyse des Roheisens in: Afhandlingar i Physik, Kemi och Mineralogi, herausgegeben von Hisinger und Berzelius. 3 Th. S. 128. folg.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0213-7 DFG

Leichtigkeit abgeschieden werden kann, liegen. Ist das Stück Eisen dick, so erfordert die Operation einige Zeit, wenn es bis in die Mitte zerlegt werden soll. 1 Th. reines Eisen erfordert zur Auflösung $5\frac{1}{2}$ Th. geschmolzenes salzsaures Silberoxyd; aber man muſs immer etwas mehr von letzterem nehmen *). Wenn Roheisen lange unter Wasser zu liegen kommt, wird es zersetzt, das Eisen von der im Wasser befindlichen Kohlensäure aufgelöst und weggeführt. Es bleibt eine graue, dem Graphit ähnliche Masse zurück. Als man vor einigen Jahren in der Gegend von Carlscrona Kanonen aus einem seit 50 Jahren versunkenen Schiffe an den Tag brachte, fand man ihre Masse bis zu einem Drittel in diesen porösen Körper verwandelt; sie waren kaum $\frac{1}{4}$ Stunde der Luft ausgesetzt, so fingen sie an so heiſs zu werden, daſs das rückständige Wasser in Dampfgestalt entwich, und daſs man sie mit der Hand nicht anfassen konnte. Mactulloch hat nachher bemerkt, daſs dieses mit dem so gebildeten graphitähnlichen Körper immer der Fall ist, und daſs er sich unter Aufnahme von Sauerstoffgas beinahe bis zum Glühen erhitzt. Was dabei vorgeht, ist aber im Ganzen nicht ausgemittelt.

Stahl ist ein weniger kohlehaltiges Eisen als Roheisen und verbindet mit der Geschmeidigkeit des reineren Eisens die Härte und leichtere Schmelzbarkeit des Roheisens. Man kennt zur Bereitung des Stahls mehrere Methoden und darnach giebt es mehrere verschiedene Sorten von Stahl; alle aber bezwecken, das reinere Eisen mit einer gewissen Menge Kohlenstoff zu verbinden. Taucht man eine eiserne Stange einige Augenblicke in flüssiges Roheisen, so nimmt sie aus dem Roheisen Kohlenstoff auf und wird in Stahl verwandelt. Schmilzt man Roheisen eine gewisse Zeit unter einer Bedeckung von Schlacke, so verbrennt der

*) Ich habe mich mit Vortheil dieser Methode zur Untersuchung von unreinem Zinn und unreinem Zink bedient, von welchen, während der Auflösung des reinen Metalls, Legirungen mit fremden Metallen oft in Form kleiner Krystalle abfallen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0214-3 DFG

Kohlenstoff bis zu einem gewissen Grade, und man bekommt Stahl, welchen man Rohstahl nennt. Dieser Stahl ist oft schlecht, weil der Prozefs die gehörige Genauigkeit nicht erhalten kann. Man schmiedet dann den Rohstahl in schmale dünne Stäbe aus, welche je 12 bis 15 ein oder mehrere Mal zusammengeschweifst, und endlich in viereckige schmale Stangen ausgeschmiedet werden, worauf der Stahl gegerbter Rohstahl genannt wird. Wenn Stangen von gutem, besonders manganhaltigem Eisen, schichtweise mit Kohlenpulver in grofse, wohl verkittete Kisten gelegt und mehrere Tage der Weifsglühhitze ausgesetzt werden, so nimmt das Eisen, ohne zu schmelzen, Kohlenstoff auf, und es findet sich beim Herausnehmen der Stangen, dafs dieselben gänzlich in Stahl verwandelt sind. Es versteht sich, dafs sowohl ein zu lange fortgesetztes als ein zu kurzes Brennen einen zu harten oder zu weichen Stahl giebt, und dafs also sowohl die zum Brennen nöthige Zeit, als die Temperatur, bei dieser Operation von der äufsersten Wichtigkeit sind. Man nennt diesen Stahl Brennstahl; seine Oberfläche ist öfters mit einer Menge gröfserer und kleinerer Blasen bedeckt, welche von gasförmigen Stoffen herzurühren scheinen, die das Eisen bei der gegenseitigen Verbindung aus der Kohle ausgetrieben hat.

Wenn Brennstahl, dessen äufsere Theile immer kohlehaltiger als die inneren sind, unter Bedeckung von Glaspulver in einem Tiegel geschmolzen wird, so bekommt man Gufsstahl, welcher vor dem Brennstahl den Vorzug hat, dafs seine Masse überall gleichartig ist und sich also zu polirten Arbeiten vorzüglich eignet.

Obgleich eine gewisse Menge Kohlenstoff zur Güte des Stahls nothwendig ist, so ist dieses doch nicht allein hinreichend, um den besten Stahl hervorzubringen, sondern es ist dazu noch eine Beimischung von Mangan und von Phosphor nöthig. Daher geben alle manganhaltige Erze ein zur Stahlbereitung besser passendes Eisen, als die, welche kein Mangan enthalten, und daher hat die Erfahrung von Alters her gelehrt, dafs Kohle aus thierischen Stoffen,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0215-8 DFG

in gewissem Verhältniſs zu den Holzkohlen gemischt, bei der Stahlbereitung einen besseren Stahl giebt, als die Holzkohle allein. Vauquelin fand bei der Analyse einiger guten Stahlsorten Mangan, Phosphor, Silicium und Magnesium, obgleich die letzteren in sehr geringen Mengen. Faraday und Stodart haben vor kurzem gezeigt, daſs ein sehr geringer Zusatz von Rhodium oder Silber zum Stahl, diesen in sehr bedeutendem Grade verbessert, welches besonders für schneidende Instrumente wichtig ist. Rhodium kann seiner Seltenheit wegen nicht allgemein angewandt werden, aber das Silber kann hiezu um so leichter gebraucht werden, da nicht mehr als $\frac{1}{300}$ vom Gewicht des Stahls an Silber hiezu nöthig ist, welches in keinem bedeutenden Grade den Preis des Materials erhöht.

Der Stahl kann in der Rothglühhitze nicht mit der Leichtigkeit wie das Eisen behandelt werden und er fordert bei seinem Aushämmern viele Vorsicht. Enthält er zu viel Kohlenstoff, so zerspringt er unter dem Hammer in kleine Stücke. Er läſst sich leichter als Eisen zerbrechen und seine Bruchflächen sind nicht, wie die des Eisens, uneben und höckricht, sondern ebener, körnig und von hellerer Farbe. Wenn der glühende Stahl schnell abgekühlt wird, z. B. durch Eintauchen in kaltes Wasser, so wird er hart und kann, ohne zu zerspringen, nicht mehr gebogen werden. Er ritzt jetzt Glas und wird von der Feile nicht mehr angegriffen. Beim Härten springt der an ihm haftende Glühspahn ab und seine Oberfläche wird rein, welches nicht bei dem Eisen der Fall ist, das auſserdem bei einer ähnlichen Behandlung weich bleibt. Wird der so gehärtete Stahl erhitzt, so verliert er seine Härte, nach Maaſsgabe der Temperatur, bis zu welcher er erhitzt war. Ein Messer z. B., dessen Schneide zu hart ist, wird weicher, wenn es in ein eben aus dem Backofen herausgenommenes Brot gesteckt und mit demselben zugleich der Abkühlung überlassen wird. Um nach den verschiedenen Zwecken, wozu der Stahl angewandt werden soll, seine Härte einzurichten, reinigt und schleift man seine Oberfläche nach dem Härten blank, erhitzt ihn dar-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0216-4 DFG

auf und beurtheilt nach der Farbe des Anlaufens, welchen Grad von Härte der Stahl besitzen soll. Das Anlaufen, welches eigentlich eine Oxydation ist, worin das feine Häutchen mit den Farben des Regenbogens spielt, fängt mit dem Strohgelben an, geht darauf zum Goldgelben mit eingestreuten Purpurstreifen über, worauf es purpurfarben, violett und endlich blau wird; bei dem Glühen verschwindet diese Farbe gänzlich, während sich eine dicke Lage von schwarzem Oxyd bildet. Diese Farben leiten den Künstler, und bestimmen, wann er den erwärmten Stahl herausnehmen soll, um ihn in Wasser oder Fett abzukühlen. Die erste gelbe Anlauffarbe paſst für Meiſsel und andere schneidende Instrumente, die zur Bearbeitung des Eisens bestimmt sind; Goldgelb und anfangendes Purpurroth für Meiſsel und Werkzeuge für weichere Metalle; Purpurroth für Messer und Werkzeuge zur Handarbeit, und Veilchenblau und Blau für Uhrfedern, die erst bei dieser Behandlung ihren rechten Grad von Elasticität erhalten. Da der Stahl in seinem gehärteten Zustande die Zähigkeit des Eisens nicht hat, so schweiſst man gewöhnlich Stahl mit weichem Eisen zusammen, und bisweilen verwandelt man die Oberfläche von schon fertigen Eisenarbeiten dadurch in Stahl, daſs man es in Wolle oder Hornspähne einwickelt und es eine Weile damit glüht, worauf es herausgenommen, gehärtet und polirt wird.

In Ostindien wird eine Art Stahl bereitet, welche unter dem Namen Wootz aus Bombay hiehergeführt wird und die vor anderem Stahl verschiedene vorzügliche Eigenschaften besitzt. Faraday hat gefunden, daſs dieser Stahl eine kleine Portion Aluminium und Silicium enthält, und er hat es nachzumachen gelehrt. Faraday und Stodart fanden, daſs, wenn ein Roheisen von groſsem Kohlegehalte (das von ihnen angewandte war mit einer neuen Menge Kohle geschmolzen und enthielt 5,64 pC. Kohlenstoff) gepulvert wird, dann mit reiner Thonerde gemengt und bei einem zum Schmelzen des Eisens nöthigen Feuergrade lange erhitzt wird, das Aluminium sich reducirt und man ein weiſses, feinkörniges und sprödes Korn erhält,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0217-0 DFG

welches bei ihren Versuchen nach dem Auflösen 6,4 pC. Thonerde gab. 70 Th. Brennstahl wurden bei einem Versuche mit 4 Th. dieser Legirung, und bei einem anderen 50 Th. Stahl mit 6,7 Th. derselben Legirung geschmolzen. Beide Versuche gaben einen Regulus, welcher in allen Stücken dem Wootz ähnlich war. Dieser Stahl hat die Eigenschaft, wenn er nach dem Aushämmern mit schwacher Schwefelsäure geätzt wird, dunkle und helle Adern zu zeigen, welches Verfahren man das Damasciren nennt, weil solche Säbelklingen vorzüglich in Damascus verfertigt wurden. Die Ursache dieser Damascirung, die durch das Schmelzen nicht zerstört wird, sondern nach dem Aushämmern wiederkommt, leitet Faraday aus einer Krystallisation im indischen Stahl her, wobei die Krystalle unter den Hämmern ausgedehnt werden, ohne dafs ihre Umrisse mit dem Uebrigen zusammenlaufen, und sie werden dann bei dem Aetzen mit schwacher Schwefelsäure sichtbar. In Europa hat man seit langer Zeit den Damascenerstahl nachgemacht und geglaubt, dafs seine Figuren aus zusammengeschweifstem Eisen und Stahl beständen. Man schweifst Stangen von Stahl und geschmeidigem Eisen, welche spiralförmig zusammengedreht werden, zusammen, woraus man Säbelklingen, Messer u. a. m. bildet. Wenn man mit einer Säure die Oberfläche dieses Stahls bestreicht, so wird das reine Eisen blank, aber auf dem Stahl bleibt ein Ueberzug von Kohle zurück, wodurch die Arbeit eine wellenförmig schwarzgestreifte Oberfläche bekommt, weil durch diese Operation reines Eisen und Stahl in wellenförmigen Streifen neben einander zu liegen kommen. Je mehr Stücke man zusammengelegt hat und je länger sie ausgestreckt wurden, um so dichter und feiner werden die Wellen, und umgekehrt.

Der Engländer Mushet hat die verschiedenen Mengen Kohlenstoff, die das Eisen unter diesen verschiedenen Abstufungen seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff enthält, zu bestimmen gesucht, und nach seinen Versuchen findet sich in geschmeidigem Gufsstahl $\frac{1}{120}$ Kohlenstoff, in gewöhnlichem Gufsstahl $\frac{1}{100}$, in härterem Stahl $\frac{1}{90}$, in brü-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0218-5 DFG

chigem Stahl $\frac{1}{50}$, in weifsem Roheisen $\frac{1}{25}$, in fleckigem Roheisen $\frac{1}{20}$, und in schwarzem Roheisen $\frac{1}{15}$.

Mit Boron scheint sich das Eisen nicht verbinden zu können, wenigstens nicht in bedeutender Menge. C. Descotil und L. Gmelin geben an, dafs Eisen, mit Boraxsäure und Kohlenpulver zusammengeschmolzen, sich mit Boron verbunden, eine weifsere Farbe erhalten und seine Geschmeidigkeit beibehalten habe; aber Arfvedson hat keine solche Verbindung erhalten können, als er in einer Esse boraxsaures Eisen mit Kohlenpulver behandelte. Als boraxsaures Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, bekam derselbe eine weifse, metallische Masse, die sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöste, und Boraxsäure und Eisenoxydul wiedergab; aber wenn sie mit Wasser gekocht wurde, zog dieses Boraxsäure aus und es blieb reines metallisches Eisen zurück. Die Geschmeidigkeit des von Gmelin und Descotil dargestellten Boroneisens veranlafst die Vermuthung, dafs dieses entweder nicht mit Boron verbunden war, oder wenigstens nur eine sehr geringe Menge davon enthielt.

Das Eisen ist fähig, sich mit den meisten anderen Metallen zu vereinigen. Mit Kalium und Natrium verbindet es sich bei einer höheren Temperatur und schmilzt dann leichter als reines Eisen, besonders wenn es mit der Luft in Berührung steht. Die Verbindung wird von der Luft und dem Wasser zersetzt. Mit Silicium verbindet sich das Eisen leicht, wenn Kieselerde mit Eisenfeilspähnen und Kohlenpulver geschmolzen wird. Die Verbindung ist, nach dem verschiedenen Kohlenstoffgehalt, spröde oder geschmeidig. Silicium scheint der Geschmeidigkeit des Eisens nicht zu schaden und die Legirung bleibt an der Luft unverändert, wenn der Gehalt des ersteren 5 oder 6 pC. nicht übersteigt. Ich habe Siliciumeisen gehabt, welches nach Auflösung in Salzsäure 19 pC. Kieselerde gab, und dieses Eisen war sehr weich und liefs sich kalt zu dünnen Blechen aushämmern. Mit Beryllium soll sich, nach Stromeyer, das Eisen auch leicht verbinden können, wenn Beryllerde, Kohlenpulver und Eisenfeilspähne zusammen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0219-4 DFG

geschmolzen werden. Mit Calcium habe ich durch eine ähnliche Zusammenschmelzung keine recht deutliche Legirung hervorbringen können. Mit Magnesium erhielt ich eine deutlichere Spur einer Verbindung. Dafs sich das Eisen mit Aluminium verbindet, haben wir aus dem Vorhergehenden gesehen. Mit Selenium verbindet sich das Eisen leicht, wenn es in geglühetem Zustande von Seleniumdämpfen getroffen wird; das Eisen entzündet sich und fährt zu glühen fort, so lange es etwas Selenium absorbirt. Das erhaltene Seleneisen ist dunkelgrau mit einem Stich ins Gelbe, metallischglänzend, hart, spröde und im Bruch körnig. Vor dem Löthrohr erhitzt, giebt es Selenium ab und schmilzt nach einer Weile zu einer schwarzen Kugel von glasigem Bruch. Das Seleneisen wird mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Salzsäure aufgelöst. Mischt man das Pulver dieses Seleneisens mit mehr Selenium und erhitzt es, bis der Ueberschufs von Selenium abdestillirt ist, so bekommt man ein mit mehr Selenium verbundenes Eisen, welches von Salzsäure nicht mehr aufgelöst wird, und in strengem Feuer seinen Ueberschufs von Selenium abgiebt. Eisen läfst sich mit Arsenik zusammenschmelzen; die Verbindung ist spröde, und wenn das Arsenik in gröfserer Menge hinzugekommen ist, hat das Eisen seine magnetische Eigenschaft verloren. Ein geringer Gehalt an Arsenik macht das Eisen kaltbrüchig. Im Mineralreiche kommt eine Verbindung von Schwefeleisen mit Arsenikeisen vor, die den Namen *Mifspickel* erhalten hat. Sie ist weifs, metallischglänzend und gewöhnlich entweder in Prismen oder in länglichen Octaëdern krystallisirt. Das Eisen ist zwischen dem Schwefel und dem Arsenik gleich vertheilt, welche, in Säuren verwandelt, ein jedes für sich, mit dem Eisenoxydul, das sich vom ganzen Eisengehalt bilden könnte, ein neutrales Salz geben würde. Wird Mifspickel in Destillirgefäfsen bis zum Glühen erhitzt, so giebt es zuerst ein Wenig Schwefelarsenik, dann metallisches Arsenik, und es bleibt endlich die dritte Schwefelungsstufe des Eisens, und diese arsenikfrei zurück. Das Eisen kann sich mit Chrom verbinden, und dieses wird

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0220-5 DFG

nicht selten in dem Eisen getroffen, welches von chromhaltigen Erzen bereitet war, aber das meiste kann bei dem Frischen abgeschieden werden. Berthier hat versucht, Chrom mit Stahl zusammenzuschmelzen. Er mengte 10 Th. natürliches Chromeisen mit 6 Th. sogenannter Schmiedeschlacke und 10 Th. metallfreiem Glase, welche bei der zu Eisenproben nöthigen Hitze auf einem Gestübbeheerd geschmolzen wurden, wobei er 7 Th. Chromeisen in Form eines geflossenen Königs erhielt. Dieser wurde darauf in einem solchen Verhältniſs mit Stahl verbunden, daſs der Stahl einen Gehalt von 1 bis $1\frac{1}{2}$ pC. Chrom erhielt. Der Stahl schien sehr gut zu sein und hatte dieselbe Eigenschaft, wie der Indische, eine Damascirung zu zeigen, wenn eine polirte Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Berthier glaubt, daſs dieser Stahl zu Säbelklingen und schneidenden Instrumenten mit vielem Vortheil angewandt werden könnte. Das Eisen verbindet sich leicht mit Molybdän. Die Verbindung von gleichen Theilen ist hart, spröde, und bläulichgrau von Farbe, hat einen feinkörnigen Bruch, und schmilzt vor dem Löthrohr. 1 Th. Eisen mit 2 Th. Molybdän hat eine hellgraue Farbe, schmilzt nicht vor dem Löthrohr, wird vom Magnet angezogen, ist spröde und hat einen feinkörnigen Bruch. Auch mit Wolfram kann das Eisen zusammengeschmolzen werden. Die Verbindung ist hellbraun, hart, im Anfühlen rauh, spröde und dicht im Bruch. Mit Antimon kann sich das Eisen verbinden, aber das Antimon verdampft in offenem Feuer. Die Verbindung ist weiſs, hart, spröde und von einem geringeren eigenthümlichen Gewicht, als das Mittel von beiden Metallen. Antimon scheint mehr als andere Metalle zur Entfernung der magnetischen Kraft des Eisens beizutragen. Die Verbindung des Eisens mit Tellur ist noch nicht untersucht. Mit Tantal verbindet es sich leicht, wenn das Tantaloxyd mit Eisenfeilspähnen in einem Kohlentiegel zusammengeschmolzen wird; die Verbindung ist so hart, daſs sie Glas ritzt, ungeschmeidig und sehr schwer zu zerschlagen. Sie giebt ein dunkelbraunes Pulver, wird in Säuren aufgelöst und hinterläſst pulverförmi-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0221-1 DFG

ges Tantalmetall. Tantaleisen kommt mit tantalsaurem Eisenoxydul verbunden im Mineralreich vor, und bildet die Art des Tantalits aus Kimito in Finland, die ein specifisches Gewicht von 7,9 besitzt und ein helles, canehlbraunes Pulver giebt. Je heller braun das Pulver ist, um so größer ist das eigenthümliche Gewicht und um so mehr Tantaleisen ist darin enthalten. Mit Titan scheint das Eisen nicht zusammenzuschmelzen zu sein. Bei mehreren der von Faraday und Stodart angestellten Versuche, um titansaures Eisenoxyd mit Kohlenpulver, oder Mischungen von Titansäure mit Eisen und Kohle zu reduciren, haben sie im geschmolzenen Regulus nicht die geringste Spur von Eisen gefunden. Vauquelin und Hecht haben eine hellgraue mit gelben metallischen Punkten eingesprengte Masse erhalten, die nicht geschmolzen werden konnte, und welche sie als eine Verbindung von Eisen mit Titan ansahen. Mit Gold verbindet sich das Eisen leicht, sowohl das geschmeidige Eisen, als das Roheisen und der Stahl. 11 Th. Gold mit 1 Th. Eisen giebt eine sehr geschmeidige, graugelbe, beinahe weiße Verbindung von 16,885 eigenthümliches Gewicht, welches geringer als das Mittel des eigenthümlichen Gewichts beider vor der Verbindung ist. Nach Hatchetts Berechnung geben 1000 Volumtheile vor der Zusammenschmelzung, nach derselben 1014,7 Th. — Die Legirung von 3 Th. Eisen mit 1 Th. Gold hat Silberfarbe und wird vom Magnet angezogen. Feinere Stahlarbeit kann mit Gold gelöthet werden. Sowohl Eisen als Stahl schmelzen mit Platina leicht zusammen. Gleiche Theile bilden, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine vortreffliche Politur annimmt, und die an der Luft nicht anläuft. Ihre Farbe eignet sie besonders zu Spiegeln. Ihr eigenthümliches Gewicht ist 9,862. $4\frac{1}{2}$ Th. Platina mit 1 Th. Stahl geben ein geschmeidiges Metall von 15,88 eigenthümliches Gewicht. 8 Th. Stahl mit 1 Th. Platina ist auch geschmeidig, bekommt aber bei dem Poliren eine damascirte Oberfläche. $1\frac{1}{2}$ pC. Platina in dem Stahl scheint seine Eigenschaften als Stahl zu erhöhen. Die Legirungen des Platina mit Stahl verändern sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0222-7
DFG

nicht an der Luft. Platina läſst sich mit Eisen zusammenschweiſsen. Faraday und Stodart schweiſsten Dräthe der beiden Metalle zusammen und behandelten sie wie Damascenerstahl, wobei sie eine schöne Damascirung erhielten. Mit Rhodium schmelzen Eisen und Stahl zusammen. Faraday und Stodart fanden, daſs wenn man Guſsstahl mit 1 bis 2 pC. Rhodium zusammenschmilzt, dieser weit härter wird als das beste Wootz und seine Zähigkeit behält. Diese Verbindung scheint also für schneidende Instrumente der beste Stahl zu sein. Mit Silber schmelzen Eisen und Stahl sehr leicht zusammen, aber sie trennen sich bei dem Erstarren, und durch eine Art Saigerung werden Silberkugeln rund um die Oberfläche der Mischung ausgepreſst. Wird diese Verbindung ausgehämmert und darauf mit verdünnter Schwefelsäure bestrichen, so sieht man, daſs sie nichts anderes als ein zusammengewirktes Gewebe von neben einander liegenden Stahl- und Silberfäden ist, die ein eigenes Ansehen hat. Auch wenn das Silber nicht mehr als $\frac{1}{400}$ vom Gewicht des Eisens ausmacht, siehet man, daſs es mit dem Silber nicht chemisch verbunden ist. Die Masse rostet schnell an der Luft, welches von einer elektrischen Wirkung zwischen den beiden Metallen, die hierin getrennt liegen, abzuhängen scheint. Wird Guſsstahl mit $\frac{1}{500}$ seines Gewichts Silber gemengt und geschmolzen, so verbinden sie sich mit einander vollkommen und kein Zeichen von abgeschiedenem Silber läſst sich, selbst mit dem besten Vergröſserungsglase, mehr entdecken. Der so erhaltene Stahl ist weit besser als der beste Guſsstahl und Wootz, und giebt an Güte der Verbindung mit Rhodium nichts nach. Faraday und Stodart haben versucht, Stahl mit Silberblättern zu belegen und ihn durch Cementiren damit zu verbinden; aber das Silber schmolz an der Oberfläche ohne einzudringen. Das Eisen läſst sich mit Quecksilber nicht direct amalgamiren. Ein Zusatz eines fremden Metalls befördert die Amalgamation. Wird blankes Eisen in ein Kaliumamalgama eingetaucht, so wird die Oberfläche des Eisens sehr stark amalgamirt und das Amalgama bleibt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0223-2 DFG

anhängen, so lange es Kalium enthält; aber wird es in Wasser getaucht, so dafs das Kalium weggeführt wird, so scheidet sich das Quecksilber ab und läfst die Oberfläche des Eisens eben so polirt wie vorher. Ein Amalgama von Zinn und Eisen wird erhalten, wenn verzinntes Eisen mit kochendem Quecksilber digerirt wird, bis das Eisen seinen Zusammenhang verloren hat und die Masse überall gleich gemischt ist. Sie ist silberweifs, zähe, beinahe geschmeidig und wird vom Magnet angezogen. Man hat angegeben, dafs ein Amalgama von Eisen erhalten werden würde, wenn ein Gemenge von Eisenfeilspähnen, Alaun und Quecksilber erst trocken und dann mit Wasser zusammengerieben werden. Man hat auch vorgeschrieben, ein Amalgama aus gleichen Theilen Zink und Quecksilber zu bilden, die mit der Hälfte ihres Gewichts reine Eisenfeilspähne zusammengerieben werden, wozu nach einer Weile salzsaures Eisenoxyd gesetzt wird, um das Zink auszuziehen und dann die Masse mehrere Mal nach einander mit neuen Mengen desselben gerieben wird. Die Masse wird darauf in einen Tiegel eingestampft, mit Talg bedeckt und so lange erhitzt, bis das Talg in Kohle verwandelt ist. Das Amalgama ist hart wie Antimon, im Bruch körnig, rostet nicht und wirkt nicht auf den Magnet. Mit Kupfer verbindet sich das Eisen sehr schwer; die Verbindung ist grau, geschmeidig und kaltbrüchig. Man behauptet, dafs eine kupferne Münze, in einen Hohofen hineingeworfen, den ganzen Abstich, d. i. alles in einer Zeit zu vergiefsende Roheisen, verderben soll. Die Verbindung ist magnetisch, auch wenn sie nur $\frac{1}{10}$ Eisen enthält. Nach Levasseur soll das mit Kupfer legirte Eisen zäher sein als anderes, und seine Sprödigkeit nur zwischen der braunrothen und der dunkelrothen Glühhitze eintreten, über und unter welchen Temperaturen es sich sehr gut schmieden lassen soll. Mit Wismuth hat man das Eisen nicht verbinden können. Wenn Eisen mit Zinn zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Bergmans Versuchen, zwei getrennte Lagen von Metall-Legirungen; die eine enthält gegen 1 Th. Eisen 21 Th.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0224-8 DFG

Zinn, ist geschmeidig, etwas härter als Zinn und von einer dunkleren Farbe als dieses; die andere besteht aus 2 Th. Eisen und 1 Th. Zinn, ist etwas geschmeidig und so hart, daſs das Messer sie nicht ritzen kann. Mit Zinn überzogene Eisenbleche werden zu einer Menge von Bedürfnissen angewandt. Diese Eisenbleche werden auf die Art verzinnt, daſs das Eisen in verdünnte Schwefelsäure eingelegt wird, um das Oxydhäutchen abzulösen; darauf wird das Blech mit Sand gescheuert, zuerst in geschmolzenes Talg und dann in Zinn gestellt, welches unter einer Decke von Talg geschmolzen ist. Die ganze Masse des Eisens wird dabei vom Zinn durchdrungen, so daſs, wenn das Blech nach einiger Zeit herausgenommen wird, dasselbe durch und durch zinnhaltig ist. Auf der Oberfläche bleibt eine dünne Lage von Zinn zurück, welche das Eisen bedeckt. Je reiner das Zinn war, um so polirter fällt die Oberfläche des Zinnes aus. In England wendet man das sogenannte *Grain tin* (Siehe 2. Th. S. 431.) dazu an, aber in anderen Ländern bedient man sich des Blockzinns, welches einen unebenen, durchaus nicht polirten Ueberzug giebt, der, um eine glatte Oberfläche zu bekommen, mit einem polirten Hammer geschlagen werden muſs. Vor einigen Jahren erfand der Franzose Alard eine Methode, dem verzinnten Eisenblech eine krystallisirte Oberfläche zu geben, welches er *Moiré Métallique*, Metall-Atlas, nannte. Dieses wird so bereitet, daſs man die Blechplatte erhitzt, bis das Zinn auf ihrer Oberfläche geschmolzen ist, wonach es auf der einen Seite durch Uebergieſsen mit Wasser abgekühlt wird. Das Zinn schieſst dann in krystallinischen Verzweigungen an, ähnlich dem Eise auf unseren Fensterscheiben; die Krystallisation ist aber nicht sogleich sichtbar, weil sie von dem zuerst erstarrten Metallhäutchen verdeckt ist. Je schneller die Abkühlung geschieht, um so kleiner werden diese Krystallverzweigungen, wodurch es also gänzlich von dem Willen des Künstlers abhängt, mit der Temperatur des abkühlenden Wassers ihre Gröſse zu bestimmen. Wird das Blech an einem Punkt so erhitzt, daſs das Zinn von diesem gegen die Pe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0225-4 DFG

ripherie zu schmilzt, so entsteht ein Krystallstern, der diesen Fleck zum Mittelpunkt hat. Mit einem in Zinn eingetauchten Löthkolben kann man auf der hinteren Seite Buchstaben oder Figuren zeichnen, die auf der entgegengesetzten sichtbar werden. Man bedeckt das Blech mit Harz auf der Seite, wo die Zeichnung angebracht werden soll, und der Löthkolben muſs so heiſs sein, daſs das Zinn bei dessen Berührung schmilzt. Um die Krystallisation darzustellen, bestreicht man die entgegengesetzte Seite mit einem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure, die nicht sehr concentrirt sein darf, weil dann die ganze Zinnbedeckung leicht abgelöst wird, und wenn die Krystalle mit hinreichendem Glanz hervorgetreten sind, taucht man das Blech in reines Wasser ein; sie wird dann ein paar Mal mit ein Wenig kaustischer Kalilauge überstrichen, um das dünne Häutchen von Zinnoxyd, welches das Wasser öfters aus der Säure niederschlägt, wegzunehmen, wonach das Blech mit reinem Wasser wieder abgespült wird. Um den Glanz dieser Krystalle zu erhalten, muſs das Blech nachher mit einem durchsichtigen Firniſs überzogen werden. Die Ursache, warum die Säure nur die nicht krystallinische Bedeckung zuerst ablöst, ist, daſs schnell erstarrte und unregelmäſsig krystallisirte Theile von allen Auflösungsmitteln eher aufgelöst werden, als die regelmäſsig krystallisirten. Man kann sich einer jeden beliebigen Säure, die Zinn auflöst, zum Hervorbringen der Krystallisationen bedienen, und dann das Blech in die Säure legen, welche indessen sehr verdünnt sein muſs; aber man macht es am sichersten nach der von mir hier oben angeführten Methode. Nach Wagenmanns Angabe bewirkt $\frac{1}{300}$ Silber oder $\frac{1}{200}$ Kupfer, im Zinn aufgelöst, eine vorzügliche Neigung zur Krystallisation. Von dem, was ich über den Unterschied zwischen englischem Blech und dem in anderen Ländern verfertigten angeführt habe, wird man leicht einsehen, daſs nur das englische zur Gewinnung eines schönen Metall-Atlases dienlich sein kann, welches die Erfahrung auch bestätigt hat. — Eisen läſst sich mit dem Blei schwer verbinden; werden sie zusammengeschmolzen,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0226-9 DFG

so bekommt man, nach Guytons Versuchen, zwei verschiedene Lagen, von welchen die obere Eisen ist, welches ein Wenig Blei enthält; die untere aber ist Blei, mit einer geringen Beimischung von Eisen. Muschenbroeck giebt an, dafs es ihm gelungen sei, 400 Th. Eisen mit 134 Th. Blei zusammenzuschmelzen, und dafs eine Verbindung von 10 Th. Eisen und 1 Th. Blei nur ein specifisches Gewicht von 4,25 haben sollte. Zink kann mit Eisen nicht zusammengeschmolzen werden, weil das Zink verfliegt, ehe das Eisen schmilzt. Aber man kann, nach Malouin, Eisenbleche mit Zink überziehen und durchdringen, wenn sie in einem mit geschmolzenem Zink angefüllten Gefäfse einige Zeit gehalten werden. Nach Hollunders Versuchen bekommt man eine weifse, spröde, metallische Masse, wenn man ein Gemenge von gestofsenem Gufseisen und Zink in einem dem Zutritt der Luft verschlossenen Gefäfse einige Zeit glühet. Die Verbindung läfst sich zu nichts anwenden. Mit Nickel verbindet sich das Eisen leicht. Diese Verbindung kommt in Meteorsteinen gediegen vor, in welchen das Eisen 3 bis 10 pC. Nickel enthält, welches der Nickelgehalt in dem von Pallas *) entdeckten Sibirischen Meteoreisen zu sein scheint. Diese Verbindungen können künstlich nachgemacht werden. Sie sind geschmeidig, aber sie fangen bei einem Gehalt von beinahe 10 pC. Nickel an die Geschmeidigkeit zu verlieren. Sie rosten weniger leicht als Eisen. Wenn dagegen Nickel mit Stahl zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine grofse Neigung hat, sich mit Rost zu überziehen. Das Eisen verbindet sich durch Zusammenschmelzen mit Kobalt; die Verbindung ist hart und magnetisch. Es ist nicht bekannt, welchen Einflufs das verschiedene Ver-

*) Im Allgemeinen giebt man den Nickelgehalt zu klein an, weil man das Nickeloxyd mit Ammoniak vom Eisenoxyd abgeschieden hat, welches, so wie ich es beim Nickeloxyd angeführt habe, eine nicht unbedeutende Menge Nickeloxyd, mit dem Eisenoxyd chemisch verbunden, unaufgelöst zurückläfst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0227-5 DFG

hältniſs des Kobaltgehalts auf die Geschmeidigkeit des Eisens haben kann.

Eisensalze.

Die beiden Oxyde des Eisens geben Salze von verschiedener Beschaffenheit. Ihre allgemeinen und gemeinschaftlichen Charaktere sind: ein süſslich zusammenziehender Geschmack, die Eigenschaft, mit Blutlauge einen Niederschlag zu geben, der entweder sogleich blau ist, oder welcher nach einer Weile an der Luft blau wird; und von Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen zu werden, aber mit Hydrothionalkali einen schwarzen Niederschlag zu geben. Das Eisen hat die Eigenschaft, leicht solche Doppelsalze hervorzubringen, die sowohl Oxydul als Oxyd zur Basis enthalten, deren Farbe theils grün ist, so wie sie durch die schwarzblaue des Oxyduls und durch die rothgelbe des Oxyds bestimmt wird, theils auch roth ist.

Oxydulsalze zeichnen sich durch eine bläuliche, etwas ins Grüne fallende Farbe und durch einen eigenen, süſsen, nachher zusammenziehenden Geschmack aus; die meisten sind in Wasser auflöslich. Die Auflösung absorbirt Stickstoffoxydgas und wird dunkelbraun oder schwarz. Sie werden von Galläpfeltinktur in verschlossenen Gefäſsen nicht verändert, von Blutlauge mit weiſser Farbe niedergeschlagen, trüben sich an der Luft und setzen einen gelben Ocher ab, wobei sie eine grasgrüne Farbe annehmen und in Doppelsalze übergehen, die Oxydul und Oxyd zur Basis haben.

Schwefelsaures Eisenoxydul wird im Allgemeinen Eisenvitriol genannt. Man bekommt es rein, wenn Eisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die kochendheiſs filtrirte Auflösung zur Krystallisation hingestellt wird. Das erhaltene Salz bildet durchsichtige, rhomboidale Prismen, hat eine schwache, bläulichgrüne Farbe, verwittert an trockener Luft, wird an der Oberfläche erst weiſs, dann gelb, schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser und zerfällt zu einem wei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0228-1 DFG

weiſsen Pulver, welches nachher in Wasser sehr langsam aufgelöst wird, und welches, dessen ungeachtet, ein unverändertes Oxydulsalz ist. Es enthält, nach Mitscherlich, 42,08 pC. Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 6 Mal so groſs als der des Eisenoxyduls ist. In der Glühhitze wird es zersetzt, zuerst in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, und hinterläſst endlich, nach der Verjagung der Säure, rothes Eisenoxyd, welches *Colcothar Vitrioli* genannt zu werden pflegt, und welches, wenn es im Groſsen bei der Bereitung des Scheidewassers oder durch Glühen der ausgelaugten Masse auf Vitriolhütten gewonnen wird, den Namen Braunroth führt. Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul wird in dem Doppelten seines Gewichts kaltem Wasser aufgelöst, aber ist in Alkohol unauflöslich. Leitet man Stickstoffoxydgas durch eine Auflösung dieses Salzes in Wasser, so wird das Gas in groſser Menge absorbirt, die Auflösung färbt sich dunkelbraun, und wird endlich undurchsichtig und schwarz. Wird sie unter Ausschlieſsen der Luft erhitzt, so entweicht der gröſsere Theil des Gases unverändert, aber läſst man sie in Berührung mit der Atmosphäre, so saugt sie Sauerstoffgas ein, und es bildet sich in der Flüssigkeit Salpetersäure. Man hat daher vorgeschlagen, sich dieser Auflösung als ein eudiometrisches Mittel zu bedienen; aber sie hat den Nachtheil, daſs, wenn man sie länger mit der Luft umschüttelt, als bis das Sauerstoffgas gerade absorbirt ist, sich Stickstoffgas entwickelt, und man ein unsicheres Resultat bekommt; man muſs also die höchste Verminderung des Volumens der Luft genau beobachten und den Versuch abbrechen, wenn es sich wieder zu vermehren anfängt. Davy fand, daſs eine Auflösung des Oxydulsalzes, dessen eigenthümliches Gewicht 1,4 war, $\frac{68}{1000}$ ihres Gewichts Stickstoffoxydgas aufnahm; daſs beim Kochen $\frac{48}{1000}$ unverändert entwichen, aber daſs die rückständigen $\frac{12}{1000}$ mit einer Portion Wasser zugleich zersetzt wurden, wobei sich Ammoniak bildete und ein basisches schwefelsaures Oxydsalz aus der Auflösung niedergeschlagen wurde. Es ist nicht bekannt, daſs Schwefelsäure mit dem Eisenoxydul basische oder saure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0229-0 DFG

Salze gebe, denn der weifse Niederschlag, welcher sich bildet, wenn concentrirte Schwefelsäure in eine gesättigte Auflösung des Oxydulsalzes gegossen wird, ist nur ein neutrales, wasserfreies Krystallpulver, und die weifsen oder graugrünen Niederschläge, die hervorgebracht werden, wenn das Salz mit kaustischem Kali niedergeschlagen wird, sind das Hydrat des Oxyduls, da sie bei dem Kochen schwarz werden.

Im Grofsen wird dieses Salz aus Schwefeleisen bereitet. Wenn in der Zusammensetzung des Letzteren mehr Schwefel eingeht, als bei der Oxydation zu Säure vom Eisenoxydul gesättigt werden kann, so mufs man den Ueberschufs künstlich abscheiden. Dieses geschieht gewöhnlich durch eine Röstung, wobei das Schwefeleisen in Haufen, unter welchen man Feuer macht, gelegt wird. Die Absicht wäre wohl jetzt, nur den überschüssigen Schwefel zu verbrennen, aber da dieses ohne gröfsere Kosten nicht geschehen kann, so läfst man die Zersetzung einen etwas höheren Grad erreichen, wobei eine Menge Eisen in rothes Oxyd verändert wird. Das geröstete Schwefeleisen wird auf einen fest gestampften, geneigten Boden von Erde gelegt, von welchem Rinnen das darauf fallende Regenwasser, welches in eigenen Behältern gesammelt wird, ableiten. Die gerösteten Kiese bleiben nun der Einwirkung der Luft und des Wassers ausgesetzt, wobei allmählig ein schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird, welches dem Regenwasser folgt und sich in einer Auflösung ansammelt, die, nachdem sie durch wiederholtes Aufgiefsen über den Haufen des Schwefeleisens hinreichend concentrirt worden ist, nun in bleiernen Pfannen zur Krystallisation eingekocht wird. Der rückständige Theil des Schwefeleisens, welcher nicht in Vitriol verwandelt wird, ist gröfstentheils rothes Eisenoxyd und wird als Braunroth angewandt. — In Fahlun bekommt man Eisenvitriol auf die Art, dafs man das Grubenwasser, welches, aufser schwefelsaurem Eisen, eine Menge schwefelsaures Kupfer enthält, über Eisen leitet, wodurch das Kupfer niedergeschlagen und Statt dessen das Eisen auf-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0230-1 DFG

gelöst wird. Das eisenhaltige Grubenwasser wird durch Gradirung (1. Th. S. 673.) concentrirt, bis es die Kosten des Einkochens lohnt. — Der im Grofsen bereitete Eisenvitriol ist nicht rein; er enthält fremde Erd- und Metallsalze, unter welchen die von Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Talkerde und bisweilen Kalk, die gewöhnlichsten sind. Von Kupfer wird er durch eingelegtes Eisen leicht befreit, aber von den übrigen ist er um so schwerer zu reinigen, da das Eisenoxydulsalz mit den meisten zusammenkrystallisirt und sich beinahe mit derselben Leichtigkeit wie diese Salze auflösen läfst. Sie mischen sich also in den krystallisirenden Vitriol ein, dessen ökonomische Anwendbarkeit auf verschiedene Art dadurch modificirt wird. Man findet im Handel den Vitriol gewöhnlich von zwei Hauptarten: Grasgrün, in grofsen Krystallen, deren Oberfläche weniger leicht mit Ocher bedeckt wird, und bläulichgrün, gewöhnlich mit verwittertem und zum Theil mit Ocher gemischtem Salzpulver gemengt. Ersteres enthält sowohl Oxydul als Oxyd, und letzteres ist das einfache Oxydulsalz, welches während des Strebens, in dieses Doppelsalz überzugehen, verwittert und an der Oberfläche oxydirt wird. Das grüne Salz ist gewöhnlich ein reineres Eisensalz als der blauere Vitriol, und es kann, bei Gelegenheiten, wo man ein oxydfreies Salz braucht, durch Kochen mit Eisen ganz in Oxydulsalz verwandelt werden; man kann auch durch Kochen mit Eisen der zu sehr oxydirten Vitriollauge ihre Eigenschaft, zu krystallisiren, wiedergeben.

Schweflichtsaures Eisenoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser über so eben niedergeschlagenes kohlensaures Eisenoxydul gegossen wird. Man erhält eine bräunliche Auflösung, die, wenn sie concentrirt ist, von Alkohol niedergeschlagen wird. Das Salz ist übrigens nicht untersucht. Wird eine Auflösung davon mit Schwefel digerirt, so bekommt man unterschweflichtsaures Eisenoxydul. Man erhält es auch, wenn metallisches Eisen in flüssiger schweflichter Säure aufgelöst wird. Die Auflösung geschieht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0231-7 DFG

ohne Gasentwickelung; sie ist erst braun und wird dann grün. Abgedampft kann man sie nicht zum Anschiefsen bringen, sondern sie bildet eine glutinöse Masse von einer schmutzigweifsen Farbe. In freier Luft gelassen, setzt sie einen rothen Ocher ab und es schiefst schweflichtsaures Eisenoxydul an. Eine längere Zeit der Luft ausgesetzt, wird seine Auflösung endlich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt. Schwefelsäure und Salzsäure treiben schweflichte Säure aus und schlagen zugleich Schwefel nieder. Salpetersaures Eisenoxydul bekommt man, wenn Eisen in kalter und verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird; es giebt Anfangs eine schmutzigbraune Auflösung, weil es, so wie das schwefelsaure Salz, das Salpetergas zurückhält; aber es wird binnen Kurzem von selbst zersetzt, und man bekommt ein Oxydsalz. Löst man Schwefeleisen im Minimum in verdünnter und reiner Salpetersäure auf, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und man bekommt eine schwachgrünliche Auflösung, die gleichfalls von weniger Dauer ist und die bei der geringsten Erhöhung der Temperatur in Oxydsalz verwandelt wird. Salzsaures Eisenoxydul bekommt man, wenn Eisen in Salzsäure aufgelöst wird; die Auflösung geschieht mit Heftigkeit und bildet eine hellgrüne Flüssigkeit, die während der Abkühlung in schöne, hellgrüne Krystalle anschiefst. Das Salz ist in Wasser leichtauflöslich und löst sich auch in Alkohol auf. Es absorbirt, so wie die beiden vorhergehenden, Stickstoffoxydgas, zu welchem es sich gerade wie das schwefelsaure Salz verhält. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, und wenn es in einer Retorte destillirt wird, geht erst Salzsäure und Wasser mit etwas Eisenoxyd über, und dann, wenn alles Wasser entwichen ist und man die Hitze fortsetzt, sublimirt sich, bei der Temperatur worin das Glas weich wird, ein weifses, farbenloses Oxydulsalz in Krystallen, und am Boden der Retorte bleibt ein dunkelgrünes, in schuppigen Krystallen angeschossenes, basisches Salz zurück, welches zum Theil in Wasser auflöslich ist. War der Zutritt der Luft nicht abgehalten, so hat das Sublimat eine glänzende

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0232-2
DFG

Goldfarbe und enthält ein Oxydsalz. Geschmolzenes salzsaures Eisenoxydul absorbirt, nach Faraday, begierig Ammoniakgas und schwillt zum weifsen Pulver auf, welches, wenn es erhitzt wird, das Ammoniak wiedergiebt. Aber wird es von der Feuchtigkeit der Luft getroffen, so wird es zersetzt, es bildet sich Salmiak, das Eisenoxydul scheidet sich ab und oxydirt sich. Man kann auch wasserfreies salzsaures Eisenoxydul erhalten, wenn salzsaures Gas über glühendes Eisen geleitet wird, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt und ein weifses Salz in kleinen Krystallen auf dem Eisen absetzt, oder, wenn die Hitze sehr stark ist, in kälteren Theilen des Apparats sich sublimirt. Jodsaures Eisenoxydul wird in Wasser leicht aufgelöst; die Auflösung hat eine schwache grüne Farbe und giebt nach dem Abdampfen ein Salz, welches dem salzsauren völlig gleicht. Phosphorsaures Eisenoxydul ist in Wasser unauflöslich. Man bekommt es, wenn das schwefelsaure Oxydulsalz mit einem phosphorsauren Neutralsalze niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist weifs, nimmt aber an der Luft eine blaue Farbe an und wird dunkelblau. Diese Veränderung rührt davon her, dafs das Eisenoxydul in *Oxydum ferroso-ferricum* verwandelt wird, wodurch das Salz in ein Doppelsalz von neutralem phosphorsauren Eisenoxydul mit basischem phosphorsauren Eisenoxyd übergeht. Man hat es als Mineral gefunden; war es beim Finden weifs, so nahm es binnen Kurzem an der Luft eine blaue Farbe an, aber am gewöhnlichsten ist es blau und pulverförmig. Basisches phosphorsaures Eisenoxydul hat man in bläulichen, durchsichtigen Krystallen im Mineralreich krystallisirt gefunden. Phosphorsaures Eisenoxydul ist leicht schmelzbar und bildet nach dem Abkühlen eine krystallinische Masse. Vor dem Löthrohr kann es nicht, ohne Zusatz von Soda, zu Phosphoreisen reducirt werden. Kohlensaures Eisenoxydul ist in geringer Quantität in Wasser auflöslich. Man erhält es sowohl, wenn Eisenfeilspähne mit kohlensäurehaltigem Wasser übergossen, als wenn Eisenoxydulsalze mit kohlensaurem Alkali niedergeschlagen werden. Was

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0233-8 DFG

die Flüssigkeit nicht aufgelöst behalten kann, schlägt sich als ein weifses, ins Grüne fallendes, voluminöses Pulver nieder. An der Luft wird es zersetzt und in ein Doppelsalz von Oxyd und Oxydul verwandelt. Kohlensaures Eisenoxydul kommt im Mineralreich in Rhomboëdern, welche denjenigen des kohlensauren Kalks ähnlich sind, krystallisirt vor. Es ist selten weifs, sondern gewöhnlich entweder gelblich oder schwarz von Farbe, und enthält nicht selten kohlensaure Salze von Kalk, Mangan und Talkerde. Die meisten eisenhaltigen Mineralwasser enthalten kohlensaures Eisenoxydul in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst, obgleich sein Gehalt in schwedischen Mineralquellen selten 2 Gran auf die Kanne beträgt. Flufssaures Eisenoxydul ist in Wasser unauflöslich und wird als ein weifses Pulver niedergeschlagen, welches in einem Ueberschufs der Säure nur langsam aufgelöst wird. Boraxsaures Eisenoxydul ist unauflöslich und man bekommt es durch Niederschlagen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Borax; ein grofser Theil der Säure wird durch Waschen ausgezogen, und im Allgemeinen äufsert die Boraxsäure eine sehr geringe Verwandtschaft zu den Oxyden des Eisens. Selensaures Eisenoxydul erhält man, wenn ein neutrales selensaures Salz mit der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes gemischt wird. Es schlägt sich mit weifser Farbe nieder, aber es wird von der Luft höher oxydirt, bald darauf grau und endlich gelb. Uebergiefst man es mit einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, so wird es aufgelöst, aber das Eisenoxydul wird auf Kosten der Selensäure zu Oxyd oxydirt, es schlägt sich Selenium nieder und man bekommt in der Auflösung salzsaures Eisenoxyd mit freier Selensäure gemischt. Das Eisen wird von der Selensäure nicht aufgelöst; es überzieht sich bald mit einem kupferähnlichen Häutchen von Selenium, und es hört alle Einwirkung auf. Das Biseleniat des Eisenoxyduls erhält man, wenn ein Biseleniat mit alkalischer Base mit einem Eisenoxydulsalze gemischt wird, wobei die Flüssigkeit sich nach einigen Augenblicken trübt und ein Theil des Salzes mit weifser Farbe zu Boden fällt. Es ist in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0234-4 DFG

Wasser schwerauflöslich und wird beim Kochen zersetzt, wobei Selen und selensaures Eisenoxyd als ein braunes Pulver zusammen niederfallen. Arseniksaures Eisenoxydul schlägt sich in Form eines weifsen Pulvers nieder, welches, an der Luft gelassen, dunkel wird und endlich eine schmutziggrüne Farbe annimmt. Das Oxydul verwandelt sich dabei zu *Oxydum ferroso-ferricum*, und das Salz wird ein Doppelsalz, welches dem entsprechenden phosphorsauren Salze gleicht. Neutrales arseniksaures Eisenoxydul mit Krystallwasser ist bei Graul, in der Nachbarschaft von Schwarzenberg, gefunden worden; es bildete kleine, klare, blaugrüne Krystalle in regelmäfsigen Octaëdern. Sie haben den Namen Skorodit erhalten. Wird das neutrale Salz in Destillationsgefäfsen erhitzt, so nimmt es eine dunkelgraue Farbe an, es sublimirt sich arsenichte Säure und das Eisenoxydul wird auf Kosten der Arseniksäure höher oxydirt. Arseniksaures Eisenoxydul ist zum geringen Theil in kaustischem Ammoniak auflöslich. Die Auflösung wird an der Luft grün. Arsenichtsaures Eisenoxydul ist ein weifser, auch in kaustischem Ammoniak auflöslicher Niederschlag. Wolframsaures Eisenoxydul ist unauflöslich. Molybdänsaures Eisenoxydul ist in Wasser unauflöslich und, nach Scheele, dunkelbraun von Farbe. Wird Eisen mit Molybdänsäure digerirt, so bekommt man eine blaue Auflösung, die jedoch gröfstentheils molybdänichte Säure ist. Chromsaures Eisenoxydul kann nicht dargestellt werden, weil das Eisenoxydul zum Sauerstoff eine gröfsere Verwandtschaft besitzt, als die Chromsäure und also jenes sogleich zu Chromoxyd reducirt. Antimonsaures und tellursaures Eisenoxydul sind beide weifse Niederschläge, die an der Luft höher oxydirt und gelb werden. Titansaures Eisenoxydul kommt in vulkanischem Sande als Mineral vor und bildet kohlenschwarze, im Bruch glasige Körner, die vom Magnet stark angezogen werden. Man hat es auch, als eine Seltenheit, in metallglänzenden, eisengrauen Krystallen gefunden, und es hat dann den Namen Crightonit erhalten. — Mit der Kieselerde giebt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0235-9 DFG

das Eisenoxydul zwei bekannte Verbindungen. Das Silicat, worin der Sauerstoffgehalt beider gleich groſs ist, wird bei dem Frischen des Eisens und beim Schmelzen des Schwarzkupfers gebildet, und man bekommt es nicht selten krystallisirt in metallglänzenden, grauen Krystallen. Es ist sehr leichtflüssig und wird mit Zurücklassung von gelatinöser Kieselerde von Säuren zersetzt. Das Bisilicat bildet sich bisweilen im Hohofen; es ist strengflüssig und schieſst in grünliche, bisweilen durchsichtige Blätter an. Von Säuren wird es zersetzt. Es macht einen Hauptbestandtheil dunkelgrüner Pyroxène, besonders des sogenannten Hedenbergits von Tunaberg aus. Essigsaures Eisenoxydul bekommt man, wenn Schwefeleisen in Essigsäure aufgelöst wird. Es schieſst in kleine grüne, prismatische Krystalle an, die an der Luft leicht zersetzt werden. Kleesaures Eisenoxydul wird erhalten, wenn Eisen in Kleesäure aufgelöst wird. Es bildet theils ein saures und theils ein neutrales Salz. Ersteres schieſst in grüne, prismatische Krystalle an, die in trockener Luft verwittern; Letzteres schlägt sich aus der Auflösung nieder, je nachdem die Kleesäure von dem sich auflösenden Eisen gesättigt wird. Weinsteinsaures Eisenoxydul ist in Wasser schwerauflöslich und bildet ein weiſses, pulverförmiges Salz. Man bekommt es in blätterigen Krystallen, wenn man in eine heiſse Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul eine Auflösung von Weinsteinsäure gieſst; das weinsteinsaure Salz schieſst dann während des Abkühlens an. Es enthält, nach Bucholz, 13 Th. Krystallwasser, und wird in 426 Th. kaltem und in 402 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Benzoësaures Eisenoxydul ist in Wasser und Alkohol auflöslich; es schieſst in gelbliche Krystalle an, die an der Luft verwittern. Bernsteinsaures Eisenoxydul ist unauflöslich und wird als ein graugrünes Pulver, welches sich an der Luft höher oxydirt, niedergeschlagen. Von überschüssiger Bernsteinsäure wird es zum Theil aufgelöst. Galläpfelsaures Eisenoxydul scheint zum Theil in Wasser auflöslich und ungefärbt zu sein, aber

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0236-5 DFG

der Luft ausgesetzt, schlägt es sich als Oxydsalz mit schwarzer Farbe nieder. Blausaures Eisenoxydul oder Cyan-Eisen bekommt man, nach Robiquets Versuchen, rein, wenn so eben niedergeschlagenes und gewaschenes Berlinerblau mit Wasser übergossen wird, welches man vorher mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt hat und in einem zugepfropften Gefäfse einige Tage stehen läfst. Der Schwefelwasserstoff verändert die blaue Farbe in Weifs, und es bilden sich nach und nach kleine gelbe Krystalle, die, wenn sie an die Luft kommen, schnell blau werden. Ich habe jedoch bei diesem Versuche nur eine weifse Masse erhalten, und es fand sich in der Flüssigkeit aufgelöste Blausäure. Man erhält ebenfalls das Cyan-Eisen, wenn eisenhaltiges blausaures Ammoniak in Destillationsgefäfsen sehr gelinde erhitzt wird, so lange sich noch etwas blausaures Ammoniak sublimirt, worauf das Cyan-Eisen als ein graugelbes Pulver zurückbleibt, welches, wenn die Luft nicht ganz ausgeschlossen war, grünlich ausfällt. Das auf diese Art erhaltene Cyan-Eisen kann aufbewahrt werden, ohne sich in Berlinerblau zu verändern. Dieses Cyan-Eisen, so wie die Cyan-Metalle im Allgemeinen, ist so zusammengesetzt, dafs, wenn der Kohlenstoff und der Stickstoff zu Säuren oxydirt würden, so würde letzterer allein mit dem Eisenoxydul ein neutrales Salz geben und ersterer ein Bicarbonat bilden. Ich weise übrigens hierbei auf den Artikel von den Doppelsalzen und besonders der Doppelcyanuren des Eisens hin. Mit Schwefel-Blausäure verbindet sich das Eisenoxydul leicht, wenn man Eisen in dieser Säure auflöst. Die Auflösung enthält Schwefelcyan-Eisen, gleicht aber ganz vollkommen jeder anderen Auflösung eines Eisenoxydulsalzes; sie ist schwach-blaugrün, wird in der Luft roth, setzt einen gelben Ocher ab, und schmeckt ganz so wie eine Auflösung von Eisenvitriol. An der Luft wird dieses Salz immer in ein Oxydsalz zersetzt und kann nur in luftleerem Raume durch Abdampfen concentrirt werden. Man hat noch nicht versucht, diese Verbindung in fester Form zu erhalten. Es bildet sich ebenfalls,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0237-1 DFG

wenn die Doppelcyanur des Eisens und des Kaliums mit Schwefel gemischt und gelinde erhitzt werden, bis die Masse zu schmelzen anfängt, worauf sie in Wasser aufgelöst wird, welches dann eine Mischung der Verbindung des Kali's und des Eisenoxyduls mit dieser Säure, oder, welches dasselbe ist, ein Gemenge der Sulfocyanur von Kalium und Eisen aufnimmt.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine gelbe oder rothe Farbe und einen herben, zusammenziehenden, wenig süfsen Geschmack aus. Ein grofser Theil ist in Wasser unauflöslich und einige haben eine grofse Neigung, basische Salze zu bilden, so dafs sie von Alkalien nicht völlig zersetzt werden. Von eisenhaltigen, blausauren Salzen werden sie mit einer schönen, dunkelblauen, und von Galläpfeltinktur mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. In neutralem Zustande haben Auflösungen dieser Salze eine tiefe, rothbraune Farbe, die bei einem Ueberschufs von Säure verschwindet und hellgelb wird. Von Alkalien werden sie vollständig und mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Durch Kochen mit vielem Wasser werden neutrale Eisenoxydsalze zersetzt, ein basisches Salz wird niedergeschlagen und die Flüssigkeit erhält einen bedeutenden Ueberschufs an Säure.

Schwefelsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn das Oxydulsalz mit halb so viel Schwefelsäure, als es vorher enthält, gemischt, bis zum Kochen erhitzt und mit kleinen Portionen Salpetersäure gemischt wird, so lange eine Gasentwickelung statt findet. Man erhält es auch, wenn rothes Eisenoxyd mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und wohl umgerührt wird, wobei die Masse heifs wird. Man erhitzt darauf das Gemenge ein Wenig, um die überflüssige Säure zu verjagen. Das Salz wird mit rother Farbe in Wasser aufgelöst und läfst nach dem Abdampfen eine hellgelbe, zerfliefsende Salzmasse zurück. In Alkohol wird es leicht aufgelöst. Schwefelwasserstoffgas reducirt es zum Oxydulsalze. Bucholz, Rink und Thénard haben ein saures schwefelsaures Salz dargestellt, als 4 Th. neutrales Salz mit 1 Th. concentrirter

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0238-6 DFG

Schwefelsäure gemischt wurden, wobei das saure Salz entweder sogleich in Form eines weifsen Pulvers niedergeschlagen wurde, oder nach einiger Zeit in regelmäfsigen, farbenlosen Krystallen anschofs, je nachdem die Säure mehr oder weniger verdünnt war. Basisches schwefelsaures Eisenoxyd wird gebildet, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes von kaustischem Alkali mit der Vorsicht niedergeschlagen wird, dafs sich der ganze Eisengehalt nicht abscheidet. Es wird ebenfalls gebildet, wenn eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxydul an der Luft oxydirt wird, wobei es sich als ein gelbes Pulver niederschlägt. Dieses Salz wird in der Hitze zersetzt, giebt zuerst sein Wasser und bei dem Glühen auch seine Säure ab. Die Säure nimmt darin 6 Mal so viel von der Basis als im neutralen Salze auf; die Basis enthält also 2 Mal so viel Sauerstoff als die Säure. Das Wasser enthält eben so viel Sauerstoff als die Basis. Salpetersaures Eisenoxyd erhält man, wenn Eisen in der Wärme in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet eine rothbraune, in Wasser und Alkohol leichtauflösliche Salzmasse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. In einer höheren Temperatur wird es zersetzt und bildet ein basisches Salz, welches bei einem noch höheren Wärmegrade vollkommen zerstört wird, und hinterläfst Eisenoxyd. Vauquelin liefs concentrirte Salpetersäure einige Monate mit Hammerschlacke in Berührung stehen und fand nach Verlauf dieser Zeit farbenlose Krystalle, in Form rechtwinkliger, vierseitiger Prismen, die an der Luft zu einer rothbraunen Flüssigkeit zerflossen und die von Alkali mit rother Farbe niedergeschlagen wurden. Das basische Salz bekommt man, wenn salpetersaures Eisenoxyd mit Alkali unvollkommen ausgefällt, wenn eine verdünnte, völlig neutrale Auflösung gekocht, oder wenn salpetersaures Eisen mit mehr Eisen, als es auflösen kann, digerirt wird. Es ist gallertartig und zum Theil in ganz reinem Wasser auflöslich, so dafs es auf dem Filtrum nicht ausgewaschen werden kann, sondern eine rothe Flüssigkeit giebt, die äufserst langsam zu filtriren ist. Die Salpetersäure scheint

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0239-5 DFG

aufserdem ein Salz mit noch gröfserem Ueberschufs von Oxyd, oder was wir ein überbasisches Salz nennen, geben zu können; dieses ist aber nicht genau untersucht. Wenn eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit überschüssigem kohlensauren Kali niedergeschlagen wird, so löst sich der Niederschlag wieder im Alkali auf, und man bekommt eine rothe Auflösung, die Stahls alkalische Eisentinctur genannt zu werden pflegt. Salzsaures Eisenoxyd wird auf dem trockenen Wege erhalten, wenn Salzsäure-Superoxydul oder Chlor über gelinde erhitztes Eisen geleitet wird, wobei sich ein rothes und sehr flüchtiges Salz sublimirt. Auf dem nassen Wege bekommt man dieses Oxyd, wenn rothes Eisenoxyd durch Digestion in concentrirter Salzsäure aufgelöst, oder wenn das Oxydulsalz mit halb so viel Salzsäure, als es vorher enthielt, versetzt und zum Sieden gebracht, mit Salpetersäure in kleinen Portionen gemischt wird, so lange sich etwas Stickstoffoxyd entwickelt. Zur Consistenz von Syrup abgedampft, gesteht es bei der Abkühlung zu einer krystallinischen, rothen Salzmasse, die mit der gröfsten Leichtigkeit aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. In Destillationsgefäfsen bis zum Glühen erhitzt, giebt dieses Salz zuerst flüssige Salzsäure, die etwas Eisenoxyd enthält; dann sublimirt sich ein rothes Salz, welches neutrales, wasserfreies, salzsaures Eisenoxyd ist, und es bleibt ein basisches Oxydsalz in breiten, braunen, glänzenden Blättern in der Retorte zurück. Salzsaures Eisenoxyd wird sowohl in Alkohol als in Aether aufgelöst. Schüttelt man eine Mischung von Aether mit einer concentrirten Auflösung dieses Salzes in Wasser, so nimmt der Aether einen Theil des Eisensalzes auf und wird goldgelb. Am Sonnenlicht verliert es seine Farbe, nimmt sie aber nachher im Schatten wieder an. Diese Auflösung wird in den Officinen *Aether Martialis* genannt. Basisches salzsaures Eisenoxyd wird niedergeschlagen, wenn eine Auflösung des Oxydulsalzes an der Luft gelassen wird, oder wenn man das Oxydsalz mit kaustischem Alkali unvollkommen niederschlägt. In der salzhaltigen Flüssigkeit ist es unauflös-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0240-7
DFG

lich, aber es löst sich in reinem Wasser auf, so daſs es nicht auf dem Filtrum gewaschen werden kann, sondern langsam hindurchgeht. Bei einer sehr hohen Temperatur wird es zersetzt, wobei neutrales Oxydsalz sich verflüchtigt und rothes Eisenoxyd zurückbleibt. Oxydirt salzsaures Eisenoxyd wird erhalten, wenn man durch eine Mischung von Wasser mit Eisenoxydhydrat, Salzsäure-Superoxydul oder Chlor leitet. Das Hydrat wird aufgelöst, und man bekommt eine gelbrothe Flüssigkeit, die aber nicht weiter untersucht worden ist. Jodsaures Eisenoxyd löst sich mit gelbrother Farbe in Wasser auf, bildet unter gleichen Umständen, als das salzsaure Eisenoxyd, ein basisches Salz, welches bei dem Destilliren Wasser und Jod-Superoxyd giebt. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wird vom Magnet etwas angezogen. Oxydirt jodsaures Eisenoxyd ist ein weiſses, in Wasser unauflösliches Pulver. Phosphorsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn die Auflösung eines Oxydsalzes mit einem phosphorsauren Salze niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist ein weiſses, in Wasser unauflösliches Pulver, welches sich im Trocknen nicht verändert und welches im Glühen einen Theil Wasser verliert und braun wird. In Säuren wird es leicht aufgelöst. Auf Kohlen vor dem Löthrohr schmilzt es zur aschgrauen Kugel, und bei einer höheren Temperatur, von Fluſs bedeckt, wird es von der Kohle zu Phosphoreisen reducirt. Dieses Salz kommt bisweilen in Eisenerzen vor, die dadurch verdorben werden, da es im Hohofen leicht zu Phosphoreisen reducirt wird, welches mit dem ausgeschmolzenen Roheisen sich verbindet und ein kaltbrüchiges Stabeisen giebt. Durch die Versuche des Herrn C. D. af Uhr ist es entschieden, daſs ein Eisenerz, welches phosphorsaure Kalkerde enthält, durch besondere Sorgfalt beim Eisenprozesse und durch eine passende Beschickung, ein brauchbares Stabeisen geben kann; aber enthält es zugleich phosphorsaures Eisen, so ist es unmöglich dieses zu verbessern. Das Eisensalz kommt nicht im Erze selbst, sondern in dessen Gangart vor. Man kann daher das Eisenerz von diesem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0241-2 DFG

Salze völlig befreien und mit dem Magnet abscheiden. Digerirt man dann die fein gepulverte Gangart einige Tage bei einer Wärme von + 20° mit reiner, vorher mit 30 bis 40 Theilen ihres Gewichts Wasser verdünnter Salpetersäure, und dampft die Auflösung bis zur Trockne oder zum Verjagen der freien Säure ab, so bekommt man einen weifsen, gallertartigen Rückstand, woraus das Wasser die salpetersauren Erden auflöst und das phosphorsaure Eisenoxyd als ein weifses Pulver zurückläfst. Dieses ist dann gewöhnlich mit etwas Kieselerde vermischt, wovon es durch Auflösung in Salpetersäure befreit werden kann. Basisches phosphorsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn das neutrale Salz mit kaustischem Kali digerirt wird, wobei ein rothes, dem Eisenoxyd gleichendes Pulver zurückbleibt, welches durch mehr Alkali nicht verändert wird. Kohlensaures Eisenoxyd existirt nicht. Ein jedes gelbe kohlensaure Eisensalz, welches in einem Destillationsapparate geglüht wird, giebt ein dunkeles Oxyd, welches vom Magnet angezogen wird, und also ein Doppelsalz von Oxyd und Oxydul sein mufs. Flufssaures Eisenoxyd ist leichtauflöslich und trocknet zur rothbraunen Gallerte ein. Boraxsaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, gelbliches Pulver, welches beim Brennen braun wird und in einer höheren Temperatur zu einem Glase schmilzt. Selensaures Eisenoxyd, welches man durch doppelte Zersetzung erhalten hat, ist ein weifses Pulver, das durch Trocknen gelblich wird. Erhitzt giebt es zuerst Wasser und wird roth. Bei einer höheren Temperatur entweicht die Säure und das Oxyd bleibt rein zurück. Das Biseleniat erhält man, wenn Eisen in einer Mischung von Selensäure mit Salpetersäure aufgelöst wird, ohne jedoch die Säure völlig zu sättigen. Das Biseleniat setzt sich dann während der Abkühlung in blätterigen, unregelmäfsigen, pistaziengrünen Krystallen an den Wänden des Gefäfses ab. Basisches selensaures Eisenoxyd bekommt man durch Behandlung eines der vorhergehenden Salze mit kaustischem Ammoniak. Es ist ein gelbes Pulver, welches, so wie das basische salzsaure Salz, bei dem Wa-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0242-8
DFG

schen mit durchs Filtrum geht. Arseniksaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, weifses Pulver, welches beim Erhitzen 17,68 pC. Wasser verliert und roth wird. Der Sauerstoffgehalt des Wassers ist in demselben 2 Mal so grofs als in der Basis. Bei angehendem Glühen zeigt es eine schwache Feuererscheinung und erhält darauf eine blassere, blofs gelbliche Farbe. In Säuren wird es aufgelöst. Wird dieses Salz, noch nafs, mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst es sich sogleich auf; aber war es trocken, so ist zu seiner Auflösung eine Digestion nöthig. Die Auflösung ist roth und durchsichtig. An einem lauwarmen Orte sich selbst überlassen, dampft das Ammoniak ab, aber das Eisensalz schlägt sich dabei nicht nieder, sondern die Flüssigkeit, welche jetzt geruchlos ist, erhält sich klar und trocknet endlich zu einer geborstenen, durchsichtigen, rubinrothen Masse ein. Sie ist ein basisches Doppelsalz. Durch Wasser wird sie zum Theil zersetzt, aber sie wird von Ammoniak aufgelöst. In trokkener Destillation giebt sie Wasser, Ammoniakgas und endlich arsenichte Säure, wobei eine grüne Masse in der Retorte zurückbleibt. Basisches arseniksaures Eisenoxyd wird erhalten, wenn das neutrale Oxydulsalz mit Salpetersäure oxydirt und die Säure abgedampft oder die Flüssigkeit mit Ammoniak niedergeschlagen wird. Die Säure nimmt in demselben $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis als im neutralen Salze auf. Von Ammoniak wird es weder aufgelöst noch zersetzt. Behandelt man dieses Salz mit kaustischem Kali, so bekommt man ein Salz mit noch gröfserem Ueberschufs von Basis, aus welchem die Säure durch einen erneuerten Zusatz von Kali nicht ausgezogen werden kann. Dieses Salz ist, seinem Ansehen nach, dem mit Alkali niedergeschlagenen Eisenoxyd ähnlich. Es enthält 13,4 pC. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt die Hälfte des im Eisenoxyd befindlichen beträgt, ferner 7 pC. Säure und 79,6 pC. Eisenoxyd, dessen Sauerstoffgehalt 10 Mal so grofs als der der Säure ist. Man würde es vielleicht als eine Verbindung von Eisenoxydhydrat mit überbasischem arseniksauren Eisenoxyd ansehen können. Wird dieses

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0243-4 DFG

Salz bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so entsteht eine äufserst lebhafte Feuererscheinung, von gleicher Art wie diejenige, welcher das Eisenoxyd, das Chromoxyd u. m. a. unterworfen sind. Um sowohl die Arseniksäure als die Phosphorsäure vom Eisenoxyd zu trennen, hat man kein anderes Mittel, als das arseniksaure oder phosphorsaure Salz aufzulösen und dann durch Eintröpfeln in Hydrothionalkali niederzuschlagen, wobei das Eisen als Schwefeleisen abgeschieden wird und die Säuren in der Flüssigkeit zurückbleiben. Im Mineralreich kommt noch ein basisches arseniksaures Eisenoxyd in Würfeln krystallisirt vor, weshalb es den Namen Würfelerz erhalten hat. Es ist grün von Farbe und enthält Ksystallwasser. Es ist so zusammengesetzt, dafs Säure, Basis und Wasser gleiche Mengen Sauerstoff enthalten. — Molybdänsaures Eisenoxyd bildet einen braunen oder dunkelcitronengelben Niederschlag, welcher durch kaustisches Kali zersetzt wird. Chromsaures Eisenoxyd ist ein rothbraunes Pulver, in Wasser unauflöslich und wird in concentrirten Säuren aufgelöst. Antimonsaures und tellursaures Eisenoxyd sind hellgelb und unauflöslich. Essigsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn Eisenoxydhydrat in Essig aufgelöst, oder wenn schwefelsaures Eisenoxyd mit essigsaurem Blei niedergeschlagen wird. Es bildet eine rothe Auflösung, die durch Abdampfen in einen braunen zerfliefsenden Gallerte verwandelt wird. Dieses Salz giebt sein Eisenoxyd leicht ab und wird deswegen in den Kattundruckereien angewandt. Man pflegt es daselbst aus dem Essig zu bereiten, welchen man bei der Destillation von Holz bekommt. Das Eisen wird beinahe bis zum Sättigungspunkt aufgelöst, und man läfst darauf die Auflösung sich in der Luft oxydiren. Essigsaures Eisenoxyd wird in Essigäther aufgelöst und diese Auflösung, mit Alkohol gemischt, ist in späteren Zeiten als Arzeneimittel vorgeschlagen. Basisches essigsaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, gelbes Pulver, welches sich aus dem neutralen Oxydulsalze niederschlägt, wenn es an der Luft oxydirt wird. Kleesaures Eisenoxyd ist ein

schwer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0244-9
DFG

schwerauflösliches, gelbes Pulver, welches man bekommt, wenn ein Eisenoxydsalz mit einem kleesauren Salze niedergeschlagen wird. Es fällt sehr langsam zu Boden und ein Theil des Salzes bleibt in der Auflösung zurück. Durch einen Ueberschuſs von Kleesäure soll es noch auflöslicher werden, so daſs man es dann in kleinen grüngelben Prismen krystallisirt erhalten kann. Weinsteinsaures Eisenoxyd ist leichtauflöslich und trocknet zur braunen Gallerte ein. Von kaustischem Alkali wird es nur unvollkommen niedergeschlagen, und es giebt dann ein basisches Salz; aber es bleibt ganz unverändert, wenn es einen hinreichenden Ueberschuſs an Säure besitzt, um mit dem Alkali ein Doppelsalz zu bilden. Das Eisenoxyd kann also aus seinen Auflösungen in Weinsteinsäure nur von Blutlauge und von Hydrothionalkali niedergeschlagen werden. Citronensaures Eisenoxyd ist eine leichtauflösliche, rothbraune Salzmasse. Aepfelsaures Eisenoxyd ist eine in Wasser und Alkohol auflösliche, rothbraune, extractähnliche Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Ist die Basis vorwaltend, so bildet es einen gelben Ocher, der in Wasser unauflöslich ist. Galläpfelsaures Eisenoxyd ist schwarz, unauflöslich und macht einen Hauptbestandtheil der Dinte aus. Gieſst man Galläpfelsäure in eine sehr schwache Eisenauflösung, so wird diese purpurroth, in einer mehr concentrirten violett, und in einer wohlgesättigten schwarz wie Dinte. Das Salz wird von Alkalien und Säuren zersetzt. Benzoësaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, blaſsrothes, voluminöses Pulver, welches, nach Hisinger, in kochendem Wasser in ein auflösliches, saures Salz zersetzt wird und ein basisches Salz zurückläſst. Da die Benzoësäure mit den Erden und mit den Mangan-, Nickel- und Kobaltoxyden leichtauflösliche Salze giebt, so bedient man sich dieser Eigenschaft bei Analysen, um das Eisenoxyd aus neutralen Auflösungen mit benzoësauren Salzen zu fällen. Dazu muſs das Eisen völlig oxydirt sein und die Säure in der Auflösung nicht vorwalten, zu welchem Endzweck diese so genau wie möglich mit kaustischem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0245-5 DFG

Ammoniak neutralisirt wird. Das benzoësaure Salz darf auch kein vorwaltendes Alkali enthalten, denn in diesem Fall wird das Resultat falsch. Bernsteinsaures Eisenoxyd ist ein dunkelrothes, unauflösliches Pulver. Man bedient sich der Unauflöslichkeit dieses Salzes mit derselben Vorsicht wie beim Vorhergehenden, um Eisenoxyd von Manganoxydul abzuscheiden; und die Bernsteinsäure hat dabei den Vorzug, dafs die Verbindung nicht so voluminös ist und leichter, als das benzoësaure Salz, welches eine so grofse Menge Kohlenstoff enthält, zum rothen Oxyd verbrannt wird. Ist die Auflösung, woraus bernsteinsaures Eisenoxyd niedergeschlagen wird, nicht völlig gesättigt, so wird zwar das bernsteinsaure Eisenoxyd niedergeschlagen, aber es löst sich während des Waschens wieder auf. Honigsteinsaures Eisenoxyd ist ein isabellgelbes Pulver, welches sich nicht in Wasser auflöst, aber von Salzsäure leicht aufgenommen wird. Blausaures Eisenoxyd, d. h. das diesem entsprechende Cyan-Eisen, ist noch nicht im isolirten Zustande bekannt. In Verbindung mit blausaurem Eisenoxydul und mit einigen anderen Cyan-Metallen wird seiner weiter unten erwähnt.

Das Eisenoxyd scheint sich mit Schwefelkohlenstoff verbinden zu können. Wenn eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelkalium im Minimo zu einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes gemischt wird, so bekommt man einen Niederschlag, der eine etwas dunklere rothe Farbe, als das Eisenoxyd allein hat, und welche der *Terra umbra* etwas gleicht. Man bekommt es ebenfalls, wenn nasses Eisenoxydhydrat mit einer Auflösung von Schwefelkohlenstoff geschüttelt wird. Der Niederschlag ist in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich, wobei man eine so dunkelrothbraune Flüssigkeit bekommt, dafs sie undurchsichtig wird. Einige wenige Tropfen davon in ein Glas Wasser eingetröpfelt, geben dem Wasser eine weinrothe Farbe. Die Farbe des Wassers wird nach einiger Zeit grün von Schwefeleisen, und es schlägt sich endlich ein weifses Pulver nieder. Von concentrirter Salzsäure wird diese Verbindung mit Schwie-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0246-1 DFG

rigkeit zersetzt; es löst sich Eisenoxyd auf, und es verdampft Schwefelkohlenstoff mit seinem eigenthümlichen Geruch. Schwer ist es zu sagen, wie diese Verbindung soll betrachtet werden, weil sie, nach dem was wir von der Natur der Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Alkali wissen, nicht als eine einfache Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Eisenoxyd betrachtet werden kann. — Schwefelblausaures Eisenoxyd (d. h. das diesem entsprechende Schwefel-Cyan-Eisen). Mit der Schwefelblausäure verbindet sich das Eisenoxyd so begierig, dafs wenn man z. B. die Säure durch Papier filtrirt, sich dieses oft von den Spuren von Eisenoxyd, die noch darin enthalten sein können, roth färbt. Diese Verbindung ist roth, und ihre Farbe ist so intensiv, dafs die unmerklichsten Spuren der Verbindung eine sehr merkbare rothe Farbe hervorbringen. Dadurch ist auch diese Säure eins der empfindlichsten Reagentien für Eisen, obgleich ihr Salz mit dem Oxydul keine Farbe hat; aber es wird von der Luft sehr leicht oxydirt. Man bekommt dieses Salz am leichtesten, wenn eben niedergeschlagenes Eisenoxyd mit Schwefelblausäure übergossen und die Auflösung darauf abgedampft wird, wobei man eine rothe, zerfliefsende Masse erhält. Dieses Salz ist auch in Alkohol auflöslich. Durch Ueberschufs einer stärkeren Säure wird die rothe Farbe in eine gelbe umgeändert. Das nämliche wird auch durch einen Zusatz von salzsaurem Goldoxyd hervorgebracht. Nach v. Grotthufs's Versuchen verliert eine Auflösung dieses Salzes ihre Farbe und wird wasserklar, wenn es auf solche Art vom Sonnenlicht getroffen wird, dafs die Strahlen durchs Glas in die Flüssigkeit eindringen; aber es behält seine Farbe oder es wird wieder gefärbt, wenn die Strahlen aus der Luft in die Flüssigkeit kommen. Wenn also eine bis zu gewissem Grade verdünnte Auflösung in ein cylindrisches Glas an einen Ort gestellt wird, wo sie von den Sonnenstrahlen unmittelbar getroffen werden kann, so verliert die Auflösung vom Morgen früh bis gegen 11 Uhr des Vormittags ihre Farbe. Wenn darauf die Strahlen auf die Oberfläche der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0247-6 DFG

in Berührung mit der Luft ausgestellten Flüssigkeit einzufallen anfangen, so nimmt sie allmählig ihre Farbe wieder an, und diese Wirkung ist zwischen 1 und 2 Uhr am stärksten. Er hat nicht angegeben, welche Wirkung die Abendsonne hervorbringt. Ferner fand er, daſs dieses Ausbleichen der Farbe des Salzes am leichtesten und schnellsten von den grünen Strahlen geschieht, und er schlieſst aus diesen und einigen anderen Versuchen, daſs Farben von den Strahlen, die im *Spectrum prismaticum* ihre Complementfarben haben, am meisten ausgebleicht werden. Mit der sogenannten Chlor-Cyansäure giebt das Eisenoxyd einen grünen Niederschlag, welcher jedoch von geringer Dauer ist.

Doppelsalze.

Die Oxyde des Eisens haben eine groſse Neigung, sowohl mit verschiedenen anderen Basen, als unter einander, Doppelsalze zu bilden. Ein geringer Theil dieser Salze ist gehörig bekannt, aber verschiedene unter diesen sind, sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht als wegen ihrer technischen Anwendung, von groſser Wichtigkeit.

a) Doppelsalze der beiden Oxyde. In diesen sind die Oxyde gewöhnlich wie in Eisenoxyd-Oxydul verbunden. Wir kennen bis jetzt nur wenige dieser Salze. Das schwefelsaure Salz erhält man, wenn das neutrale Oxydulsalz der Einwirkung der Luft, so lange Ocher entsteht, ausgesetzt wird, wobei man eine dunkelrothgelbe Auflösung bekommt, die nach dem Abdampfen nicht mehr krystallisirt, sondern eine dunkelbraune, syrupähnliche Masse bildet, die von kaustischem Alkali mit schwarzer Farbe ohne Einmischung von grün oder roth niedergeschlagen wird: ein Umstand, welcher diese Klasse von Eisensalzen charakterisirt. Digerirt man in verschlossenen Gefäſsen den erhaltenen Niederschlag mit einem Ueberschuſs des Salzes, so wird das Oxydul aufgenommen, und es bildet sich Oxydhydrat, welches eine gelbe Farbe annimmt. Bei dem Schachte Insjö-Sänkning, in der Kupfergrube zu Fahlun, ist ein rothes Salz in groſsen Stalactiten gefunden wor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0248-2 DFG

den, welches aus kleinen durchscheinenden Krystallen gebildet und mechanisch mit schwefelsaurer Talkerde vermengt war. Bei der Analyse dieses Salzes fand ich, daſs es Eisenoxyd-Oxydul zur Base hatte, aber daſs die Schwefelsäure dann nicht hinreichend war, um ein neutrales Salz zu geben, sondern nur 2 Mal so viel Sauerstoff als die zusammengesetzte Basis enthielt, und dessen ungeachtet in Wasser auflöslich war. Es enthält zugleich Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 3 Mal so viel als der der Basis beträgt. Ein kohlensaures Doppelsalz wird erhalten, wenn man das auf nassem Wege bereitete Eisenoxydul, so lange es Sauerstoff aufnimmt, in der Luft stehen läſst, und so oft es trocknet, wieder anfeuchtet; es wird gelb, löst sich mit Aufbrausen in Säuren auf und giebt ein magnetisches Oxyd, wenn es in verschlossenen Gefäſsen geglüht wird. Dieses Salz kommt, mit dem Hydrat gemischt, in vielen Sumpferzen vor. Ein jodsaures Salz bekommt man, wenn neutrales jodsaures Eisenoxydul bis nahe zur Trockene abgedampft wird, wobei zuletzt Superoxyd in Dampfgestalt entweicht und man eine rothe Salzmasse erhält, die sich mit dunkelbrauner Farbe in Wasser auflöst und von kaustischem Ammoniak schwarz niedergeschlagen wird. Ein weinsteinsaures Salz erhält man, wenn das schwefelsaure mit weinsteinsaurem Kali niedergeschlagen wird. Es bildet, nach Bucholz, ein braungelbes Pulver, wird in 384 Th. kaltem und 320 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Es enthält chemisch gebundenes Wasser, dessen Sauerstoffgehalt halb so viel als der der Basis beträgt. Die Doppelsalze der Arseniksäure und der Phosphorsäure, welche gebildet werden, wenn die neutralen Oxydulsalze sich in der Luft zu oxydiren Gelegenheit haben, sind bereits bei den Oxydulsalzen erwähnt worden, und ich verweise auf diese hin. — Die Verbindung der Blausäure mit den beiden Oxyden werde ich unter den doppelten Cyanuren weiter unten anführen.

b) Doppelsalze mit anderen Basen. Schwefelsaures Eisenoxyd bildet, nach Mitscherlich

mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak Doppelsalze, die dem Ansehen, der Krystallform und der Zusammensetzung nach mit den entsprechenden Salzen, die mit der Thonerde gebildet werden, vollkommen übereinstimmen, und die man ohne chemische Untersuchung von Alaun nicht unterscheiden kann. Diese Uebereinstimmung in Form und Verhältnissen mit Alaun ist die Ursache, weshalb dieser so leicht eisenhaltig wird, denn der Eisenalaun, wenn ich ihn so nennen darf, macht durch die Gleichförmigkeit mit dem Thonalaun integrirende Theile der Krystalle des letztgenannten aus. Schwefelsaures Eisenoxydul giebt, nach Mitscherlich, mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak krystallisirende Doppelsalze von einer schwachen, blaugrünen Farbe. Diese Salze ähneln in Form und Zusammensetzung den Doppelsalzen, die von denselben alkalischen Salzen mit Zinkoxyd, Talkerde, Nickeloxyd, Kupferoxyd u. m. a. gebildet werden. Die Krystallform des Kalisalzes ist der des Ammoniaksalzes gleich, aber das Krystallwasser im ersteren enthält 6, und im letzteren 7 Mal so viel Sauerstoff als in einer jeden der Basen.

Weinsteinsaures Kali und weinsteinsaures Eisenoxydul erhält man, wenn saures weinsteinsaures Kali mit der Hälfte seines Gewichts Eisenfeilspähne und so viel Wasser gekocht wird, dafs es eine breiähnliche Masse ausmacht. Das Eisen oxydirt sich mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und man bekommt ein weifses, pulverförmiges, in Wasser schwerauflösliches Salz, welches an der Luft allmählig zu Oxydsalz oxydirt wird. Es wird dabei Anfangs schwarz. Die erhaltene dicke Salzmasse wird vom unaufgelösten Eisen abgegossen und so weit abgeraucht, dafs man Kugeln daraus bilden kann, die, getrocknet, in den Apotheken unter dem Namen *Globuli martiales* oder *Tartarus martialis* bekannt sind. Läfst man dieses Salz einige Zeit mit Wasser übergossen in der Luft stehen, so verwandelt sich das Oxydul allmählig zu Oxyd, und das doppelte Oxydsalz wird mit rother Farbe in Wasser aufgelöst. Dampft man die Auflösung ab, so

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0250-2
DFG

bekommt man eine syrupdicke Masse, die nicht krystallisirt und die ziemlich leicht in Alkohol aufgelöst wird. Der Umstand, dafs das doppelte Salz von Weinsteinsäure mit Kali und Eisenoxyd, so wie ich es schon angeführt habe, nicht von Alkali oder Erden niedergeschlagen wird, und also schwerer als andere Eisensalze, seinen Eisengehalt abgiebt, ist für das Färben mit Eisensalzen von höchster Wichtigkeit. Man mengt daher meistentheils schwefelsaures Eisen mit *Cremor tartari* oder Weinstein, um dieses Salz hervorzubringen, und die Erfahrung hat gelehrt, dafs die Farbe ohne diese Beimischung nicht gleichförmig ausfällt. — Saures kleesaures Kali giebt sowohl mit Eisenoxydul als mit Eisenoxyd doppelte Salze. Das Oxydsalz krystallisirt in schönen, äpfelgrünen, prismatischen Krystallen, woraus durch kaustisches Alkali Eisenoxyd abgeschieden wird.

Mit Ammoniak geben die meisten, sowohl Oxdul- als Oxydsalze, doppelte Verbindungen, von welchen jedoch sehr wenige untersucht worden sind. Schwefelsäure giebt (aufser den erwähnten neutralen Doppelsalzen, mit einer jeden der Oxydationsstufen des Eisens) mit dem Oxyd ein basisches Doppelsalz. Ich habe dieses erhalten, als Eisen in einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und ein Wenig Salpetersäure aufgelöst und die neutralisirte Auflösung an der Luft der Oxydation überlassen wurde, wobei sich Ocher absetzte. Dieser Ocher gleicht, seinem Ansehen nach, dem einfachen basischen Oxydsalze; aber er unterscheidet sich davon durch die fast an Unauflöslichkeit gränzende Schwerauflöslichkeit in concentrirter Salzsäure, und dadurch dafs er von kaustischem Alkali nicht zersetzt wird. Bei dem Destilliren giebt er zuerst Wasser und Ammoniak, und dann schweflichte Säure. Man sieht leicht ein, dafs der Ammoniakgehalt in diesem Salze durch eine gleichzeitge Zersetzung des Wassers und der Salpetersäure entstanden ist. Salzsaures Ammoniak und salzsaures Eisenoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von Salmiak mit Eisenfeilspähnen gekocht wird, oder wenn sie zusammen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0251-8 DFG

destillirt werden. Von kaustischem Ammoniak wird dieses Salz nicht zersetzt. Salzsaures Ammoniak mit Eisenoxyd bekömmt man, wenn eine Auflösung von salzsaurem Eisenoxyd mit einer Auflösung von salzsaurem Ammoniak gemischt und bis zum Krystallisiren abgedampft wird. Es schiefst in schöne rubinrothe, cubische Krystalle an; sie enthalten, ihrer hohen Farbe ungeachtet, kaum $1\frac{3}{4}$ pC. Eisenoxyd, und bei wiederholtem Auflösen und Umkrystallisiren geben sie reinen Salmiak, und der geringe Eisengehalt bleibt in der Auflösung zurück. Dieses Salz scheint also weniger ein Doppelsalz, als eine gleichzeitige Krystallisation zweier Salze zu sein, weil sein Eisengehalt nach dem gröfseren oder geringeren Gehalt der Mutterlauge an salzsaurem Eisenoxyd sich stets verändert. — In den Officinen bereitet man ein gelbes Salz aus Salmiak mit Eisenfeilspähnen, die man erst anfeuchtet, einige Tage der Einwirkung der Luft aussetzt und dann, getrocknet, in einem gläsernen Kolben sublimirt. Dieses Salz enthält gröfstentheils ein Doppelsalz von Eisenoxydul, zugleich aber auch eine Portion saures Eisenoxyd, von dem es die gelbe Farbe hat. Man nennt es *Sal ammoniacum martiale.*

Schwefelsaure Talkerde und schwefelsaures Eisenoxydul schiefsen in prismatische, beinahe farbenlose Krystalle an; eben so auch schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul. Schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Eisenoxydul gleicht dem Ansehen nach dem Mangansalze, aber ist in Wasser schwerer auflöslich, krystallisirt leichter, verwittert an trockener Luft und schmilzt bei einer unbedeutenden Hitze in seinem Krystallwasser. Der Luft ausgesetzt, wird ein basisches Eisenoxydsalz aus seiner Auflösung abgeschieden, während das Eisenoxydul oxydirt wird, wobei die Auflösung eine dunklere Farbe bekommt. Diese zusammengesetzten Salze sind doch eigentlich nicht als Doppelsalze zu betrachten, sondern sie sind nur zusammenkrystallisirt, und die Basen können in allen möglichen Verhältnissen zu einander darin vorkommen. Beudant hatte gefunden, dafs mehrere schwefel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0252-3
DFG

saure Metallsalze, welche die Form des Eisenvitriols nicht haben, mit diesem Salze in grofsen Quantitäten zusammen krystallisiren können, und die für sie fremde Form des ersteren annehmen. Die französischen Krystallographen erklärten, dafs diese Erscheinung davon herrührt, dafs ein mit grofser Krystallisationsbegierde begabter Körper einen anderen weniger krystallisationsfähigen zwingen kann, seine Formen anzunehmen. Aber Mitscherlich hat gezeigt, dafs diese Erklärung nicht richtig ist, und er hat entdeckt, dafs mehrere Körper, die er isomorphe nennt, dieselbe Krystallform annehmen, und selbst wenn sie mit proportionalen Quantitäten von denselben Körpern verbunden werden, behalten sie diese Uebereinstimmung der Form. So fand er z. B., dafs Talkerde, Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kupferoxyd, Kobaltoxyd und Nickeloxyd isomorph sind, und dafs also alle von diesen mit proportionalen Quantitäten desselben Körpers gebildeten Verbindungen auch in gleichen Formen krystallisiren. Ihre mit Krystallwasser verbundenen schwefelsauren Salze haben nicht eine gleiche Krystallform, weil mehrere von ihnen keine proportionalen Quantitäten von Wasser enthalten, aber wenn man sie zusammenmischt, so nehmen sie die Form des einen oder des anderen der eingemischten Salze, und zugleich eine mit der Wasserquantität desselben proportionalen Menge Wassers an, und werden dadurch isomorph. Z. B. schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt, krystallisirt mit diesem zusammen. Krystallisirt ersteres allein, so hält sein Krystallwasser 5 Mal so viel Sauerstoff als die Basis, dagegen es im Eisenoxydul 6 Mal so viel als im Oxydul enthält, und in dem zusammenkrystallisirten Salze, welches die Form des Eisensalzes bekommt, hält das mit dem Zinksalze verbundene Wasser auch 6 Mal so viel Sauerstoff als das Zinkoxyd, und ist also ein Salz mit verändertem Gehalt an Krystallwasser. Mitscherlich hat gezeigt, dafs mit allen diesen Zusammenkrystallisirungen ein solches Verhalten statt findet, und er hat dadurch zur Ausmittelung eines Verhältnisses zwischen der Zusammen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0253-9 DFG

setzung und der Krystallform, welches uns wichtige Aufschlüsse über die atomistische Constitution der Körper zu geben verspricht, den Grund gelegt. Im dritten Theil wird dieses interessanten Gegenstandes wieder erwähnt werden. —

c) Doppelte Cyanuren von Eisen mit anderen Körpern, eisenhaltige blausaure Salze. Diese sind von zweierlei Art. In der einen ist das Eisen mit der Quantität Cyan verbunden, welche nöthig ist, um wenn das Eisen auf Kosten des Wassers zu Oxydul oxydirt wird, mit dem dabei entbundenen Wasserstoff Blausäure zu bilden, und in der zweiten nimmt das Eisen noch $\frac{1}{2}$ Mal so viel Cyan auf, so dafs, wenn es auf Kosten des Wassers zum Oxyd oxydirt wird, Cyan, mit dem dabei freigewordenen Wasserstoff, Blausäure bildet.

1. Die erste dieser Klassen ist sehr lange bekannt gewesen und viel studirt worden, ehe man die Verhältnisse, in welchen seine Bestandtheile verbunden sind, ausfindig machen konnte. Das Cyan-Eisen hat die Eigenschaft mit den Cyanuren der meisten bekannten Körper, Verbindungen zu bilden, welche theils in Wasser auflöslich, theils unauflöslich sind, die mit den Salzen, welche von Säuren mit oxydirten Basen gebildet werden, eine so ausgezeichnete Aehnlichkeit haben, dafs man sie schwerlich anders als analog mit den Salzen zusammengesetzt annehmen kann. Dieser Umstand bewirkte, dafs man sie im Allgemeinen als Verbindungen von Blausäure mit zwei Salzbasen betrachtete, von welchen das Eisenoxydul immer die eine ist; aber wenn dieses auch für solche Fälle, wenn sie in Wasser aufgelöst sind, richtig ist, so scheint es nicht statt zu finden, wenn sie in fester Form sich befinden, weil einige davon, bei einer wenig erhöheten Temperatur, ganz mit derselben Erscheinung fatisciren, als wenn ein Salz sein Krystallwasser fahren läfst, und sie enthalten nachher weder Sauerstoff noch Wasserstoff, d. i. sind gänzlich zu Verbindungen von Cyan mit Metallen verwandelt. Sie geben dabei ein weifses Salzpulver, welches, wenn es in Sauerstoffgas verbrannt wird, keine Spur von Wasser giebt,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0254-5
DFG

aber welches, wie ein fatiscirtes Salz, in Wasser wieder aufgelöst wird. Die vollkommene Aehnlichkeit der Cyan-Metalle mit den Salzen giebt zu der Vermuthung Anlafs, dafs die Cyanuren, so wie die Salze, in Wasser aufgelöst werden können, ohne dafs dieses dabei zersetzt wird, und jene in blausaure Salze verwandelt, oder dafs wenigstens, wenn eine solche Zersetzung des Wassers statt findet, das Wasser mit einer so grofsen Leichtigkeit wieder gebildet wird, dafs es für die theoretische Ansicht dieser Erklärungen gleichgültig sein kann, ob man annimmt, dafs blausaure Salze existiren oder nicht. Da das Dasein dieser wasserfreien Doppelcyanuren bewiesen ist, aber kein Umstand völlig an den Tag legen kann, ob bei ihrer Auflösung in Wasser irgend ein Theil des letzteren zersetzt und blausaure Salze gebildet werden, so werde ich sie hier nur als Cyanure betrachten, welche, ohne dafs ihre Radikale oxydirt werden, mit Wasser verbunden werden können, wobei ich zugleich bemerke, dafs die Resultate ganz dieselben werden, wenn man auch annimmt, dafs sie dabei in blausaure Salze verwandelt werden; die Benennung Cyanur und blausaures Salz läuft im Ganzen auf eins hinaus und unterscheidet sich nur in einer theoretischen Voraussetzung, die auf die Erscheinungen keinen Einflufs hat und die mit Thatsachen nicht ausgemittelt werden kann.

Diese Klasse von Doppelcyanuren stellt einige allgemeine Eigenschaften dar, die ich anführen will, ehe ich eine jede für sich erwähne. Sie besitzen eine solche Zusammensetzung, dafs, wenn sie in blausaure Salze verwandelt werden, das Eisenoxydul immer halb so viel Sauerstoff als die andere Basis aufnimmt, und in der Doppelcyanur nimmt das Eisen halb so viel Cyan als das andere Metall auf. Diejenigen, welche mit den Radikalen der Alkalien und der alkalischen Erden gebildet werden, sind in Wasser auflöslich, krystallisiren und verlieren an einem warmen Orte oder im luftleeren Raume ihr Wasser gänzlich. Diejenigen hingegen, welche von den Radikalen der eigentlichen Erden und den eigentlichen Metal-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0255-0 DFG

len gebildet werden, sind mehrentheils unauflöslich und geben ihr Wasser nicht völlig ab, ehe sie von der Hitze zersetzt werden. Diese würden also eher als jene für blausaure Salze angesehen werden können. Die erstgenannten dieser Doppelcyanuren werden durch Destillation nur langsam zersetzt, es entwickelt sich Stickstoffgas, und die Eisencyanur wird mit Zurücklassung des Quadricarburetum des Eisens zersetzt, während die andere Cyanur unzersetzt bleibt. Die Doppelcyanuren mit den unedlen Metallen werden durch Destillation zersetzt und geben doppelte Carbureta der Metalle, wobei die vorher erwähnte Feuererscheinung sich einstellt, und die durch edle Metalle gebildeten werden dabei so zersetzt, daſs ihr Cyan unzersetzt entweicht und das edle Metall, mit dem Quadricarburetum des Eisens mechanisch gemengt, zurückläſst. In diesen Verbindungen wird das Cyan-Eisen weder von Alkalien noch von Schwefelwasserstoff zersetzt; mit einem Worte: die Anwesenheit des Eisens darin kann durch keine anderen Reagentien, als durch diejenigen, welche durch die Oxydation der Basen die Doppelcyanur zerstören, an den Tag gelegt werden. Die auflöslichen Doppelcyanuren werden von concentrirten Säuren, besonders in der Wärme, zersetzt; es schlägt sich Cyan-Eisen als ein weiſses Pulver, welches an der Luft blau wird, nieder, und es entwickelt sich Blausäure. Die unauflöslichen, im Gegentheil, widerstehen weit besser der zersetzenden Einwirkung der Säuren. Der gröſste Theil dieser Doppelcyanuren wird ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und alle verbinden sich damit, auch wenn sie nicht davon aufgelöst werden, wobei sie ihre Farbe verlieren und zu einer kleisterähnlichen Masse aufschwellen. Die Auflösung ist farbenlos, und wenn sie an der freien Luft gelassen wird, so schieſst eine Verbindung der Cyanur mit der Schwefelsäure an, in dem Maaſse als das Auflösungsmittel Feuchtigkeit anzieht. Man kann diese Verbindung isolirt erhalten, wenn die Masse auf einen Ziegelstein, welcher die anhängende Säure einsaugt, gelegt wird. Diese Verbindungen müssen betrachtet werden,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0256-6
DFG

entweder als Verbindungen der Säure mit den Cyanuren, in welchen Cyan den Platz des Sauerstoffs bei den Metallen ersetzt, oder als saure Salze zweier Basen mit Schwefelsäure und Blausäure. Es kann nicht ausgemacht werden, welche von diesen Ansichten die rechte ist. Wenn diese Auflösungen in Schwefelsäure mit mehr Wasser gemischt werden, so scheidet sich die Doppelcyanur ab, ohne Verbindung mit Schwefelsäure, und wird entweder zersetzt, falls sie auflöslich ist, oder, wenn sie unauflöslich ist, mit ihrer ursprünglichen Farbe und ihren früheren Charakteren niedergeschlagen. Erhitzt man die Auflösung in Schwefelsäure, so wird sie zersetzt, die Basen verbinden sich im oxydirten Zustande mit der Schwefelsäure, es entwickelt sich kohlensaures Gas, schweflichtsaures Gas und Stickstoffgas, und die Säure enthält nachher sehr viel Ammoniak, welches sich aus dem Stickstoff des Cyans und dem Wasserstoff des Wassers gebildet hat. Wird die Hitze fortgesetzt, so zersetzt sich auch das Ammoniaksalz, und man erhält schweflichtsaures Gas und Stickstoffgas.

Ich werde jetzt die merkwürdigsten dieser Doppelcyanuren beschreiben.

a) Mit Kalium; Cyan-Eisen-Kalium; eisenhaltiges blausaures Kali; Blutlaugensalz. Dieses Salz bekommt man, wenn feingeriebenes und reines Berlinerblau mit einer Auflösung von kaustischem Kali, mit kohlensaurem oder saurem kohlensauren Kali gekocht wird. Das Berlinerblau, welches man als aus blausaurem Eisenoxydul mit blausaurem Eisenoxyd bestehend ansehen kann, wird dann auf solche Art zersetzt, dafs das Eisenoxyd frei wird und die übrigen Bestandtheile von Alkali aufgenommen werden. Man setzt während des Kochens feingeriebenes Berlinerblau in kleinen Portionen zu, bis das zuletzt zugegossene nach einigem Kochen nicht mehr verändert wird. Das Alkali ist dann gesättigt. Die Auflösung wird bei gelinder Wärme abgedampft, wobei das Cyan-Eisen-Kalium in grofse, rechtwinklige Tafeln von reiner citronengelber Farbe anschiefst. Hat das Salz eine unreine Farbe, so kann man es, nach dem Fatisciren in der Wärme, in einer Retorte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0257-2 DFG

bis zum Schmelzen erhitzen, wobei fremde Farbenstoffe zerstört werden. Erhält das Salz einen Ueberschuſs von Alkali, so kann dieses mit destillirtem Essig gesättigt und die Cyanur dann entweder sogleich, oder nach vorhergegangenem Abdampfen mit Alkohol ausgefällt werden. Der Niederschlag bildet hellgelbe, glänzende Schuppen. Dieses Salz ist gewöhnlich mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, welches mit essigsaurem Baryt abgeschieden werden muſs, worauf das essigsaure Kali mit Alkohol ausgezogen wird. An einem lauwarmen Orte aufbewahrt, oder, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, in luftleerem Raume neben Schwefelsäure, verliert dieses Salz sein Krystallwasser, aber es behält seine Form und seinen Zusammenhang. Das Wasser macht 12,82 pC. seines Gewichts aus und ist gerade hinreichend, um die Metalle zu Eisenoxydul und Kali zu oxydiren, und das Cyan in Blausäure zu verwandeln. Es enthält 12,85 pC. Eisen = 16,58 Eisenoxydul, 37,11 pC. Kalium = 44,66 Kali, und 37,22 pC. Cyan = 38,64 Blausäure. Bei einer Hitze, die das Glas schmelzt, fängt es an mit Entwickelung von Stickstoffgas zersetzt zu werden, aber die Zersetzung geht schwer und langsam. Bei einer weit höheren Temperatur geht sie leichter vor sich, aber auch wenn man es in offenem Feuer in einem Tiegel zu verbrennen sucht, ist es schwer, es in Kali und Eisenoxyd zu verwandeln, weil, sobald das Cyan-Eisen zerstört ist, das Cyan-Kalium der Zerstörung lange widersteht. Mischt man eine Auflösung dieser Doppelcyanur mit salzsaurem Quecksilberoxyd und digerirt das Gemenge, so verbinden sich das Kalium und das Eisen mit dem Chlor, oder als Oxyde mit der Salzsäure, es löst sich Cyan-Quecksilber in der Flüssigkeit auf und Eisenoxyd wird niedergeschlagen. Digerirt man Cyan-Eisen-Kalium mit Quecksilberoxyd, so oxydiren sich die Metalle auf dessen Kosten, die Flüssigkeit enthält Cyan-Quecksilber und kaustisches Kali, und Eisenoxyd wird ausgeschieden. Betrachtet man die Auflösung, als enthielte sie blausaure Salze, so ist es der Wasserstoff der Blausäure, welcher das Quecksilberoxyd reducirt, wobei das Kali mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0258-7 DFG

dem Eisenoxydul zugleich in Freiheit versetzt wird, und letzteres wird von einem anderen Theil des Quecksilberoxyds oxydirt. Da sowohl das Kali als das Eisenoxydul an Stärke der Verwandtschaft das Quecksilber und seine Verbindungen übertreffen, so ist die erstere dieser Ansichten, wo Kalium sich mit einem Körper, zu welchem es eine weit gröfsere Verwandtschaft als zu Cyan hat, dem Sauerstoff nämlich, verbindet, und also seinem stärkeren Verwandtschaftsgrade folgt, annehmlicher als die letztere Ansicht, in welcher die stärkste unbekannte Salzbasis, durch die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Cyan, in Freiheit gesetzt werden würde. Dieses ist also eine Veranlassung mehr, diese Verbindungen vorzugsweise als Cyan-Metalle zu betrachten.

Wenn man in eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes eine Auflösung der vorhergehenden Doppelcyanur eintröpfelt, so bekommt man einen weifsen Niederschlag, der im Allgemeinen als blausaures Eisenoxydul angesehen worden ist, aber von welchem Proust gezeigt hat, dafs er Kali enthält, welches mit einem Ueberschufs von Säure nicht ausgeschieden werden kann. Dieser Niederschlag ist also eine Doppelcyanur, worin die Menge von Kalium gegen das Eisen weit geringer ist als im vorhergehenden, aber man hat damit noch keine quantitative Untersuchung angestellt. Läfst man diesen Niederschlag in Berührung mit der Luft stehen, so nimmt er Sauerstoff auf und wird blau, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschufs der Doppelcyanur enthielt, oder blaugrün, wenn das Eisensalz im Ueberschufs zugegen war. Es verwandelt sich dabei in Berlinerblau, und das darin enthaltene Kalium wird, in Verbindung mit einem geringeren Theil des Eisens, in Form der gewöhnlichen Doppelcyanur, in der Flüssigkeit aufgelöst.

b) Mit Natrium; Cyan-Eisen-Natrium; eisenhaltiges blausaures Natron. Man bekommt dieses Salz auf gleiche Art wie das vorhergehende, und was ich im Allgemeinen davon gesagt habe, gilt auch von diesem. Es krystallisirt in schmalen, vierseitigen Prismen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0259-6 DFG

mit diëdrischer Zuspitzung, ist gelb von Farbe und fatiscirt an der trockenen Luft, wobei das Salz in ein weifses Pulver zerfällt. Dieses Salz löst sich in $4\frac{1}{2}$ Th. kaltem und in weit weniger siedendheifsem Wasser auf, und die Auflösung krystallisirt während des Abdampfens. Es enthält 39 pC. Krystallwasser, oder 4 Mal so viel als erfordert würde, um die Cyanur in ein blausaures Salz zu verwandeln.

c) Mit Ammoniak; Cyan-Eisen-Ammonium; eisenhaltiges blausaures Ammoniak. Dieses Salz wird erhalten, wenn man reines Berlinerblau mit überschüssigem kaustischen Ammoniak digerirt, wobei dieses jedoch nicht völlig zersetzt wird, sondern eine graubraune Masse zurückläfst, die durch Behandlung mit Säuren wieder Berlinerblau bildet. Die Auflösung wird dem freiwilligen Abdampfen überlassen, wobei sie allmählig in glänzende, strohgelbe Krystalle von einer regelmäfsigen octaëdrischen Form anschiefst. Man bekommt diese zuweilen von grüner Farbe, und zuweilen kann die Auflösung gar nicht zum Krystallisiren gebracht werden, welches dann von einem unreinen Berlinerblau herrührt, so wie ich es weiter unten erwähnen werde. Mir ist keine Methode bekannt, das Salz in diesem Falle so zu reinigen, dafs es krystallisirt. Die sicherste Art, dieses Salz rein zu erhalten, ist, ein Bleisalz mit einer Auflösung von reiner Doppelcyanur von Eisen und Kalium niederzuschlagen und den gewaschenen Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak zu zerlegen. Um die Abdampfung zu umgehen, kann die Doppelcyanur mit Alkohol niedergeschlagen werden, worin diese, so wie die übrigen, wenig oder gar nicht auflöslich ist. Wenn dieses Salz an der freien Luft abgedampft wird, so verfliegt allmählig blausaures Ammoniak, und das Cyan-Eisen verwandelt sich auf Kosten der Luft in Berlinerblau, welches sich aus dem reinen Salze mit blauer, aber aus dem unreinen mit grüner Farbe niederschlägt. Wird dieses Salz in trockener Form bis + 40° an der Luft erhitzt, so geschieht damit dieselbe Veränderung, und es wird blau, aber in luftleerem Raume kann

kann es ohne Veränderung abgedampft werden, weil das Cyan-Eisen dann nicht Gelegenheit bekommt sich zu oxydiren. Dieses Salz enthält Wasser, dessen Menge gerade hinreicht, um das Cyan-Eisen in blausaures Eisenoxydul zu verwandeln, und wenn man es in Destillationsgefäſsen erhitzt, so entweicht blausaures Ammoniak oder Cyan-Ammonium und Wasser; das Cyan-Eisen bleibt zurück und wird, so wie ich es bei dem Kohleneisen angeführt habe, in einer höheren Temperatur zersetzt.

d) Mit Barium; Cyan-Eisen-Barium; eisenhaltiger blausaurer Baryt kann durch Digestion von Barythydrat mit Berlinerblau erhalten werden; aber diese Methode ist, in Ansehung der Schwerauflöslichkeit der Doppelcyanur in Wasser, weniger vortheilhaft. Man bekommt es am besten, wenn eine kochende Auflösung von einem Theil salzsauren Baryts mit einer ebenfalls kochenden Auflösung von 2 Th. krystallisirtem Cyan-Eisen-Kalium gemischt und der Abkühlung überlassen wird, wobei das Cyan-Eisen-Barium während der Abkühlung in kleinen rhomboidalen Prismen, von gelber Farbe, krystallisirt. Aus der Mutterlauge bekommt man durch Abdampfung noch mehr davon. Dieses Salz braucht zu seiner Auflösung 100 Th. kochendheiſses und 1920 Th. kaltes Wasser. Einer Wärme von + 40° ausgesetzt, fatiscirt es und wird weiſs, ohne zu zerfallen, wobei es 16,56 pC. Wasser verliert, und dieser Verlust vermehrt sich nicht, wenn das Salz ziemlich stark erhitzt wird. Es hält dabei $1\frac{1}{2}$ pC. Wasser zurück, welches erst beim Zerlegen des Salzes sichtbar wird; der ganze Wassergehalt beträgt also 18 pC. Die Menge Wasser, welche das Salz auf diese Art behält, wäre hinreichend, die Hälfte des Eisens in blausaures Eisenoxydul zu verändern, und der ganze Wassergehalt ist doppelt so groſs als es nöthig wäre, um die Cyanur in ein blausaures Doppelsalz zu verwandeln.

e) Mit Strontium; Cyan-Eisen-Strontium; eisenhaltige blausaure Strontianerde bekommt man, wenn Berlinerblau mit Strontianhydrat behandelt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0261-3 DFG

wird. Die Verbindung ist in 4 Th. kaltem Wasser auflöslich, und schiefst unter freiwilliger Abdampfung in gelbe Krystalle an. Sie ist übrigens nicht näher untersucht.

f) Mit Calcium; Cyan-Eisen-Calcium; eisenhaltigen blausauren Kalk erhält man, wenn Berlinerblau mit Kalkhydrat gekocht wird. Der Kalk zersetzt das Berlinerblau nicht völlig, sondern giebt ein hellgelbes Oxyd, welches, mit Säuren behandelt, sehr viel Berlinerblau giebt, und aus welchem ein Ueberschufs von Kalk kein Cyan mehr auszieht. Diese Doppelcyanur ist in Wasser sehr leichtauflöslich. Zur Consistenz von dünnem Syrup abgedampft und darauf an einem erwärmten Orte sich selbst überlassen, schiefst sie in sehr grofse blafscitrongelbe Krystalle an, welche die Form schiefer, vierseitiger Prismen haben. Bei + 40° fatisciren diese Krystalle und behalten ihre Form, verlieren 39,61 pC. Wasser, aber behalten dabei, so wie das Cyan-Eisen-Barium, eine Quantität Wasser, welche hinreichend wäre, um den halben Eisengehalt in ein blausaures Salz zu verwandeln; der ganze Wassergehalt beträgt also 41,33 pC., oder ist 4 Mal so grofs als es nöthig ist, um die ganze Cyanur in blausaures Salz zu verwandeln. Die Ursache, warum dieser geringe Wassergehalt einiger Doppelcyanure so stark zurückgehalten wird, ist schwer zu entdecken.

g) Mit Magnesium; Cyan-Eisen-Magnesium; eisenhaltige blausaure Talkerde wird erhalten, wenn man Magnesia mit Berlinerblau kocht. Die Auflösung ist gelb, und giebt, nach Hagen, wenn sie abgedampft wird, ein zerfliefsendes Salz.

h) Die Doppelcyanuren mit den Radikalen der eigentlichen Erden (oder ihre eisenhaltigen blausauren Salze) sind ebenfalls wenig untersucht. Mit Beryllium bekommt man eine auflösliche Verbindung, wenn neutrale schwefelsaure Beryllerde mit einem Ueberschufs von Cyan-Eisen-Blei digerirt wird. Die Auflösung trocknet zu einem durchsichtigen Firnifs ein, der bei einer angehenden Zersetzung etwas blau wird. Wird derselbe

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0262-9 DFG

Versuch mit schwefelsaurer Thonerde gemacht, so bekommt man eine unauflösliche Verbindung, und die Flüssigkeit enthält beinahe nichts als Wasser. Mit dem Cyan-Eisen-Kalium erhält man jedoch in Auflösungen von Thonerde keinen Niederschlag. Die Thonerde wird von eisenhaltiger Blausäure (Cyan-Eisen-Wasserstoff) aufgelöst, aber die Auflösung wird während des Abdampfens meistens zersetzt. Yttererde wird von dem Cyan-Eisen-Kalium mit weifser Farbe niedergeschlagen.

Mit den Metallen giebt das Eisen Doppelcyanure, wovon im Allgemeinen nur die Farbe und die Auflöslichkeit in Wasser untersucht sind. Es bildet Doppelcyanure nur mit den Metallen, deren Oxyde Salzbasen sind, nicht mit denen, welche Säuren bilden, wenn sie kein basisches Oxyd haben, in welchem Fall die Zusammensetzung der Cyanur diesem proportional ist. Es bildet deswegen auch keine Doppelcyanure mit denjenigen, welche an der Gränze zwischen diesen stehen, z. B. Gold, Platina, Rhodium und Iridium. Man bekommt diese Cyan-Eisen-Metalle auf die Art, dafs das neutrale Metallsalz mit einer Auflösung von Cyan-Eisen-Kalium gemischt wird, wobei letzteres sich oxydirt und das Metall reducirt, dessen Säure es aufnimmt, indem es sein Cyan dem Metall abgiebt. Die neue Verbindung ist in Wasser unauflöslich; einige lassen sich auch sogar in überschüssiger Säure nicht auflösen, andere, im Gegentheil, werden von verdünnten Säuren aufgelöst. Von Alkali werden sie zersetzt und das Metall wird im oxydirten Zustande abgeschieden, während das Cyan und das Eisen ausgezogen werden. Ihren Hauptcharakter, die Farbe, werde ich in folgende tabellarische Uebersicht stellen.

Silber — weifs, nimmt während des Trocknens einen leichten Stich ins Blaue.

Quecksilber — weifs, wird nach wenigen Augenblicken in Cyan-Eisen, welches sich blau färbt, und in Cyan-Quecksilber, welches sich auflöst, zersetzt.

Kupfer — rothbraun, siehe Kupfer, S. 415.

Wismuth — weifs.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0263-5 DFG

Zinn — weiſs.
Blei — weiſs, mit einem Stich ins Gelbe.
Zink — weiſs.
Nickel — weiſs, sich ins Gelbgrüne ziehend.
Kobalt — grünlich, wird aber bald, selbst bei dem Ausschluſs der Luft, grauroth *).
Mangan — weiſs, aber zuweilen schön phirsichblüthroth. Wird in Säuren aufgelöst.
Cerium — weiſs, in Säuren auflöslich.
Uran — rothbraun, dem Oxyd entsprechend.
Chrom — graugrün, in concentrirter Schwefelsäure unauflöslich.

Noch habe ich zwei Verbindungen von Eisen mit Blausäure oder Cyan zu erwähnen, nämlich eisenhaltige Blausäure und Berlinerblau.

Die Doppelcyanur von Eisen und Wasserstoff, Cyan-Eisen-Wasserstoff, oder die sogenannte eisenhaltige Blausäure *(acidum ferro-prussiacum, ferro-cyanicum)* wurde von Porret entdeckt, und sie ward von ihm *Ferruretted chyazic acid* **) genannt. Er bekam sie, theils wenn das Cyan-Eisen-Barium mit Schwefelsäure niedergeschlagen wurde, theils wenn er die Doppelcyanur von Kalium mit einer Auflösung von Weinsteinsäure in Alkohol zersetzte, wobei sich *Cremor Tartari* bildete, die eisenhaltige Blausäure im Alkohol aufgelöst wurde, und nach seiner Abdampfung in gelblichen, cubischen Krystallen erhalten werden konnte. Man erhält sie jedoch am besten aus der Doppelcyanur von Blei oder Kupfer, die, noch naſs, mit Wasser gemischt

---

*) Dieses scheint von einer Aufnahme von Wasser herzurühren und gleicht dem beim Zutritt des Wassers gewöhnlichen Uebergang der Kobaltsalze von Grün in Roth. Erhitzt giebt es Wasser und nimmt, ehe es zerlegt zu werden anfängt, eine grünliche Farbe wieder an.

**) Die Veranlassung dieses Namens nahm er von C, Hy, Az, welche die Anfangsbuchstaben der Bestandtheile der Säure ausmachen, aus denen er dann den Namen zusammensetzte.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0264-0 DFG

wird, worin man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Der Schwefel verbindet sich mit dem Metall, der Wasserstoff mit dem Cyanogen zu Blausäure, d. i. zu Cyan-Wasserstoff, der mit dem Cyan-Eisen in Verbindung tritt und im Wasser aufgelöst wird. Man nimmt den Ueberschuſs von Schwefelwasserstoff gröſstentheils, aber nicht gänzlich, mit einer gröſseren Quantität des Cyan-Eisen-Blei's weg, worauf die Flüssigkeit schnell filtrirt und in luftleerem Raume neben Schwefelsäure zur Trockne abgedampft wird. Man bekommt eine weiſse Masse, ohne Spuren von Krystallisation. Wird diese mit ein Wenig lauwarmen, luftfreien Wasser übergossen, so wird sie darin unverändert aufgelöst, aber es bildet sich ein Wenig Berlinerblau, wenn das Wasser Luft enthielt. Die Auflösung hat weder Farbe noch Geruch, wenn sie sich nicht im Zustande der Zersetzung befindet, hat einen reinen, angenehmen sauren und nachher ein Wenig zusammenziehenden Geschmack, und zeigt keine von den Charakteren der Blausäure. Sie röthet das Lackmuspapier, löst kohlensaure Salze mit Aufbrausen auf, bildet mit diesen Doppelcyanure, und verhält sich in allem, wie eine ziemlich starke Säure, denen, welche Sauerstoff enthalten, ähnlich. Sie soll nicht giftig sein. Wird ihre Auflösung an einem erwärmten Orte dem freiwilligen Abdampfen überlassen, so schieſst sie in kleine, farbenlose, durchsichtige Krystalle an, die Gruppen concentrischer Strahlen ausmachen, welche, dem Ansehen nach, aus vierseitigen Prismen zusammengesetzt sind. In ihrem krystallisirten Zustande scheint sie Krystallwasser zu enthalten und sich dadurch von der weiſsen, in Wasser langsamer auflöslichen Masse, die nach dem Abdampfen in luftleerem Raume zurückbleibt, zu unterscheiden. Diese letztere giebt bei der trockenen Destillation erst wasserfreie Blausäure und dann ein Gemenge von blausaurem und kohlensaurem Ammoniak, welches verursacht, daſs die letzten Tropfen von Blausäure endlich erstarren. Das Quadricarburetum des Eisens bleibt in der Retorte zurück. Wenn eine Auflösung dieses sauren Körpers der Luft lange ausgesetzt wird,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0265-6 DFG

so oxydirt sich das Cyan-Eisen zu Berlinerblau, und die Blausäure dampft davon ab. Wird sie gekocht, so entweicht allmählig blausaures Gas, es schlägt sich Cyan-Eisen mit weifer Farbe nieder, und wird allmählig blau, je nachdem es von der Luft getroffen wird und die Flüssigkeit bekommt, nachdem sie eine kleine Weile gekocht ist, einen weniger sauren und mehr zusammenziehenden Geschmack, als wenn sie mehr Cyan-Eisen aufgelöst enthielt. Auch in trockener und krystallisirter Form kann der Cyan-Eisen-Wasserstoff nicht lange aufbewahrt werden, wenn er mit der Luft in Berührung kommt. Er wird blau, stöfst Blausäure aus und in kurzer oder längerer Zeit bleibt nur Berlinerblau zurück. — Es ist gewifs eine sehr interessante Erscheinung, dafs dieser Körper weit ausgezeichnetere Eigenschaften einer Säure besitzt, als reine Blausäure, da man erwarten sollte, dafs die elektronegativen Eigenschaften der letzteren, durch die Verbindung mit einem so elektropositiven Körper, wie das Eisen ist, vermindert werden würden. Dieser Umstand hat auch zu vielen verschiedenen Ansichten über die Natur dieses Körpers Veranlassung gegeben. Porret und nach ihm Thomson und Robiquet haben sie als eine eigene Säure angesehen, worin metallisches Eisen der eine Bestandtheil wäre. Gay-Lussac betrachtet sie als eine Wasserstoffsäure eines aus Eisen und Cyan zusammengesetzten Radikals, welches er *Cyanoferre* nennt. Ich werde weiter unten auf diese Ansicht zurückkommen. Auf der anderen Seite kann sie für ein saures blausaures Eisenoxydul gehalten werden, welche mit dreimal so viel Blausäure als im neutralen Salze verbunden ist und welches durch die Neigung des Eisens, mit anderen Basen Doppelsalze zu bilden, die Eigenschaft einer stärkeren Säure als die Blausäure besitzt, wodurch also die Affinität, welche die Blausäure allein ursprünglich hat, durch diejenige, welche die Anwesenheit des Eisens giebt, vermehrt wird, ungefähr wie saures weinsteinsaures oder kleesaures Kali zu verschiedenen Metalloxyden eine gröfsere Verwandtschaft haben, als Weinsteinsäure oder Kleesäure allein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0266-2 DFG

Endlich kann man auch, wie es mit der im Vorhergehenden vorzugsweise angeführten Erklärungsart am besten übereinstimmt, dieselbe als eine Doppelcyanur von Eisen und Wasserstoff betrachten, in welcher der Wasserstoff mit doppelt so viel Cyan als das Eisen verbunden ist, und es würde, um Wasser zu bilden, doppelt so viel Sauerstoff aufnehmen, als das Eisen zur Bildung von Oxydul nöthig hat. Im Ganzen kann es ganz gleichgültig sein, welcher der zwei letzteren Ansichten man folgt, weil sie sich nur darin unterscheiden, dafs die erstere annimmt, das Eisen befinde sich darin als blausaures Oxydul, da die letztere Cyan-Eisen voraussetzt. Versuche können hierüber nichts entscheiden. Da die im luftleeren Raume eingetrocknete Säure bei der trockenen Destillation eine Menge Ammoniak giebt, wovon ein Theil kohlensauer ist, so kann dieses nur durch die Anwesenheit von Wasser entstanden sein, dessen Wasserstoff sich mit dem Stickstoff des Cyan-Eisens verbunden hat, wodurch es unmöglich wird zu entscheiden, ob dieses Wasser sich als solches darin befindet, oder ob seine Bestandtheile zur Bildung von blausaurem Eisenoxydul verwendet waren. Sie besteht entweder aus 46,57 Th. Blausäure und 53,43 blausaurem Eisenoxydul, oder aus 46,57 Cyan-Wasserstoff (Blausäure), 45,77 Cyan-Eisen und 7,66 Wasser, und sie enthält 23,27 pC. Eisen. So wie die übrigen Doppelcyanuren des Eisens, wird sie durch Schwefelsäure aufgelöst, und wenn die Säure an der Luft angefeuchtet wird, schlägt sich die Verbindung mit der Schwefelsäure als ein weifses, nicht krystallinisches Pulver nieder. Dieses Pulver wird leicht und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, die Auflösung enthält Schwefelsäure und Cyan-Eisen-Wasserstoff, der sogleich Berlinerblau abzusetzen anfängt.

Das Berlinerblau wurde im Jahre 1710 von einem Fabrikanten in Berlin, Namens Diesbach, durch Zufall entdeckt. Er sollte eine gemischte Auflösung von Cochenill, Alaun und Eisenvitriol mit kohlensaurem Kali fällen, wobei er einen blauen Niederschlag erhielt. Das hiezu angewandte kohlensaure Alkali war von Dippel

geliefert, der sich bei seinen Versuchen um das Oel, welches nach ihm den Namen hat *(Oleum animale Dippeli)*, darzustellen, desselben bedient hatte. Aber die Art, das Berlinerblau zu bereiten, wurde erst im Jahr 1724 von Woodward in London bekannt gemacht. Es wird jetzt als Malerfarbe auf die Art im Grofsen bereitet, dafs getrocknetes Blut, Haare, Hufe, oder andere thierische Stoffe, mit Pottasche gemengt, in einem Tiegel von Eisen so lange geglüht werden, bis die flatternden Flammen aufhören, wobei die Masse vom Feuer genommen, wohl bedeckt und abgekühlt wird; man übergiefst sie darauf mit Wasser, welches sowohl einen Theil noch unveränderte Pottasche als eine nicht unbedeutende Menge Cyan-Kalium (blausaures Kali) auflöst. Mit dieser Auflösung fällt man eine mit Alaun vermischte Auflösung von Eisenvitriol, wobei man einen blauen Niederschlag bekommt, dessen Farbenhöhe von dem ungleichen Ueberschufs an Alkali in der Lauge, von dem verschiedenen Zusatz von Alaun und von der Oxydationsstufe des Eisens im aufgelösten Vitriol abhängt. Der Zusatz von Alaun geschieht eigentlich, um das freie Alkali zu sättigen, welches dann Thonerde niederschlägt, wovon die Farbe nicht so sehr verdorben wird, als wenn ein Ueberschufs von Eisenoxyd zugleich niedergeschlagen werden würde, wodurch die Farbe grün wird. Dieser Zusatz von Alaun ist eigentlich als eine Verfälschung anzusehen, und er ist die Ursache, dafs das im Handel vorkommende Berlinerblau von so verschiedener Farbe ist. Fabrikanten, welche die höchste Güte des Fabrikats zu erreichen streben, bedienen sich deswegen nicht des Alauns, sondern ziehen den mit dem Berlinerblau niedergeschlagenen Ueberschufs von Oxyd mit Schwefelsäure aus, wodurch man eine reine Farbe bekommt, obgleich die Quantität derselben geringer ist. Um das Berlinerblau völlig rein zu erhalten, mufs man es mit reinem Cyan-Eisen-Kalium, welches in die Auflösung eines Eisenoxydsalzes getröpfelt wird, bereiten. Es hat eine schöne und tief dunkelblaue Farbe; während des Abwaschens backt es stark zusammen, und es ist sehr schwer, es völlig rein zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0268-3 DFG

erhalten, da es gewöhnlich stets eine geringe Spur von Kali zurückbehält, die nach seinem Verbrennen entdeckt wird. Nach Raimond soll das schönste Berlinerblau erhalten werden, wenn es aus salpetersaurem Eisenoxyd niedergeschlagen wird und die Schönheit der Farbenschattirung soll so ausgezeichnet sein, dafs sie die gröfseren Kosten dieses Salzes belohnt. Berlinerblau ist, aufser in concentrirter Schwefelsäure, unauflöslich, mit welcher es sich zu einer kleisterähnlichen Masse verbindet, und aus welcher es von Wasser unverändert abgeschieden wird. Man kann es sehr stark erhitzen, ohne dafs es sich verändert, und es hat zur hygroscopischen Feuchtigkeit eine äufserst starke Attraction. Von Salzbasen wird es zersetzt, es scheidet sich Eisenoxyd ab und eisenhaltige Blausäure wird ausgezogen. Erhitzt man es in einem Destillationsapparate, so giebt es erst ein Wenig Wasser, darauf ein Wenig blausaures Ammoniak, und dann kommt kohlensaures Ammoniak, von Feuchtigkeit begleitet, bis die Operation beendigt ist. Es bleibt eine schwarze, kohlige Masse in der Retorte zurück, welche auf die beim Kohlenstoffeisen angeführte Art mit vieler Lebhaftigkeit verglimmt und das Tricarburetum des Eisens zurückläfst. Es ist schwer zu entscheiden, wie man die Zusammensetzung des Berlinerblaus ansehen soll. Proust zeigte zuerst, dafs eine Verbindung von blausaurem Eisenoxydul mit blausaurem Eisenoxyd zu seiner Bildung nöthig wäre, und in der Hypothese von blausauren Salzen ist es auch wirklich ein Doppelsalz dieser beiden Oxyde. Aber es scheint, als gäbe es wenigstens zwei blaue Verbindungen, die eine nicht ganz ähnliche Zusammensetzung haben. Die eine von diesen ist neutral, und die andere hat einen Ueberschufs der Basis. Neutrales Berlinerblau bekommt man, wenn zu der Doppelcyanur von Kalium und Eisen eine neutrale Auflösung von z. B. salzsaurem oder salpetersaurem Eisenoxyd gemischt wird, wobei die Neutralität der Flüssigkeit nicht verändert wird, so lange nicht ein Ueberschufs des Eisensalzes hinzugekommen ist. Das Kalium wird also im niedergeschlagenen Berlinerblau, wenn die Verbindung als

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0269-2 DFG

ein blausaures Salz angesehen wird, von einer Quantität Eisenoxyd ersetzt, dessen Sauerstoff 2 Mal so groſs als im Oxydul ist; oder wenn man es als Cyanur betrachtet, muſs das aus dem Eisenoxyd reducirte Eisen, im gleichen Gewicht Metall, mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Cyan, wie der andere Theil, verbunden sein. Dieses Verhältniſs trifft auch ein, wenn man dieses Berlinerblau mit Alkali aufs Neue zerlegt. Das Alkali nimmt mit Cyan eine Portion Eisen auf und läſst unaufgelöstes Eisenoxyd zurück. Schlägt man das aufgenommene Eisen mit Quecksilberoxyd nieder und vergleicht das Gewicht dieses Niederschlages mit dem des unaufgelösten, so verhält sich das Gewicht des ersteren zum letzteren wie 3 : 4. Das mit Schwefelwasserstoffgas und Wasser behandelte neutrale Berlinerblau, wird auf die beim einfachen Cyan-Eisen angeführte Art weiſs und die Flüssigkeit enthält einen Theil aufgelösten Cyan-Eisen-Wasserstoff, welchen das oxydirte Eisen mehr enthalten konnte, als nachdem es vom Wasserstoff zum Oxydul reducirt ist, wenn das Salz als ein blausaures Doppelsalz betrachtet wird, oder welche durch den Wasserstoff von dem mit $1\frac{1}{2}$ Th. Cyan verbundenen Eisen weggenommen wurde, wenn dieses zur gewöhnlichen weiſsen Cyanur wieder zurückgeführt ward. —

Basisches Berlinerblau wird gebildet, wenn man in Cyan-Eisen-Kalium ein Eisenoxydulsalz mit der Vorsicht eintröpfelt, daſs nicht die ganze Quantität des ersteren zersetzt wird, und den so entstandenen weiſsen Niederschlag auf einem flachen Gefäſse dem Zutritt der Luft ausgesetzt stehen läſst, bis er blau wird. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuſs des Eisensalzes, so wird sie von eingemengtem Eisenoxydhydrat grün. Da durch das Blauwerden des Niederschlags die Neutralität der Flüssigkeit nicht verändert wird, so ist es einleuchtend, daſs dieses von der Oxydation und Bildung eines basischen Doppelsalzes, dem ähnlich, welches z. B. von neutralem, phosphorsaurem Eisenoxydul entsteht, herrühren muſs. Dieses Berlinerblau hat die Eigenschaft, daſs es sich, nachdem die Salze durch Waschen entfernt sind, und das Wasser, wo-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0270-3 DFG

mit es übergossen wird, rein zu werden anfängt, zur schönen, dunkelblauen Flüssigkeit auflöst, die als Lavirfarbe angewandt werden kann. Man kann es eintrocknen, und es ist nachher in Wasser wieder gröſstentheils auflöslich. Die Auflösung wird von Säuren und Salzen niedergeschlagen, aber der Niederschlag ist in reinem Wasser wieder auflöslich. Von Alkohol wird es nicht niedergeschlagen. Ich habe Auflösungen davon über ein Jahr aufbewahrt, ohne daſs sich Berlinerblau daraus abgesetzt hat. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine solche blaue Flüssigkeit, so wird sie schwarz und die Flüssigkeit enthält keine freie eisenhaltige Blausäure.

Es ist schwer, die Quantität des Eisens im Berlinerblau zu bestimmen, wegen der verschiedenen Quantität hygroscopischer Feuchtigkeit, die es enthält. Man bedient sich des Berlinerblaus als Malerfarbe, sowohl in Wasser als in Oel, und es zeichnet sich durch eine schöne Tiefe und Beständigkeit der Farbe aus. Man hat angefangen, durch Beizen in Cyan-Eisen-Kalium und Eintauchen in eine Eisenauflösung, Seide damit zu färben. Auch hat man sich in Schweden einige Zeit lang desselben als Beimischung der Papiermasse bedient, um dieser einen Stich ins Blaue zu geben, welcher sonst durch Schmalte erhalten wird; aber das Papier bekommt eine grünliche Farbe und ein häſsliches Ansehen. Man bereitet eine Verbindung von Stärke mit Berlinerblau, von einer schönen mittelblauen Farbe, die sehr hoch geschätzt wird, aber dessen Bereitungsart unbekannt ist. Kocht man sie in Wasser, so löst sich die Stärke auf und die Masse wird kleisterähnlich und grün. Durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure kann die Stärke ausgezogen werden, ohne daſs die blaue Farbe zerstört wird. — Man bediente sich eine Zeit lang des Cyan-Eisen-Kaliums, um bei Mineralanalysen das Eisen als Berlinerblau niederzuschlagen, wobei man $\frac{4}{7}$ des nach der Glühung rückständigen Eisenoxyds, als aus der Auflösung niedergeschlagen, annahm. Jetzt bedient man sich desselben nicht mehr, weil das Cyan-Eisen-Kalium so leicht zersetzt wird und dem Nie-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0271-9 DFG

derschlage auch einen Theil seines Eisens, außer dem was man berechnet hat, abgiebt.

Wenn bei der Bereitung des Berlinerblaus im Großen die Blutlaugenmasse nicht hinreichend durchgeglüht wird, so bekommt man ein Berlinerblau, welches, wenn man es zur Bereitung des Cyan-Eisen-Kaliums anwendet, eine grünliche Auflösung giebt, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Berlinerblau enthält außerdem auch Thon, und man empfiehlt ihn mit Salzsäure auszuziehen; aber wenn man sich des kohlensaurem Alkali's bedient, bedarf man desselben nicht. Diese grüne Verbindung bildet während des Eintrocknens grüne Schuppen, die nach einem Tage an der Luft dunkelgrau werden und sich mit grüner Farbe in Wasser wieder auflösen, indem sich ein grünes Pulver absetzt. Ich habe diese Verbindung analysirt, aber sie giebt dieselbe Menge Eisenoxyd und Kali, wie die gewöhnliche. Die beste Art, sie zum Krystallisiren zu bringen, ist, wenn man sie nach strengem Trocknen bis zum Schmelzen erhitzt; aber man verliert dabei einen Theil, der vom Wasser der begleitenden fremden Stoffe zersetzt wird. Man bekommt bei der Wiederauflösung viel Kohlenstoffeisen, und es wird eisenfreies Cyan-Kalium in der Flüssigkeit aufgelöst. Das nach der Behandlung von dieser Art Berlinerblau mit Alkali rückständige Eisenoxydyhdrat wird in Berührung mit der Luft dunkeler.

Das Hy rat der Baryterde bringt diese grüne Verbindung mehr als irgend eine andere Basis hervor. Sie bleibt nach dem Krystallisiren des reinen Salzes in der Auflösung zurück und ist auch in Weingeist auflöslich. Unter Zutritt der Luft langsam abgedampft, setzen sich kleine, farbenlose Krystalle von salpetersaurem Baryt ab und die grüne Farbe wird zerstört; aber sie kommt wieder zum Vorschein, wenn das eingetrocknete Salz mit Alkohol übergossen und eine Zeit lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Diese grüne Verbindung giebt, so wie das grüne Kalisalz, mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau. Die Kalkerde giebt nicht diese grüne Modification, und es ist wahrscheinlich, daß

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0272-5 DFG

sie in dem von dieser Erde unzersetzt zurückgelassenen gelben, basischen Salze zurückbleibt. Das Ammoniak dagegen giebt eine beträchtliche Menge des so modificirten Salzes; bisweilen bekommt man nur dieses. Es krystallisirt dann nicht mehr in seiner vorigen Form, sondern erst wenn es die Consistenz von Syrup erhalten hat, gesteht die Masse zu einer Anhäufung grüner, nadelförmiger Krystalle. Versetzt man die Auflösung dieses Salzes mit Alkohol, so wird es mit grüner Farbe niedergeschlagen, und es sammelt sich unter dem Alkohol ein dicker, grüner Syrup. Durch oft wiederholtes Auflösen und Abdampfen wird es allmählig zerlegt, mit Absatz eines grünen Pulvers; aber der Rückstand ist von gleicher Beschaffenheit. Von überschüssigem Ammoniak wird es braun; aber es nimmt die grüne Farbe wieder an, wenn der Ueberschuſs des Ammoniaks verflogen ist. Essigsäure verändert die Farbe nicht. Sogar das reine Ammoniaksalz wird durch wiederholtes Abdampfen zu der grünen Variation verändert, und man bekommt bisweilen unklare, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle. Der grüne Stoff, welcher bei diesen Operationen niedergeschlagen wird, ist Berlinerblau in einer jenen entsprechenden Modification, derjenigen, welche von Chlor-Cyansäure mit Eisensalzen gebildet wird, ganz unähnlich. Säuren geben ihm seine blaue Farbe wieder. Von Kali wird es nur langsam zersetzt und es giebt dabei eine ins Grüne spielende, rostfarbige Masse. Bei dem Glühen riecht der grüne Stoff stark nach Hirschhorn und giebt, so wie reines Berlinerblau, viel kohlensaures Ammoniak.

2. Die zweite Klasse von Cyan-Eisen, in welcher das Eisen mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Cyan als in den vorhergehenden verbunden ist, d. i. in welcher es dem blausauren Eisenoxyde entspricht, ist von Leopold Gmelin vor Kurzem entdeckt worden. Von dieser Klasse ist nur eine Verbindung näher untersucht worden. Diese ist die mit Kalium. Um sie zu erhalten, verfährt man auf folgende Art: Man löst krystallisirtes Cyan-Eisen-Kalium in Wasser auf und leitet in diese Auflösung Salzsäure-Superoxydul

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0273-0 DFG

oder Chlor, bis die Auflösung keine Eisenoxydsalze mehr fällt. Es ist hiezu nicht viel Chlor nöthig, und bei dem Kerzenlicht sieht man am besten, wenn die Operation beendigt ist, weil die Flüssigkeit, welche vorher grünlich scheint, roth wird. Man hört dann auf, mehr Chlor zuzusetzen, weil dieses das schon gebildete Salz zerstören würde. Die Flüssigkeit wird filtrirt und in einem mit hohen Wänden versehenen Gefäfse einer langsamen Verdunstung überlassen. Das Salz krystallisirt erst in nadelförmigen, beinahe metallischglänzenden, zwischen gelb und roth spielenden Krystallen. Diese werden nun aufgelöst und umkrystallisirt, wobei man das Salz in schönen, rubinrothen, durchsichtigen, bisweilen ziemlich grofsen Krystallen, von einer verwickelten Krystallform, bekommt. Diese Krystalle enthalten kein Wasser, d. i. sie enthalten weder Eisenoxyd noch Blausäure, und das Kalium und das Eisen stehen zu einander in dem Verhältnifs, dafs beide eine gleiche Quantität Cyan aufnehmen, und dafs wenn sie, das erste zu Kali und das zweite zu Eisenoxyd, oxydirt werden, eine gleiche Menge Sauerstoff aufnehmen. Das Salz besteht aus 35,68 Kalium, 16,48 Eisen und 47,84 Cyan. Wird dieses Salz in der Flamme eines Lichts erhitzt, so brennt es mit Lebhaftigkeit und sprühet knisternde Eisenfunken umher. In Destillirgefäfsen erhitzt, verwandelt es sich in gewöhnliches Cyan-Eisen-Kalium, giebt Cyangas und Stickstoffgas ab, und bei der Auflösung der geschmolzenen Masse bleibt ein Wenig Kohlenstoffeisen zurück. 1 Th. dieses Salzes löst sich in 38 Th. kalten Wassers auf. Die Auflösung ist gelb und wird als eine rothbraune Masse, die aus sehr kleinen Krystallen besteht, von Alkohol gefällt. Das Salz ist jedoch in Alkohol nicht ganz unauflöslich. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser ist das empfindlichste Reagens für Eisenoxydul, weil eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Spur davon enthält, grün wird, und wenn sie einen gröfseren Gehalt von Eisenoxydul besitzt, Berlinerblau niederschlägt. Auflösungen von Eisenoxyd, im Gegentheil, werden davon weder gefällt noch verändert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0274-6
DFG

L. Gmelin hat gefunden, daſs mit Natron, Ammoniak, Baryterde und Kalkerde ähnliche rothe, in Wasser auflösliche Salze gebildet werden. Mischt man die Auflösung des eben beschriebenen Salzes mit Metallsalzen, so entstehen voluminöse, farbige Niederschläge. Ihre Farbe ist, nach Gmelins Versuchen, von:

Titan — bräunlichgelb.
Uran — röthlichbraun.
Mangan — bräunlichgrau.
Kobalt — dunkelrothbraun.
Nickel — gelblichbraun.
Kupfer — schmutziggelbbraun.
Silber — pomeranzengelb.
Quecksilber, sowohl von Oxydulsalzen als von Oxydsalzen — gelb.
Zinn — weiſs.
Zink — pomeranzengelb.
Wismuth — gelbbraun.

Mit Blei bekommt man Anfangs keinen Niederschlag, aber es setzen sich nach einer Weile rothbraune Krystalle ab. Uebergieſst man diese nachher mit Schwefelsäure, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die bei freiwilligem Abdampfen in braungelben Nadeln anschieſst. Diese Krystalle reagiren auf Lackmus wie eine Säure, haben einen sauren, nachher zusammenziehenden Geschmack, und werden bei gelinder Hitze in Blausäure und Berlinerblau zersetzt. Diese Krystalle bestehen in einer Verbindung von Blausäure (Cyan-Wasserstoff) mit rothem Cyan-Eisen, in einem solchen Verhältniſs, daſs das Eisen und der Wasserstoff dieselbe Menge Cyan aufnehmen. Das Eisen befindet sich darin zum Cyanogen in demselben Verhältnisse, wie in der vorher erwähnten eisenhaltigen Blausäure; aber diese enthält $\frac{1}{3}$ mehr Wasserstoff als die rothe Säure. Die letztere besteht aus 1,39 Wasserstoff, 25,28 Eisen und 73,33 Cyan, oder aus 38 Th. Cyan-Wasserstoff und 62 Th. rothem Cyan-Eisen. Ob sie chemisch gebundenes Wasser enthält, ist nicht bekannt.

Die rothe Säure schlägt Metallauflösungen mit dersel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0275-2 DFG

ben Farbe und den übrigen Erscheinungen wie das rothe Kalisalz nieder. Die rothe Farbe dieser Verbindungen sowohl, als die gelbe Farbe ihrer Auflösungen, scheinen anzuzeigen, dafs sie Eisenoxyd enthalten, aber da sie im wasserfreien Zustande, indem sich kein Sauerstoff darin befindet, auch roth sind, so sieht man daraus, dafs die rothe Farbe dem Eisenoxyd nicht ausschliefslich gehört, sondern auch den Verbindungen anderer Körper, z. B. denen von Cyan und von Chlor mit Eisen, gehören können, da diese Verbindungen, ihrer Zusammensetzung nach, dem Eisenoxyd proportional sind.

Man hat, wie schon angeführt, die farbenlose, eisenhaltige Blausäure als eine eigene Wasserstoffsäure betrachten wollen, worin ein von Eisen und Cyanogen zusammengesetzter Körper das Radikal sein sollte; aber das Dasein der rothen Säure, in welcher dasselbe Radikal mit nur $\frac{3}{4}$ so viel Wasserstoff als in der farbenlosen verbunden ist, scheint anzuzeigen, dafs sie vielleicht mit gröfserem Rechte als Doppelcyanure betrachtet werden können, so dafs in der einen Cyan-Wasserstoff mit dem dem blausauren Oxydulsalze entsprechenden Cyan-Eisen, und in der anderen mit dem dem blausauren Oxydsalze entsprechenden verbunden ist.

Durch seine Anwendbarkeit in den meisten Beschäftigungen der Menschen und in den Gewerben, ist das Eisen ein ganz unentbehrliches Metall. Seine Anwendung in metallischer Form ist allgemein bekannt. Im oxydirten Zustande sowohl als in Form von Salzen, wird es aufserdem zu mehreren ökonomischen, technischen Zwecken und in den Künsten zum Färben, Malen u. s. w. angewandt. In der Medizin ist es eins unserer kräftigsten stärkenden und adstringirenden Heilmittel, die mit dem gröfsten Vortheil sowohl äufserlich als innerlich angewandt werden. Das Eisenoxydhydrat und die Eisenoxydsalze übertreffen dabei an Wirksamkeit das Oxydul und die Oxydulsalze, wie man später aus einer ziemlich allgemein übereinstimmenden Erfahrung gelernt hat. Durch ihre stärkende und reizende Kraft schaden Eisenmittel allen den-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0276-7 DFG

denjenigen, welche an chronischen Krankheiten leiden, die ihren Grund in einer Inflammation eines gewissen Theils, mit oder ohne fortdauernde Eiterung, z. B. in den ersten Stadien der Schwindsucht, bei gewissen Arten von Hämorrhoiden u. s. w., haben; aber die Erfahrung hat gelehrt, daſs diese schädlichen Wirkungen des Eisenoxyds durch Zusatz einer mäſsigen Dosis Alkali aufgehoben werden, ohne daſs die stärkende Kraft deswegen bedeutend verringert wird.

16. Mangan. *(Manganium.)*

Dieses Metall kommt in beträchtlicher Menge in einer groſsen Anzahl Fossilien vor, und das zur Bereitung des Sauerstoffgases angewandte Mineral, der Braunstein, macht eines seiner reichsten Erze aus. Man findet es auch als Bestandtheil organischer Stoffe. Fourcroy und Vauquelin haben es in den Knochen gefunden, und man trifft es öfters in der Asche von Gewächsen an.

Das Mineral Braunstein ist schon früh bekannt gewesen, aber seine Zusammensetzung blieb bis zu Scheele's Zeiten unbekannt. Scheele beschrieb es, in den Acten der Königl. schwedischen Academie der Wissenschaften fürs Jahr 1774, als eine eigene Erde, die sich, nach der damaligen Art sich auszudrücken, in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit dem Brennbaren verbinden konnte, und J. Gottl. Gahn bewies später, daſs diese Erde zu einem Metall reducirt werden konnte, welchem er den Namen Magnesium gab, weil man Braunstein in lateinischer Sprache *Magnesia nigra* zu nennen pflegte. Da man später eine Verwechselung mit dem Namen Magnesia befürchtete, nannte man es Manganesium; aber da die Entdeckung der metallischen Basis der Talkerde, Magnesium, seit dieser Zeit gemacht und bestätigt worden ist, so hat man den von deutschen Chemikern vorgeschlagenen Namen Manganium für den im Braunstein befindlichen metallischen Körper angenommen.

Mangan ist eins von den Metallen, die den Sauerstoff

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0277-3 DFG

am stärksten zurückhalten. Nach Gahn geschieht seine Reduction mit Kohlenpulver auf einem Gestübbeheerd mit Kohle bedeckt und in einem lutirten Tiegel eingeschlossen. Es fordert eine äufserst strenge und anhaltende Hitze und gewöhnlich ein Blasen von 1 bis 1½ Stunden. Es gehört zu den strengflüssigeren Metallen, so dafs es schwer hält, es in einem wohlgeflossenen, gröfseren Korne zu erhalten. Nach Johns Vorschrift erhält man es auf folgende Art: Kohlensaures Manganoxydul wird in einem verschlossenen Gefäfse geglüht, das davon erhaltene Oxydul mit Oel gemischt und in einem bedeckten Tiegel zu Kohle gebrannt, welches einige Mal wiederholt wird. Die kohlige Masse wird feingerieben und nachher mit ein Wenig Oel zu einem harten Teige gebildet. Dieser wird in einen mit Kohle ausgefutterten Tiegel gelegt und der übrigbleibende Raum mit Kohlenpulver gefüllt. Der Tiegel wird eine halbe Stunde erhitzt, um die Masse zu trocknen und das Oel zu zersetzen, worauf er lutirt und dann während 1½ Stunden der heftigsten Hitze, die der Tiegel vertragen kann, ausgesetzt wird. Man bekommt dann eine zusammengeschmolzene Metallkugel, die jedoch mit Kohlenstoff und Silicium von der Asche der Kohlen sehr verunreinigt ist. John empfiehlt, es mit Borax in einem Kohlentiegel umzuschmelzen, wovon das Manganmetall nur wenig oxydirt wird. Es wird dadurch leichtflüssiger, bekommt einen gröfseren Glanz und wird so von Kohle befreit, dafs es, nach Auflösung in Säuren, kein schwarzes Pulver zurückläfst; aber es ist dabei nicht entschieden, ob das Metall statt dessen nicht eine kleine Menge von Boron enthalte. Mangan hat eine ins Graue fallende Silberfarbe, der des harten Gufseisens ähnlich, und es giebt in feuchter Luft, oder wenn es mit feuchten Fingern berührt wird, einen unangenehmen Geruch, dem ähnlich, der sich dann verbreitet, wenn Gufseisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, und welcher sich lange an den Fingern hält. Es hat einen schwachen metallischen Glanz und einen feinkörnigen Bruch. Mit Borax geschmolzen, erhält es einen gröfseren Glanz und kry-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0278-9 DFG

stallinisches Gefüge. Es ist weniger hart als Gufseisen und läfst sich feilen, ist spröde und läfst sich zu einem eisengrauen, metallischglänzenden Pulver zerreiben, und sein eigenthümliches Gewicht ist = 8,013. Vom Magnet wird es nicht angezogen, bekommt indessen diese Eigenschaft durch einen sehr geringen Eisengehalt.

Dieses Metall kommt dem metallischen Radikal der Alkalien in seinen Eigenschaften sehr nahe, sowohl in Ansehung seiner starken Verwandtschaft zum Sauerstoff, als der Beschaffenheit seiner Oxyde; es bildet also gerade den Uebergang von diesen zu den Metallen. Es oxydirt sich sowohl in der freien Luft als im Wasser, und ist also eben so schwer in metallischer Form zu verwahren, als Kalium und Natrium. An der Luft läuft es mit gelblicher oder violetter Farbe an und zerfällt binnen Kurzem zu einem schwarzen Pulver. In Wasser entwickelt es Wasserstoffgas. In Alkohol verändert es sich wenig, obgleich es auch darin nach einiger Zeit zerfällt. In Quecksilber läfst es sich verwahren, aber es scheint davon zum Theil aufgelöst zu werden. Da das Metall auf dem Quecksilber schwimmt, so mufs es in einem umgewandten Gefäfse aufbewahrt werden. Am besten ist es jedoch, das regulinische Metall entweder unter Petroleum zu verwahren, oder in eine gläserne Röhre zu legen, welche man, dem Regulus so nahe wie möglich, an beiden Enden zubläst. Black empfiehlt, das Metall mit einem farbenlosen Harzfirnifs zu überziehen.

Das Mangan scheint vier verschiedene Oxydationsstufen zu besitzen, wovon zwei Oxyde sind, eine Superoxyd und die vierte eine Säure ist. Man war veranlafst zu glauben, dafs dieses Metall Suboxyde bilden könnte, wovon das eine das braune Pulver sein würde, in welches das Metall verwandelt wird, wenn es sich an der Luft oxydirt, und das andere würde man, nach Johns Versuchen, erhalten, wenn das Metall unter reinem Wasser oxydirt wird. Das erste dieser Oxyde ist jedoch nichts anderes, als eine dem Eisenoxyd-Oxydul analoge Verbindung von Oxyd mit Oxydul, und diese ist mit glänzenden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0279-7 DFG

Schuppen von Kohlenstoffmangan vermengt, welche, wenn sie mit Wasser übergossen werden, ein übelriechendes Wasserstoffgas langsam entwickeln. Setzt man hingegen Salzsäure zu, so erhält man sogleich eine braune Auflösung, die Salzsäure-Superoxydul oder Chlor ausstöfst, während die Schuppen sich mit Entwickelung von Wasserstoffgas und mit einem Rückstande von Kohle auflösen. Das zweite dieser vermeinten Suboxyde ist grün von Farbe und würde, nach Johns Angabe, auf 100 Th. Metall 15 Th. Sauerstoff aufnehmen, und wenn es in kohlensaurem Gas erhitzt wird, kohlensaures Oxydul geben, während ein Theil der Säure zu Kohlenoxydgas reducirt wird. Man hat Johns Versuche nicht wiederholt; aber es fehlt nicht an Gründen, dieses Oxyd für Manganoxydul zu halten, dessen Farbe durch eine gröfsere Vertheilung heller ist.

a) Manganoxydul ist dasjenige Oxyd, welches hauptsächlich die Basis der Mangansalze ausmacht. Man bereitet das Manganoxydul, nach Faraday, am leichtesten aus Braunstein oder dem natürlichen Superoxyd, wenn dieses, nach vorhergegangenem strengen Glühen zu feinem Pulver gerieben, mit gepulvertem Salmiak gemengt und damit sehr langsam, zuletzt bis zum gelinden Glühen erhitzt wird. Das Manganoxyd wird vom Wasserstoff des Ammoniaks zu Oxydul reducirt, welches einen anderen Theil des Ammoniaks verjagt und salzsaures Manganoxydul bildet. Ist das Manganoxyd hiebei etwas im Ueberschufs zugesetzt, so verbindet sich die Salzsäure mit keiner andern Basis, und man zieht nach dem Abkühlen das salzsaure Mangan mit Wasser aus und schlägt es mit kohlensaurem Alkali nieder. Man bekommt es auch, wenn das Mangan-Superoxyd geglüht und hierauf mit concentrirter Schwefelsäure angerührt wird, wobei die Masse sich erhitzt und zu einem Salze gesteht, welches eine Weile geglüht wird. Das Salz wird in Wasser aufgelöst und, so lange sich Eisenoxyd niederschlägt, mit kaustischem Ammoniak versetzt. Wenn die Flüssigkeit farbenlos und der Niederschlag weifs wird, so ist nur Mangan übrig, wel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0280-9 DFG

ches man mit kohlensaurem Alkali niederschlägt. Man bekommt das Oxydul aus dem kohlensauren Salze, wenn dieses bei gelinder Glühhitze in einem Gefäſse geglüht wird, durch welches man während der Operation Wasserstoffgas leitet, und dieses läſst man so lange hindurch streichen, bis der Apparat abgekühlt ist. Das so erhaltene Oxydul ist dunkelgraugrün. Es oxydirt sich allmählig in der Luft, und wenn es noch warm der Luft ausgesetzt wird, so entzündet es sich, verbrennt und läſst ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches ich weiter unten erwähnen werde. Wird das Oxydul mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so bekommt man einen weiſsen Niederschlag, welcher Oxydul-Hydrat ist, aber welcher durch Oxydirung auf Kosten der Luft augenblicklich ins Braune überzugehen anfängt, und welcher, wenn er auf das Filtrum genommen und gewaschen wird, sich endlich zum schwarzbraunen Pulver verwandelt, welches das Hydrat der nächsten Oxydationsstufe ist. Das Manganoxydul hat dieselbe Eigenschaft, wie Talkerde und Eisenoxydul, daſs es nur zum Theil von kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird, und daſs es aus einer kieselhaltigen Flüssigkeit Kieselerde mitnimmt; man bekommt also immer bei der Analyse manganhaltiger Fossilien viel Kieselerde mit dem Mangangehalt gemengt, welche erst nach der Auflösung in Salzsäure und nach dem Eintrocknen abgeschieden wird. Man hat die Zusammensetzung des Manganoxyduls nicht direct ausmitteln können, sondern man hat sie aus dessen neutralen Verbindungen mit den Säuren berechnet. Es besteht aus 78,06 Mangan und 21,94 Sauerstoff, oder 100 Th. Mangan nehmen darin 28,11 Th. Sauerstoff auf.

b) Manganoxyd erhält man, wenn das Hydrat des Oxyduls in der Luft oxydirt, oder wenn salpetersaures Manganoxydul durch gelindes Erhitzen zerlegt wird. Es ist schwarz von Farbe, oder, wenn es in einer Flüssigkeit niedergeschlagen und vertheilt ist, dunkelbraun. Zu den Säuren hat es eine schwache Verwandtschaft, aber es kann in einigen aufgelöst werden, ohne daſs es sich zersetzt,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0281-4 DFG

z. B. in kalter Salzsäure und bei einer gelinden Digestion in Schwefelsäure, wobei es dunkel gefärbte Auflösungen giebt. In einer höheren Temperatur wird es durch Beihülfe der Säuren zu Oxydul reducirt. Es verbindet sich mit Wasser und giebt ein leberbraunes Pulver, welches in zusammengebackenen Stücken beinahe schwarz aussieht. Es wird durch die Oxydation des Oxydulhydrats in der Luft gebildet. Das Manganoxydhydrat kommt theils in feinen Strahlen krystallisirt, theils in Octaëdern, theils in glänzenden Stücken von der Härte des Feuersteins, theils als blumenkohlähnliche, zusammengewachsene lose Massen, und theils als eine Erde (Wad) im Mineralreich vor. Das krystallisirte Hydrat ähnelt dem Ansehen nach so dem Superoxyd, dafs die Mineralogen sie sehr lange mit einander verwechselten, bis Arfwedson bei der Untersuchung eines ungewöhnlich schönen, krystallisirten Braunsteins von den Braunsteingruben bei Undenäs in Westgothland fand, dafs es kein Mangan-Superoxyd, sondern mit Wasser verbundenes Manganoxyd enthielt. Da das Oxydhydrat nur in wenigen Fällen statt des Superoxyds angewandt werden kann, so ist es nützlich, sie leicht von einander unterscheiden zu können. Die sicherste Probe ist, sie zum Pulver zu reiben. Das Superoxyd bleibt schwarz, aber das reine Hydrat wird nach dem Reiben hell leberbraun. Die Natur bringt oft diese beide zusammengemengt hervor. Man erkennt an der dunkleren Farbe des Pulvers eine Einmischung von Superoxyd im Hydrat, und wenn das Superoxyd in einer gläsernen Röhre erhitzt wird, sieht man an der Menge des erhaltenen Wassers, ob es mit Hydrat gemischt ist. Das Oxydhydrat enthält 10 pC. Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{3}$ des im Oxyd befindlichen ausmacht. Das Manganoxyd wird vor dem Löthrohr in Boraxglas und in Phosphorsalz mit rother oder violetter Farbe, nach seinem gröfseren oder geringeren Gehalte, aufgelöst, und das Glas behält diese Farbe, so lange es in der äufseren Flamme gehalten wird. In der inneren wird es dadurch farbenlos, dafs das Oxyd in Oxydul verwandelt wird; aber es kann seine Farbe

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0282-0 DFG

wiederbekommen, wenn es aufs Neue in der äufseren Flamme lange gehalten wird, wobei sich das Oxydul aufs Neue oxydirt. Das Manganoxyd besteht aus 70,34 Th. Metall und 29,66 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 42,16 Th. Sauerstoff auf.

Das Mangan stellt eine ähnliche Verbindung von Oxyd und Oxydul, wie das Eisen, dar, welche wir Manganoxyd-Oxydul nennen wollen, und die immer hervorgebracht wird, wenn irgend ein Oxyd des Mangans stark erhitzt wird. Es ist leberbraun von Farbe und kann, dem Ansehen nach, vom Hydrat des Oxyds nicht unterschieden werden, wenn dieses fein gepulvert ist. Man bekommt es am gewöhnlichsten aus letzterem, entweder durch Weifsglühen, wobei erst Wasser und dann ein Wenig Sauerstoffgas entweicht, oder auch durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul in offenen Gefäfsen. Wird es mit einer verdünnten Säure, besonders Salpetersäure, übergossen, so wird es zersetzt, das Oxydul löst sich in der Säure auf und es bleibt, wie ich unten zeigen werde, ein Hydrat des Superoxyds zurück. Die Chemiker sahen dieses lange für Manganoxyd und das Hydrat des Manganoxyds für das auf dem nassen Wege bereitete Mangan-Superoxyd an, bis Arfwedson zeigte, dafs es von Oxyd und Oxydul in einem solchen Verhältnifs zusammengesetzt sei, dafs das erstere 3 Mal so viel Sauerstoff als das letztere enthält. Sein Sauerstoffgehalt ist in 100 Th. 27,25, und besteht aus beinahe gerade 69 Th. Oxyd und 31 Th. Oxydul. Es ist wahrscheinlich, dafs dieses die Ursache der Amethystfarbe ist, welche das Mangan einigen seiner Salze, der Kieselerde im Amethyst und dem Glase im Amethystflufs giebt.

c) Mangan-Superoxyd (Braunstein) ist das schwarze Fossil, durch dessen Glühen in verschlossenen Gefäfsen wir auf die leichteste Art Sauerstoffgas erhalten. Das Superoxyd wird bei dieser Operation zum Oxyd, oder bei stärkerem Feuer in Manganoxyd-Oxydul verändert. So wie es in der Natur vorkommt, ist es stahlgrau, metallischglänzend und in Nadeln krystallisirt, die sich zu einer

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0283-6 DFG

dichten, schweren Masse zusammenfügen. Bisweilen kommt es rein vor, aber am gewöhnlichsten ist es mit anderen Mineralien, z. B. Flufsspath, Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Kieselerde u. s. w., mechanisch gemischt. Es giebt dann im Glühen eine nicht unbedeutende Menge Wasser; aber je reiner das Superoxyd ist, um so weniger Wasser giebt es *). Das Mangan-Superoxyd stellt in elektrochemischer Hinsicht eine höchst merkwürdige Eigenschaft dar, die nämlich, die Elektricität zu leiten und in Berührung mit anderen Metallen in einem besonders hohen Grade negativ elektrisch zu werden; und da das reducirte Metall selbst eins von denen ist, die in Berührung mit anderen weniger brennbaren Metallen die stärkste positive Ladung annehmen, so giebt sein Superoxyd dem Golde und dem Silber in der Eigenschaft, die entgegen-

---

*) Bei der Bereitung von Sauerstoffgas bekommt man häufig, oder beinahe immer, eine Menge Stickstoffgas, welches sich noch vor dem Sauerstoffgas entwickelt und dem Wasser folgt. Verschiedene Chemiker behaupten, dafs dieses nur dann statt findet, wenn man das Glühen in steinernen Gefäfsen vornimmt; aber ich habe diese Operation immer in eisernen Gefäfsen verrichtet, und dennoch stets Stickstoffgas erhalten. Bisweilen bekam ich ein saures Wasser, dann und wann hatte auch das entweichende Stickstoffgas einen deutlichen Geruch von nitrösem Gas. Wie dieser Stickstoff sich im Fossil befindet, ist nicht ausgemittelt. Black giebt an, dafs Manganmetall, welches in eingeschlossener Luft oxydirt wird, eine geringere Menge Stickstoffgas giebt, als die Luft anfangs enthielt, und dafs dieses Metall also auch Stickstoff würde absorbiren können. Wenn diese Bemerkung einigen Grund hat, so gehört diese Absorbtion vermuthlich einer geringen Bildung von Salpetersäure zu; denn es widerspricht allem, was wir bisher von anderen Metallen kennen, dafs sie sich mit dem Stickstoff, als Stickstoff, sollten verbinden können. Man würde also annehmen können, um, wenn es mir hier erlaubt ist, durch eine Vermuthung den Mangel einer Untersuchung zu ersetzen, dafs in mehreren Braunsteinarten eine kleine Menge eines überbasischen, salpetersauren Salzes sich gebildet habe, welches bei dem Glühen zu Stickstoffgas zersetzt wird, denn es scheint nicht wahrscheinlich zu sein, dafs der Stickstoff ein Bestandtheil des reinen Superoxyds wäre.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0284-1 DFG

gesetzte anzunehmen, nichts nach *). Da vermuthlich alle Superoxyde dieselben elektrischen Eigenschaften haben, so sehen wir ein, wie die ursprünglichen elektrischen Verhältnisse der Metalle vom Sauerstoff verändert werden. In metallischem Zustande sind sie gute Leiter. Als Suboxyde fahren sie fort es einigermafsen zu sein, werden als Oxyde oder Salzbasen sehr schlechte Halbleiter, und bekommen als Superoxyde ihre leitende Eigenschaft wieder; aber sie erregen jetzt in der elektrischen Säule stets negative Elektricität.

Das Mangan-Superoxyd wird mit Entwickelung von Sauerstoffgas von den Säuren zersetzt, wobei es in der Kälte zu Oxyd, aber in der Wärme, unter Entbindung von noch mehr Sauerstoff, zum Oxydul reducirt wird, während die Säuren damit Oxydulsalze bilden. Werden vegetabilische oder animalische Stoffe, z. B. Zucker, Weinsteinsäure oder Kleesäure, zu einem Gemenge des Superoxyds mit einer Säure gesetzt, so werden diese vom Sauerstoff des Superoxyds zerstört, und dieses wird ohne Entwickelung von Sauerstoffgas zu Oxydul reducirt.

Berthier hat gezeigt, dafs wenn Manganoxyd-Oxydul mit concentrirter Salpetersäure digerirt wird, sich Manganoxydul auflöst, unter Zurücklassung eines schwarzen Pulvers, welches das Hydrat des Superoxyds ist. Es besteht aus 95,5 Th. Superoxyd und 4,5 Th. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt $\frac{1}{9}$ von dem des Superoxyds beträgt. Berthier erhielt noch ein anderes Hydrat des Superoxyds, als kohlensaures Manganoxydul mit Wasser angerührt, einem Strom von Chlor ausgesetzt, und das dabei gebildete schwarze Pulver wohl gewaschen wurde. Dieses Hydrat besteht aus 88 Th. Superoxyd und 12 Th. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt $\frac{1}{5}$ von dem des Superoxyds beträgt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dafs die Analyse hier ein in so fern fehlerhaftes Resultat gegeben hat, dafs der Sauer-

*) Scheiben von Braunstein passen jedoch nicht recht in der elektrischen Säule, weil sie porös sind und von der in den Pappscheiben befindlichen Flüssigkeit durchdrungen werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0285-7 DFG

stoffgehalt des Wassers $\frac{1}{4}$ von dem des Superoxyds hätte betragen sollen.

Das Mangan-Superoxyd wird sehr häufig in chemischer Hinsicht angewandt, nämlich zur Bereitung von Sauerstoffgas und von Bleichwasser; bei der Glasbereitung, um dem Glase die Eisenfarbe zu nehmen; durch Mischung mit Wasser, um dieses auf Seereisen gegen das Verderben zu schützen, wobei ein Paar Pfund für jedes Fafs hinreichend sein sollen u. s. w. Seine Zusammensetzung ist nicht mit voller Sicherheit bestimmt. Klaproth erhielt aus einem sehr reinen Mangan-Superoxyd 11 pC. Sauerstoff und Wasser, welches letztere er auf $\frac{1}{2}$ pC. schätzte. Dieses trifft so ziemlich mit der Voraussetzung überein, dafs das Superoxyd 2 Mal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthält. In diesem Fall nehmen 100 Th. Metall 58,33 Th. Sauerstoff auf, und es besteht aus 64,01 Th. Metall und 35,99 Th. Sauerstoff, wovon es beim Glühen 9 Th. abgiebt, wenn es zu Oxyd reducirt wird, und in der Reduction zu Manganoxyd-Oxydul giebt es 12 Th. ab.

d) Seit längerer Zeit ist eine Verbindung bekannt gewesen, die man erhält, wenn Manganoxyd bei gelinder Hitze mit Salpeter oder mit kaustischem Alkali in einem offenen Gefäfse geschmolzen wird, und man hat derselben den Namen *Chamaeleon minerale* deswegen gegeben, weil ihre Auflösung oft ohne sichtbare Ursachen die Farbe von Grün durch Violett zu Roth wechselt und endlich farbenlos wird. Mehrere Chemiker haben sich mit der Untersuchung über die Natur dieser Verbindung beschäftigt, die jedoch unbekannt geblieben ist, bis sie von Chewillot und Edwards im Jahr 1818 ausgemittelt wurde. Sie fanden, dafs die Oxyde des Mangans, in verschlossenen Gefäfsen mit kaustischem Kali erhitzt, kein Chamaeleon geben, aber dafs sie, wenn sie der Luft ausgesetzt sind, Sauerstoffgas aufnehmen und diese Verbindung bilden. Ist überschüssiges Alkali vorhanden, so erhält man eine geschmolzene, schöne, grasgrüne Masse, worin die Farbe so hoch ist, dafs die geringsten Mengen von Manganoxyd das Alkali färben; man bedient sich deswegen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0286-3 DFG

dieser Eigenschaft des Manganoxyds, um vor dem Löthrohr seine Anwesenheit in Mineralstoffen auf die Art zu entdecken, daſs man auf einem kleinen Platinableche den Stoff, der geprüft werden soll, mit ein Wenig kohlensaurem Kali oder Natron mengt, und ihn bis zum Schmelzen des Alkali's erhitzt, in welchem Falle er nach dem Abkühlen grün wird, wenn Mangan sich darin befand. Wenn gleiche Theile Kalihydrat und Manganoxyd zusammengemischt werden, so ist die Masse nach dem Erhitzen dunkel von Farbe. Dieses Verhältniſs ist nach Chewillot und Edwards das beste; man hält es einige Zeit in ganz gelindem Glühen, damit das Mangan sich zu oxydiren Gelegenheit hat, löst es nach dem Abkühlen in sehr wenig Wasser auf, gieſst die klare rothe Auflösung ab, die nicht durch Papier filtrirt werden darf, und dampft sie sogleich ab, bis sie kleine Krystallnadeln zu zeigen anfängt, wenn sie an einen warmen Ort zum Krystallisiren gestellt wird, wobei man dunkelpurpurfarbige, 6 bis 8 Linien lange, nadelförmige Krystalle erhält. Dieses Salz verändert sich nicht an der Luft und kann in trockener Gestalt, so lange als man es wünscht, aufbewahrt werden. Es hat Anfangs einen süſsen, aber später zusammenziehenden Geschmack, wird mit einer ausgezeichnet schönen purpurrothen Farbe aufgelöst, die, nach ungleichem Zusatze von Wasser, bis ins Ponceaurothe übergehen kann. Es gleicht dem Carmin an Schönheit und Höhe der Farbe. Eine geringe Menge davon giebt selbst sehr vielem Wasser eine starke rothe Farbe. Wenn man zur Bereitung dieses Salzes mehr Alkali nimmt, so erhält man eine grüne Auflösung; dasselbe geschieht auch, wenn man eine etwas concentrirte Auflösung des rothen Salzes mit einer ziemlichen Menge einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat versetzt. Die Farbe geht durch Dunkelviolett, Indigblau und reines Blau ins Grüne über. Die grüne Verbindung reagirt immer alkalisch und ist also ein basisches Salz, da das rothe neutral ist. Setzt man das Kalihydrat mit Wasser verdünnt zu, so geschieht keine Veränderung der Farbe, ehe man sie zu schütteln anfängt; dann aber geht sie durch dieselben Nuancen ins

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0287-8 DFG

Grüne über. Bereitet man ein Chamaeleon aus 3 Th. Kalihydrat und 1 Th. Manganoxyd, so bekommt man eine grüne Auflösung, die, wenn sie bis zum Sieden erhitzt wird, eine rothe Farbe annimmt. Sie bleibt nach dem Abkühlen roth, aber wenn sie dann geschüttelt wird, so geht es ins Grüne über. Chewillot und Edwards erklären dieses auf die Art, daſs das Verdünnen mit Wasser, so wie das Erwärmen, das freie Kali als Hydrat in der Flüssigkeit, und also nur mit dem neutralen Salze gemischt, zu behalten streben; aber daſs, wenn das Kali concentrirt ist oder mit der Auflösung des neutralen Salzes geschüttelt wird, es einen kleinen Theil seines Wassers abgiebt, um sich mit dem neutralen Salze zur grünen basischen Verbindung zu verbinden. Aus derselben Ursache färbt sich auch die grüne Auflösung roth, wenn eine Säure, die den Ueberschuſs von Kali wegnimmt, zugesetzt wird. Werden Krystalle dieses rothen Salzes in einem Destillationsapparate erhitzt, so geben sie Sauerstoffgas ab, und man erhält eine schwarze Masse, aus welcher Wasser das grüne Salz auszieht und das Manganoxyd unaufgelöst zurückläſst. Bei einem solchen Versuche erhielten Chewillot und Edwards gegen 54 Th. Manganoxyd 10,6 Th. Sauerstoff. Das Manganoxyd enthält 16,065, welche Zahl sich zu 10,6 = 3 : 5 verhält. Ist diese Bestimmung richtig, so erhält das *Chamaeleon minerale* eine höhere Oxydationsstufe als das Superoxyd, welche aus 58,73 Mangan und 41,27 Sauerstoff besteht; oder welche auf 100 Th. Metall 70,267 Th. Sauerstoff aufnimmt, in welchem Fall der Sauerstoffgehalt sich in den Oxydationsstufen des Mangans wie 2, 3, 4 und 5 verhält. Chewillot und Edwards schlagen vor, diese Verbindung Mangansäure, und ihre Vereinigung mit Kali mangansaures Kali zu nennen. Sie haben diese nicht in isolirter Form erhalten, aber sie bemerken, daſs, wenn mangansaures Kali in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, und diese Auflösung behutsam mit ein Wenig Wasser versetzt wird, so daſs sich das Gemenge erhitzt, über der Flüssigkeit ein violetter Dampf entsteht,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0288-4 DFG

dem von Jod ähnlich, welcher sich an der innern Seite des Gefäſses in rothen Streifen, die jedoch bald zersetzt werden, condensirt. Dieser Dampf könnte vielleicht die Mangansäure sein.

Mit Natron kann man ein grünes und ein rothes mangansaures Salz hervorbringen; aber das neutrale rothe Salz hat nicht dieselbe Neigung zur Krystallisation wie das Kalisalz. Durch Glühen mit Strontianerde und Baryterde bekommt man nicht undeutliche Zeichen von grünen basischen mangansauren Salzen, aber sie lösen sich nicht in Wasser auf. Mischt man Baryt oder Strontianwasser zum neutralen Kalisalze, so nimmt es eine grüne Farbe an, aber man erhält keinen Niederschlag. — Mit Kalkerde und den übrigen Basen wird durch Glühen kein Chamaeleon gebildet. Die mangansauren Salze werden von brennbaren Körpern mit gröſster Leichtigkeit zersetzt; diese reduciren die Mangansäure zum Oxyd oder Oxydul, und gleichen in dieser Hinsicht den salpetersauren oder oxydirt salzsauren Salzen. Mangansaures Kali allein giebt schon bei + 230 bis 235°, unter einer Art von Zerknistern, Sauerstoffgas. In Wasserstoffgas erhitzt wird es leicht zersetzt, und schon bei + 160° ist die Zersetzung vollkommen und giebt ein Gemenge von Kalihydrat und Manganoxydul. Wird es im Gas schnell erhitzt, so geschieht die Zersetzung unter Lichterscheinung. Phosphor verpufft damit bei + 70° gewaltsam, auch durch bloſses Zusammenreiben in einem Mörser. Schwefel, mit gleichen Theilen mangansaurem Kali gemengt, explodirt bei + 177° mit Flamme. Durch Reiben mit Schwefel entstehen partielle und kleinere Verpuffungen. Kohle, Arsenik und Antimon verbrennen nur bei dem Erhitzen. Auf dem nassen Wege werden diese Salze von allen organischen Stoffen, von Papier, wodurch man es zu filtriren versucht, von Extractivstoff im Wasser, von Pflanzensäuren und vom Staube in der Luft, zersetzt; so daſs eine Auflösung, in einem offenen Gefäſse an der Luft gelassen, nach einiger Zeit seine Farbe verliert und ein gelbes Präcipitat niederschlägt, welches Manganoxydoxydul zu sein scheint. Diese Veränderung geschieht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0289-3 DFG

nicht, wenn die Auflösung von organischen Stoffen frei ist und in reinen, mit gläsernen Pfropfen verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt wird. Die unedlen Metalle, sogar Quecksilber, zerlegen die Mangansäure, das Alkali wird frei und nimmt aus der Luft Kohlensäure auf. Wenn mangansaures Kali in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, so bekommt man, ohne Entwickelung von Sauerstoffgas, und ohne daſs sich etwas niederschlägt, eine dunkelolivengrüne Auflösung. Durch Verdünnung mit kleinen Portionen nach einander zugesetzten Wassers geht sie ins Hellgelbe, dann zum Feuerrothen, Schönrothen, Scharlachrothen und endlich, durch Zusatz von viel Wasser, zum Purpurrothen, der natürlichen Farbe des Salzes, über. In concentrirter Salpetersäure wird es mit rother Farbe aufgelöst. Concentrirte Phosphorsäure löst es mit grüner Farbe, die durch Verdünnung roth wird, nur langsam auf. Diese Auflösungen in Säuren sind von keiner Dauer, sie fangen bald an Sauerstoff zu entwickeln, wenn sie concentrirt sind, und man bekommt endlich ein Salz von Kali und Manganoxyd. Eine Auflösung des Salzes in Salpetersäure, die mit 3 Mal ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, braucht einen Monat, ehe alle Entwickelung von Sauerstoffgas beendigt ist.

Schwefelmangan. Bergman versuchte vergebens, Mangan mit Schwefel zusammenzuschmelzen. Mangan scheint also mit Zink und Eisen die gemeinschaftliche Eigenschaft zu haben, erst bei einer so hohen Temperatur mit Schwefel verbunden werden zu können, daſs dieser vorher verflüchtigt wird. In der Natur kommt es bisweilen als ein schwarzes, dichtes, hellglänzendes Fossil, Manganglanz genannt, vor, welches, gerieben, ein grünes Pulver giebt. Künstlich wird Schwefelmangan auf dem trockenen Wege erhalten, wenn Manganoxyd, mit Schwefel gemengt, erhitzt wird. Es entwickelt sich schweflichte Säure und es bleibt ein grünes Pulver zurück, welches unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren sich auflöst. Man hielt es lange für eine Verbindung von Manganoxydul und Schwefel. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelmangan, wenn essigsaures Manganoxydul mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0290-8 DFG

Schwefelwasserstoffgas, oder wenn ein Manganoxydulsalz mit Hydrothionalkali gefällt wird. Der Niederschlag ist schön feuerroth, ins Rothe spielend, nimmt an der Luft erst eine ziegelrothe und dann eine weifse Farbe an. Aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und in Destillationsgefäfsen erhitzt, giebt er Wasser und wird grün. Man hat es als hydrothionsaures Manganoxydul angesehen; aber nach dem, was wir nun über das Verhältnifs des Schwefelwasserstoffs und im Allgemeinen über die Wasserstoffsäuren zu Salzbasen wissen, ist es wahrscheinlicher, dafs es wasserhaltiges Schwefelmangan ist. Es ist übrigens ganz gleichgültig, ob man es als Schwefelmangan mit Wasser, oder als Hydrothionmangan betrachtet. Schwefelmangan enthält 36,12 pC. Schwefel und ist dem Oxydul proportional.

Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Auflösung von Schwefelkohlenstoff in kaustischem Kali vermischt, so bekommt man einen graugrünen Niederschlag, welcher, wenn man das Gemenge umrührt, so dafs der Niederschlag auf die Oberfläche der Flüssigkeit kommt, eine schöne Purpurfarbe annimmt. Diese verschwindet allmählig und es bleibt endlich nur das gewöhnliche blafs-ziegelrothe Schwefelmangan zurück.

Phosphormangan erhält man, nach den gewöhnlichen Methoden, sehr leicht. Es ist weifs, metallischglänzend, in der Luft unveränderlich, spröde, körnig im Bruch und leichtflüssig.

Im Schmelzen verbindet sich Mangan immer mit Kohlenstoff, und John hat es von einem so grofsen Kohlengehalt erhalten, dafs es eine graphitähnliche, grobblätterige, krystallinische, schwarzgraue Masse gebildet hat, die, mit den gewöhnlichen äufseren Charakteren des Graphits, nur Kohlenstoffmangan, ohne Spuren von Eisen, enthielt.

Mangan kann mit mehreren Metallen, z. B. Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Eisen und Silicium, zusammengeschmolzen werden. Von diesen verdient seine Verbindung mit dem Eisen die gröfste Aufmerksamkeit. Das Eisen verbindet sich leicht mit dem Mangan. Eine gröfsere Menge Mangan giebt dem Eisen eine weifsere Farbe, macht es

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0291-4 DFG

hart und spröde; davon hängt die gröſsere Anwendbarkeit des manganhaltigen Eisens zu Stahl ab. Ein Wenig Eisen im Manganmetall macht es magnetisch und vermindert seine Oxydationsfähigkeit in der Luft. Mit Quecksilber, Zink, Antimon und Blei hat man es nicht verbinden können. Die Möglichkeit seiner Verbindung mit den andern Metallen ist noch nicht untersucht.

Mangansalze.

Das Manganoxydul ist besonders die Basis dieser Salze. Das Oxyd hat zu den Säuren eine so geringe Verwandtschaft, daſs es wenig davon aufgelöst wird, und die Auflösung giebt bei einer erhöheten Temperatur, unter Bildung von Oxydulsalz, seinen Sauerstoff so leicht ab, daſs die Oxydsalze nur wenig bekannt sind. Uebrigens scheint das Manganoxyd die Eigenschaft zu haben, so wie die Oxyde des Eisens, mit dem Oxydul Doppelsalze zu geben, welche an der stärkeren amethystrothen Farbe, die man oft an den Mangansalzen bemerkt, leicht entdeckt werden.

Der allgemeine Charakter der Oxydulsalze ist, daſs wenigstens ein groſser Theil sich zu einer farbenlosen Flüssigkeit, die jedoch zuweilen schwach-amethystroth ist, in Wasser auflöst. Sie haben einen bitteren und zusammenziehenden Geschmack, werden von kaustischen Alkalien mit weiſser Farbe niedergeschlagen, und der Niederschlag wird an der Luft gelblich, braunroth und endlich schwarz. Mit kohlensauren Alkalien geben sie einen weiſsen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit in der Luft einen Stich ins Amethystrothe annimmt. Kaustisches Ammoniak schlägt aus neutralen Oxydulsalzen die Hälfte des Oxyduls nieder, und giebt mit der andern Hälfte ein Doppelsalz, worin das Ammoniak und das Oxydul gleiche Mengen Sauerstoff enthalten. War die Auflösung so sauer, daſs ein Doppelsalz mit dem zugesetzten Ammoniak gebildet werden konnte, so wird nichts niedergeschlagen, man mag einen noch so groſsen Ueberschuſs von Ammoniak zusetzen. Die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Flüssigkeit wird in der Luft allmählig zerlegt und setzt Oxydhydrat ab. Auflö-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0292-0 DFG

lösungen von Manganoxydulsalzen werden weder von Galläpfeltinctur, noch von chromsauren Alkalien niedergeschlagen. In den chromsauren Salzen wird jedoch nach einer Weile durch die Reduction der Chromsäure ein brauner Niederschlag gebildet. Weder die elektrische Säule, noch andere Metalle können Mangan metallisch daraus abscheiden. Von Hydrothionalkali werden sie mit einer ziegelrothen, und durch Blutlauge mit weiſser Farbe niedergeschlagen.

Schwefelsaures Manganoxydul. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nur wenig auf das Manganmetall, aber in verdünnter Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst. Die Auflösung hat Anfangs ein grünliches Ansehen, welches jedoch bald verschwindet, wonach die stark concentrirte Auflösung eine schwache Rosenfarbe annimmt. Man erhält dieses Salz auch, wenn das Oxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Unter schnellem Einkochen wird das Salz als ein weiſses Salzpulver niedergeschlagen, aber unter freiwilligem Abdampfen kann man es zum Anschieſsen in regelmäſsige Krystalle, die eine schwache Amethystfarbe haben, bringen. An der Luft werden sie nicht oxydirt, aber sie fatisciren etwas, verlieren in der Wärme leicht ihr Krystallwasser und können gelinde geglüht werden, ohne etwas von ihrer Säure zu verlieren. In einer stärkeren Hitze wird es zersetzt, aber langsam und unvollkommen. Das eigenth. Gewicht des Salzes ist 1,834. Es läſst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers auflösen, aber in Alkohol ist es unauflöslich. Es enthält, nach Mitscherlich, 32 pC. Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 4 Mal so groſs als in der Basis ist. Saures schwefelsaures Manganoxydul wird erhalten, wenn man das Salz mit Säure übersättigt. Es krystallisirt nicht oder wenigstens sehr langsam. Von der Eigenschaft der Schwefelsäure, mit dem Manganoxydul ein saures Salz zu bilden, hängt die von John bemerkte Zersetzung ab, wenn man Chlor durch eine Auflösung des neutralen Salzes strömen läſst. Ein Theil des Oxyduls wird dadurch in Oxyd verändert und niedergeschlagen, wobei sich in der Auflö-

sung ein saures Salz bildet, welches außerdem neugebildetes salzsaures Manganoxydul enthält. Bei gelindem Abdampfen bekommt man zuerst salzsaures Manganoxydul in Krystallen, und es bleibt dann das saure schwefelsaure Salz, welches nicht krystallisirt, zurück. Schweflichtsaures Manganoxydul erhält man, wenn man durch ein Gemenge von kohlensaurem Oxydul und Wasser schweflichtsaures Gas leitet, bis die Kohlensäure verjagt ist. Das neugebildete Salz ist ein weißes, körniges, geschmackloses, in Wasser und Alkohol unauflösliches Pulver, welches in der Luft nicht verändert wird. In einem Ueberschuß von schweflichter Säure ist es auflöslich, wird im Glühen zersetzt und giebt braunes Oxyd. Behandelt man das Superoxyd mit schweflichter Säure, so erhält man ein Salz, welches, wenn das Superoxyd kein Oxyd enthält, von Barytwasser nicht niedergeschlagen wird, und welches unterschwefelsaures Manganoxydul ist. Das Mangan-Superoxyd oxydirt dabei doppelt so viel schweflichte Säure, als nöthig war, um mit dem davon gebildeten Oxydul ein neutrales Salz zu geben, und es entsteht ein neutrales unterschwefelsaures Manganoxydul. Da das native Superoxyd immer einen Antheil an Oxydhydrat enthält, und dieses Schwefelsäure bildet, so erhält man immer einen Theil schwefelsaures Manganoxydul mit dem unterschwefelsaurem Salze vermischt. In Wasser ist es auflöslich, und man hat sein Verhalten, wenn die Auflösung abgedampft wird, noch nicht untersucht. Das unterschweflichtsaure Manganoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von unterschweflichtsaurer Kalkerde mit schwefelsaurem Manganoxydul niedergeschlagen wird. In Wasser ist es auflöslich, aber übrigens nicht untersucht. Salpetersaures Manganoxydul erhält man sowohl wenn das Oxydul, als wenn das Metall in Salpetersäure aufgelöst wird. Das Metall löst sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in verdünnter Salpetersäure auf. Das Superoxyd und das schwarze Oxyd, die sonst in Salpetersäure unauflöslich sind, werden durch Zusatz von Zucker, oder wenn die Säure concentrirt und rauchend war, und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0294-1 DFG

dem Sonnenlicht ausgesetzt, aufgelöst. Das Salz ist farbenlos, krystallisirt äußerst schwer in nadelförmigen Prismen, wird an der Luft feucht, in Alkohol aufgelöst und im Glühen zersetzt, wobei es schwarzes Oxyd zurückläfst. Salzsaures Manganoxydul giebt eine röthliche Auflösung, die in länglichen, dicken, vierseitigen, rosenrothen Tafeln krystallisirt, die aus der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anziehen, aber bei einer Wärme von 25 Graden zu einem Mehl verwittern. Nach Proust schmilzt das wasserfreie Salz beim Rothglühen, ohne zersetzt zu werden, und bildet nachher eine schmutzig-rosenrothe, blätterige Salzmasse. Erhitzt man es in der Luft, so wird es zerlegt und läfst eine schwarze, glänzende, krystallinische Masse zurück, die jedoch Salzsäure enthält. Eine Auflösung dieses Salzes dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt sich, nach Bucholz's Angabe, wobei sich ein Theil Oxyd niederschlägt und ein Doppelsalz, dessen Basis aus Oxyd und Oxydul besteht, zurückbleibt. Salzsaures Manganoxydul wird in Alkohol aufgelöst; die Auflösung brennt mit einer rothen, funkelnden Flamme, und schiefst in dünne, durchsichtige Tafeln oder in kleine platte Nadeln leicht an. Das eigenthümliche Gewicht des Salzes ist, nach John, 1,56. Jodsaures Manganoxydul giebt eine farbenlose Auflösung. Es ist nicht näher untersucht. Kohlensaures Manganoxydul ist ein weifses unauflösliches Pulver, welches, wie die kohlensauren, alkalischen Erden, sich in kohlensäurehaltigem Wasser auflöst und in dieser Form in unseren Mineralwassern nicht selten angetroffen wird. Durch Kochen wird es zersetzt, wenn das Oxydul dabei Gelegenheit findet sich zu oxydiren. Es kommt im Mineralreich, aber niemals rein, sondern mehr oder weniger mit kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Eisenoxydul, dessen Krystallform es hat, gemischt vor. Das natürliche Salz enthält kein Wasser. Seine Anwesenheit in den Spatheisensteinen ist die Ursache zu ihrer Neigung, ein stahlartiges Eisen zu geben. Flufssaures Manganoxydul ist ein unauflösliches, weifses Pulver, welches in überschüssiger

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0295-7 DFG

Säure aufgelöst wird; boraxsaures und phosphorsaures Manganoxydul ebenfalls. Selensaures Manganoxydul ist ein unauflösliches, weifses Pulver, welches während des Trocknens ein Krystallmehl, dem des kohlensauren Kalks ähnlich, giebt. Es schmilzt leicht, ohne zersetzt zu werden, wenn es von der Luft nicht getroffen wird, da sonst das Oxydul sich mit mehr Sauerstoff verbindet und die Säure verfliegt. Dieses Salz hat die Eigenschaft, dafs das Glas, worin es geschmolzen wird, sich mit einer Menge Blasen anfüllt, von welchen einige nach aufsen, einige nach innen zerplatzen, und dieses bei einer Temperatur, wobei das übrige Glas noch nicht flüssig ist, und ohne dafs es vom Mangansalze gefärbt wird. Das Biseleniat läfst sich in Wasser leicht auflösen, und trocknet durch Abdampfen zu einer Salzmasse ein. Arseniksaures Manganoxydul ist weifs und unauflöslich. In überschüssiger Säure wird es aufgelöst; aber wenn man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Mangan in kleinen Mengen versetzt, bis es neutral geworden ist, so schlägt sich, nach Scheele, das arseniksaure Oxydulsalz als kleine, körnige Krystalle nieder, die im Glühen nicht verändert werden. Chromsaures Manganoxydul ist leichtauflöslich. Die Auflösung hat eine dunkele, kastanienbraune Farbe, und einen scharfen, nachher metallischen Geschmack. Es läfst sich nicht krystallisiren. Unter fortgesetztem Abdampfen wird es allmählig zersetzt, setzt Oxyd ab, und es bleibt ein saures Salz zurück. Wolframsaures Manganoxydul ist ein unauflösliches, weifses Pulver. Antimonsaures Manganoxydul ist in Wasser schwerauflöslich. Wenn es durch doppelte Zersetzung bereitet wird, löst sich der zuerst gebildete Niederschlag auf. Es ist schneeweifs und in der Luft unveränderlich. Im Glühen wird es grau, aber in höherer Hitze weifs, ohne zu verglimmen. Es ist jedoch dabei in Säuren, die jetzt das Oxydul nicht daraus ziehen, unauflöslich geworden. Tellursaures Manganoxydul ist weifs und unauflöslich. Von Kieselerde und Manganoxydul kennt man zwei Verbindungen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0296-3 DFG

Das Silicat ist schwarz und wird von den Mineralogen schwarzer Mangankiesel genannt; man hat es bei Klapperud in Dalekarlien gefunden. Es enthält Wasser, dessen Sauerstoffmenge sowohl derjenigen der Basis als der der Kieselerde entspricht. Von Säuren wird es leicht aufgelöst. Das Bisilicat kommt selten krystallisirt, sondern gewöhnlich derb vor. Es hat eine schöne Rosenfarbe, und das krystallisirte hat die Durchgänge des Pyroxens. Es wird auf dem nassen Wege nicht zersetzt und hat von den Mineralogen den Namen rother Mangankiesel bekommen. Essigsaures Manganoxydul schiefst in Tafeln von amethystrother Farbe an, ist in der Luft unveränderlich, löst sich in $3\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers auf und ist auch in Alkohol auflöslich. Kleesaures und Weinsteinsaures Manganoxydul sind beide weifse, in Wasser schwerauflösliche Pulver. Benzoësaures Manganoxydul krystallisirt in dünnen, farbenlosen Prismen, oder in Blättern, wird an der Luft nicht verändert, löst sich sowohl in Alkohol als in Wasser auf, wozu 20 Th. kaltes und bedeutend weniger kochendes Wasser nöthig sind. Es giebt bei dem Destilliren ein Oel, welches an Farbe, Consistenz und Geruch dem Zimmetöl sehr ähnelt. War die Benzoësäure unrein, so bekommt man zuerst ein Wenig Blausäure. Bernsteinsaures Manganoxydul bildet regelmäfsige Krystalle, die farbenlos sind, aber in Haufen einen Stich ins Rothe zeigen. Sie werden bei + 13° in 10 Th. Wasser aufgelöst, aber lösen sich nicht in Alkohol auf. Blausaures Manganoxydul oder Cyanmangan ist weifs, unauflöslich, wird aber sowohl in Säuren als in überschüssig zugesetzter Blutlauge aufgelöst.

Die Oxydsalze sind wenig bekannt. Sie zeichnen sich durch ihre Farbe, die röthlichblau und bisweilen gelb ist, aus. Schwefelsaures Manganoxyd bekommt man, wenn schwarzes Manganoxyd zum feinsten Pulver gerieben, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und in der Kälte digerirt wird. Man bekommt eine violblaue Flüssigkeit, die bei der Verdünnung mit Wasser carmoisinroth, und dann, wenn mehr Wasser zukommt, blut-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0297-9 DFG

roth wird. Bei gelindem Abdampfen wird sie nicht verändert, aber im Kochen verliert sich der gröſste Theil vom Sauerstoff des Oxyds, und die Auflösung wird farbenlos. Alkohol reducirt bei gelinder Wärme das Salz zum Oxydulsalze. Das Oxydsalz kann nicht neutralisirt werden, und man kann es nicht zum Krystallisiren bringen. Kaustische Alkalien schlagen es mit dunkelbrauner Farbe nieder. Digerirt man das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure, so bekommt man auch das Oxydsalz, aber die Säure löst dann eine geringere Quantität Oxyd auf. Kocht man das Superoxyd mit Schwefelsäure, so löst es sich unter starkem Entwickeln von Sauerstoffgas auf und man bekommt eine blaſsrothe Auflösung, die Oxyd und Oxydul enthält. Salpetersaures Manganoxyd scheint nicht zu existiren. Salzsaures Manganoxyd bekommt man, wenn Manganoxyd in Kälte von Salzsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist nach der verschiedenen Concentration schwarz oder braungelb, und riecht nach Chlor. Bei einer unbedeutend erhöheten Temperatur wird es zersetzt, Chlor entweicht, und es bleibt endlich nur salzsaures Oxydul zurück. John leitete Chlor durch eine Auflösung von 300 Gran salzsaurem Manganoxydul in 12 Unzen zu + 5° abgekühlten Wassers. Die Flüssigkeit erstarrte allmählig zu einer gelben, krystallinischen Masse, die einige Grade über + 5° schmolz und gröſstentheils flüssig wurde. Die rückständigen Krystalle, der Luft ausgesetzt, zerflossen schnell. Diese Auflösung verhält sich zu den Fällungsmitteln gerade wie das blaurothe, schwefelsaure Salz. Bei dem Abdampfen wird es zerlegt, liefert Chlor und salzsaures Manganoxydul. Wird feingeriebenes Manganoxyd mit Weinsteinsäure oder Citronensäure behandelt, so bekommt man eine dunkelbraune, etwas gelbliche Auflösung, die jedoch bald zersetzt wird. Durch warme Digestion wird der gröſsere Theil der Säure in Kohlensäure und in Essig verwandelt, und es bildet sich ein Oxydulsalz. Aus Auflösungen, die Oxyd enthalten, schlägt kleesaures Kali ein rosenfarbiges, kohlen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0298-4 DFG

saure Alkalien ein rothbraunes, und Cyan-Eisen-Kalium ein gelbbraunes Pulver nieder.

Doppelsalze.

Das Manganoxyd giebt mit verschiedenen andern Basen Doppelsalze. Wir kennen von diesen nur wenige. Man hat zwischen Oxyd und Oxydul keinen Unterschied gemacht; ich setze sie also hier zusammen. Beinahe alle Manganoxydulsalze verbinden sich mit dem Ammoniaksalze von derselben Säure zu Doppelsalzen. Schwefelsaures Manganoxyd giebt, nach Mitscherlichs Versuchen, sowohl mit schwefelsaurem Kali als mit schwefelsaurem Ammoniak, Doppelsalze, die in dunkel-rosenrothen Octaëdern, wie Alaun, mit welchem sie der Zusammensetzung nach völlig analog sind, krystallisiren. Man kann diese Doppelsalze nicht erhalten, wenn die Auflösung nicht einen grofsen Ueberschufs an Säure hat, und sie werden zerlegt, wenn man sie in Wasser auflöst, wobei sich Manganoxyd abscheidet. Schwefelsaures Manganoxydul giebt mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak eigene Doppelsalze, die in Krystallform, Wassergehalt und Zusammensetzung mit den beim Eisen, dem Zink, dem Nickel u. m. a. erwähnten, übereinstimmen. Boraxsäure, Talkerde und Manganoxydul. Boraxsaures Manganoxydul ist für sich ein schwerauflösliches Salz, aber in Verbindung mit boraxsaurer Talkerde giebt es ein leichtauflösliches Salz; man kann also mit Boraxsäure das Manganoxydul von der Talkerde nicht abscheiden. Es kommt ein basisches Doppelsalz von phosphorsaurem Eisenoxydul mit phosphorsaurem Manganoxydul, von den Mineralogen Phosphormangan genannt, im Mineralreich vor. Die Säure ist darin mit doppelt so viel Basis als im neutralen Salze verbunden, und beide Oxydule enthalten eine gleiche Quantität Sauerstoff. Es ist ein dunkelbraunes, nicht krystallinisches, im Bruch harzähnliches Fossil. Wolframsaures Eisenoxydul und wolframsaures Manganoxydul bilden ein na-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0299-3 DFG

türliches Doppelsalz, welches die Mineralogen Wolfram nennen. Es kommt in schwarzen, metallischglänzenden Krystallen vor. Das Eisenoxydul enthält 3 Mal so viel Sauerstoff als das Manganoxydul. Tantalsaures Manganoxydul mit tantalsaurem Eisenoxydul, Tantalit genannt, bildet ein sehr seltenes Fossil. Das Bisilicat von Eisenoxydul und das Bisilicat von Manganoxydul, worin die Basen eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten, ist ein seltenes Fossil, welches man, weil es im Erhitzen nach Salzsäure riecht, Pyrosmalit nennt. Es enthält zugleich 14 pC. basisches salzsaures Eisenoxyd. Das Cyanmangan giebt mit dem Kalium und vermuthlich auch mit anderen Metallen Doppelcyanuren, die aber sich leicht zersetzen. Das Cyan-Mangan-Kalium bekommt man, nach L. Gmelin, wenn ein Manganoxydulsalz mit Cyan-Kalium gefällt, und das so entstandene Cyan-Mangan in Cyan-Kalium aufgelöst wird. Die Auflösung ist röthlich und giebt nach dem Abdampfen rothbraune nadelförmige Krystalle. Dieses Salz ist aber wenig beständig; es wird sowohl trocken als aufgelöst zersetzt, wird schwarz und setzt Manganoxydhydrat ab.

Im oxydirten Zustande wird das Mangan zu verschiedenen schon erwähnten chemischen Bedürfnissen, zur Amethystfarbe der Glasflüsse und zum Malen auf Fayance und Porzellan angewandt. Man bedient sich desselben bei den Glashütten, um durch einen angemessenen Zusatz bei der Glasbereitung die gelbgrüne Farbe, welche das Glas von eisenhaltigen Materialien annimmt, wegzunehmen. Diese Wirkung des Manganoxyds war schon in älteren Zeiten bekannt. Plinius d. Ä. sagt, dafs man mit *Lapis magnes* vom Glase Eisen und Farbentrübungen wegnehme, und von dieser Namenverwechselung mit dem Magnetstein hat das Mangan vermuthlich seinen Namen erhalten.

17. Cer. *(Cerium.)*

Dieses Metall kommt in einem Fossil von der Grube Bastnäs in Westmanland in Schweden vor. Das Fossil ist sehr

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0300-0 DFG

schwer und bekam deswegen von älteren Mineralogen den Namen Bastnäs Schwerstein. Es ist später, nach dem darin enthaltenen Metall, Cerit genannt worden. Das Metall wurde im Jahr 1803 von Hisinger und von mir, und zu derselben Zeit von Klaproth entdeckt, welcher den unbekannten Mineralkörper als eine Erde beschrieb, die er Ochroiterde nannte. Hisinger und ich gaben ihm den Namen Cerium; da wir diesen Namen von Ceres herleiteten, haben mehrere deutsche Verfasser später geglaubt, daſs er nach der Declination von Ceres zu Cererium müſste gebildet werden; aber da die Derivation von keiner Bedeutung und der darnach geänderte Name unangenehmer ist und für die Aussprache schwerer fällt, habe ich geglaubt das Wort Cerium behalten zu müssen. Dieses Metall ist seitdem von Ekeberg, Thomson und Wollaston in Mineralien von Grönland gefunden worden. Ich habe gefunden, daſs es ein beständiger Bestandtheil des Gadolinits ist, und daſs es in der Gegend von Fahlun in Verbindung mit Fluſssäure vorkommt und einen Bestandtheil mehrerer dort gefundener Mineralien ausmacht.

Das Cermetall ist strengflüssig und schwer zu reduciren. Es giebt seinen Sauerstoff nicht leicht ab. Vauquelin reducirte weinsteinsaures Ceroxydul in einer Retorte von Porzellan mit Kienruſs und Oel. Er bekam das Metall in kleinen Kugeln, von welchen sich ein Theil sublimirt hatte. Es war grau, spröde, härter als Guſseisen, und in anderen Säuren als Königswasser unauflöslich. Nach Vauquelins Versuchen zu schlieſsen, läſst sich das Metall bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigen. Wird das Ceroxyd mit Kalium zusammen erhitzt, so reducirt es sich sehr leicht, und man bekommt ein metallisches, graues Pulver. Es läſst sich aus seinen Auflösungen in Säuren weder von der elektrischen Säule, noch von Kalium reduciren. Aber durch Childrens groſse Batterie von 22 Paaren 2 Ellen langen Platten wurde es reducirt, verflog und verbrannte dabei mit lebhaftem Feuer.

Das Cermetall hat zwei bekannte Oxydationsstufen:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0301-5 DFG

Oxydul und Oxyd. *a)* Das Oxydul bekommt man, wenn Cerit (welcher, nach Hisingers Versuchen, aus 68,6 Th. Ceroxydul, 18 Th. Kieselerde, 1 $\frac{1}{4}$ Th. Kalkerde, 2 Th. Eisenoxyd und 9 $\frac{1}{2}$ Th. Wasser besteht) mit einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure übergossen und gekocht wird. Die erhaltene Auflösung wird zur Trocknifs abgedampft und gelinde erhitzt, worauf es aufs Neue in Wasser aufgelöst und mit benzoësaurem Ammoniak niedergeschlagen wird. Das Abgeschiedene ist benzoësaures Eisenoxyd. Die rückständige Auflösung wird mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen und der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Oxydul und Oxyd ist, wird in Salzsäure aufgelöst, abgedampft und in einer Retorte geglüht, so lange er nach Salzsäure-Superoxydul oder Chlor riecht. Das rückständige Salz wird in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen. Man bekommt dabei kohlensaures Ceroxydul, welches gewaschen, getrocknet, in einer beschlagenen gläsernen Retorte streng geglüht wird und ein weifses, etwas ins Gelbe fallendes Oxydul liefert. Wird die Auflösung von salzsaurem Ceroxydul mit kaustischem Alkali gefällt, so verbindet sich der Niederschlag mit noch mehr Sauerstoff und wird gelb. Noch schneller geschieht diese Farbenveränderung, wenn das noch nasse Oxydul mit einer Auflösung eines oxydirt salzichtsauren, d. h. chlorichtsauren Salzes geschüttelt wird. 100 Th. Ceroxydul bestehen, nach Hisingers Analyse des salzsauren Oxyduls, aus 14,82 Th. Sauerstoff und 85,08 Th. Cerium, oder 100 Th. Metall nehmen 17,41 Th. Sauerstoff auf. *b)* Das Oxyd erhält man, wenn salpetersaures Ceroxydul im Glühen zersetzt wird. Man erhält es auch, wenn das Oxydul in freier Luft lange geglüht wird. Das aus der Auflösung niedergeschlagene und wahrscheinlich wasserhaltige Ceroxyd ist dunkel-gelbbraun und besteht aus zusammenhängenden Körnern wie getrocknete Thonerde; das Geglühete im Gegentheil ist ziegelroth und pulverförmig. Das geglühete Oxyd wird in Säuren langsamer aufgelöst, als das nicht geglühete. Mit Salzsäure entwickelt es beim Erwärmen Salz-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0302-1 DFG

säure-Superoxydul (Chlor). In der äufseren Flamme mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen, wird das Oxyd zum klaren Glase aufgelöst, welches, noch heifs, gelblichgrün ist, aber, wenn es kalt wird, die Farbe verliert. In der inneren Flamme wird das Glas farbenlos. Werden klare Glaskugeln von Ceroxyd mit Borax und mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen, so werden sie nachher undurchsichtig. Nimmt man mehr Oxyd als der Flufs aufnehmen kann, so mischt es sich mit dem Glase zur gelblichen Emaille. Das Oxyd wird weder auf dem nassen noch auf dem trockenen Wege von kaustischen Alkalien aufgelöst, aber kohlensaure Alkalien lösen es etwas mit gelber Farbe auf. Das Ceroxyd besteht aus 79,9 Th. Metall und 20,7 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 26,115 Th. Sauerstoff, d. h. $1\frac{1}{2}$ Mal so viel als im Oxydul auf.

Die Verbindungen des Cermetalls mit Schwefel und Phosphor sind unbekannt. Das Ceroxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, wird nur theilweise zu Schwefelmetall reducirt. Es entwickelt sich nur eine sehr geringe Menge schweflichter Säure, und man bekommt ein Gemenge von oxydirtem und Schwefelcerium mit schwefelsaurem Ceroxydul, welches ein Pulver von grüner Farbe bildet. Die Cersalze werden unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffalkalien niedergeschlagen und der Niederschlag besteht in Ceroxydul. Phosphor, den man in eine neutrale und concentrirte Auflösung von salzsaurem Ceroxydul eingelegt hat, umkleidet sich mit einem Häutchen, welches durch Schmelzen in warmen Wasser leicht abgeschieden werden kann. In der Luft wird es zersetzt, giebt phosphorichte Säure und läfst phosphorsaures Ceroxydul zurück. Ceroxyd, in einer Porzellanretorte mit Oel destillirt, giebt, nach Laugier, ein schwarzes Pulver, welches Kohlenstoffcerium ist. Wird es noch warm herausgenommen, so entzündet es sich und verglimmt zu Ceroxyd. Die Verbindungen des Cermetalls mit anderen Metallen sind wenig bekannt. Gahn reducirte das Oxyd mit Kohle und mit Eisenoxydul, und bei einem anderen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0303-7 DFG

Versuche mit Bleioxyd gemischt. Das erstere Gemenge gab eine graue, poröse Masse, die sich vor der Feile metallisch zeigte, vom Magnet gezogen wurde und welche sehr spröde war. Das Gemenge von Bleioxyd, Ceroxyd und Kohle gab eine schwarze, wenig zusammenhängende Masse, die, mit einem polirten Blutstein auf Papier gerieben, metallischen Glanz annahm. Nur in einem zusammengefalteten Papier aufbewahrt, hat es sich, nach Verlauf von 17 Jahren, unverändert erhalten.

Cersalze.

Oxydulsalze. Die allgemeinen Charaktere dieser Salze ist Farbenlosigkeit, oder bei einigen ein Stich ins Amethystrothe, den Mangansalzen gleich, und ein zuckersüfser Geschmack, der nachher zusammenziehend ist. Sie haben mit den Salzen der Yttererde eine so ausgezeichnete Aehnlichkeit, dafs sie, aufser ihrer Eigenschaft mit schwefelsaurem Kali ein schwerauflösliches Salz zu geben, nicht davon unterschieden werden würden. Von Blutlauge werden sie mit weifser Farbe niedergeschlagen, und verändern sich nicht von Schwefelwasserstoff; aber von hydrothionsauren Salzen werden sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Im Allgemeinen ist es sehr schwer, die Oxydulsalze von Oxyd vollkommen frei zu erhalten.

Schwefelsaures Ceroxydul mit Ueberschufs von Säure schiefst bei dem Abdampfen in schwach-amethystrothe Krystalle an. Im Glühen wird es zum Theil zersetzt und in basisches schwefelsaures Ceroxyd verwandelt. Die Schwefelsäure hängt sehr stark den Ceroxyden an, aber sie kann jedoch vom Oxydul leichter als vom Oxyd abgeschieden werden, welches am besten geschieht, wenn das neutrale Salz mit überschüssigem kohlensauren Natron zersetzt wird. Wird eine Auflösung vom Oxydulsalze mit salpetersaurem Kali oder irgend einem anderen Kalisalze vermischt, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von Schwefelsäure, Kali und Ceroxydul ist. Weder Natron- noch Ammoniaksalze bewirken einen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0304-2 DFG

solchen Niederschlag. Durch dieses schwerauflösliche Salz kann man das Ceroxydul von anderen ihm ähnlichen Mineralkörpern unterscheiden. Salpetersaures Ceroxydul ist farbenlos. Es schiefst nach dem Abdampfen zur Honig-Consistenz in weifse, tafelförmige Krystalle an und wird in Alkohol aufgelöst. In Feuer wird es zerstört und hinterläfst Oxyd. Salzsaures Ceroxydul ist farbenlos. Eine Auflösung desselben nimmt in der Luft leicht eine gelbe Farbe an und enthält dann Oxyd. Es wird wieder farbenlos, wenn man ein Stück Zink hineinlegt, welches das Oxyd reducirt und einen Theil Oxydul niederschlägt. Das Salz krystallisirt schwer und erst bei der Honigs-Consistenz der Auflösung. In der Luft wird es schnell feucht. Es wird in Alkohol aufgelöst und die Auflösung brennt mit einer grünen, funkelnden Flamme. Nach dem Wegbrennen des Alkohols bleibt ein oxydfreies Salz zurück. In einer Retorte erhitzt, giebt dieses Salz erst Krystallwasser, dann einen Theil Salzsäure mit Chlor gemischt, wenn es Oxyd enthielt, und es bleibt endlich ein weifses, basisches Salz zurück, welches, angefeuchtet, binnen Kurzem in der Luft gelb wird. Phosphorsaures Ceroxydul ist ein unauflöslicher, weifser Niederschlag, und wird von Salzsäure und Salpetersäure, aber nicht von überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Kohlensaures Ceroxydul ist unauflöslich, weifs, pulverförmig und leicht. Es entsteht bei seinem Niederschlagen mit kohlensauren Alkalien Anfangs keine Gasentwickelung, aber nach einer Weile fängt der Niederschlag an mit einem langsamen Aufbrausen kohlensaures Gas auszustofsen. Selensaures Ceroxydul ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Das Biseleniat ist auflöslich. Arseniksaures Ceroxydul ist unauflöslich. In einem Ueberschufs von Arseniksäure wird es aufgelöst und das saure Salz trocknet zur durchsichtigen, gallertähnlichen Masse ein. Molybdänsaures Ceroxydul ist weifs und in Wasser unauflöslich, aber wird von Säuren aufgelöst. Chromsaures Ceroxydul ist ein gelbliches unauflösliches Pulver. Das Bichromat läfst sich leicht auflösen und schiefst in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0305-8 DFG

kleine, rothe, durchsichtige Krystalle langsam an. Mit der Kieselerde verbunden, kommt das Ceroxydul im Mineralreich vor. Der sogenannte Cerit ist das Silicat von Ceroxydul. Kleesaures Ceroxydul ist weifs und auch in einem Ueberschufs von Kleesäure unauflöslich. Wird Kleesäure mit einer Auflösung von salzsaurem Ceroxydul gemischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher aufgelöst wird, wenn man kaustisches Ammoniak zusetzt. Dampft man die Auflösung ab, so wird ein Theil neutrales Salz niedergeschlagen, aber der gröfsere Theil schiefst in gelbe regelmäfsige Krystalle an, deren Zusammensetzung nicht näher untersucht worden ist. Weinsteinsäure bildet in salzsaurem Ceroxydul keinen Niederschlag, aber seine Neutralsalze schlagen das neutrale weinsteinsaure Oxydul mit weifser Farbe nieder. In Wasser ist es zum Theil auflöslich, aber durch Zusatz überschüssiger Weinsteinsäure wird es nicht auflöslicher. Das weinsteinsaure Salz ist in kaustischen Alkalien, vorzüglich im Ammoniak, auflöslich, und die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine gummiähnliche Masse. Citronensäure schlägt die Salze des Ceroxyduls nicht nieder, aber citronensaure Salze scheiden ein unauflösliches, pulverförmiges, citronensaures Ceroxydul daraus ab, welches von überschüssiger Citronensäure aufgelöst wird, und welches nach dem Abdampfen eine gummiähnliche Masse giebt, woraus Alkohol die überschüssige Säure auflöst und das neutrale Salz zurückläfst. Essigsaures Ceroxydul schiefst in kleine, von feinen Nadeln zusammengesetzte Gruppen an. Es wird in der Luft nicht verändert, ist in einer sehr geringen Quantität in Alkohol auflöslich, schmilzt im Feuer und wird zerstört. Benzoësaures Ceroxydul ist in Wasser auflöslich. Die Auflösung schiefst bei dem Abdampfen in kleine Krystallkörner an. War die Benzoësäure mit Extractivstoff verunreinigt, so bekommt man zugleich eine unauflösliche, braune Verbindung dieses Stoffes mit dem benzoësauren Salze. Galläpfelsäure schlägt aus einer neutralen Auflösung von salzsaurem Ceroxydul nichts nieder, aber wenn man die Mischung mit ein Wenig Alkali

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0306-4 DFG

versetzt, so wird eine chocoladebraune Masse niedergeschlagen, die allmählig dunkeler wird und die von einem Ueberschuſs an Alkali mit dunkelbrauner, gegen das Tageslicht ins Grüne spielender Farbe aufgelöst wird. Bernsteinsaures Ceroxydul ist in Wasser schwerauflöslich. Das sich zuerst niederschlagende wird durch Umschütteln wiederaufgelöst; aber nachher bekommt man einen beständigen, weiſsen Niederschlag. Während des Abdampfens der klaren Auflösung setzt sich das Aufgelöste in Pulverform ab. Freie Bernsteinsäure befördert nicht die Auflöslichkeit dieses Salzes, aber andere stärkere Säuren lösen es leicht auf. Bernsteinsaures Ammoniak zersetzt nicht essigsaures Ceroxydul. Blausaure Salze schlagen aus den Oxydulsalzen eine weiſse, käseähnliche Masse nieder, die sich in einem Ueberschuſs von Säure leicht auflöst.

Oxydsalze. Man bekommt diese, wenn das geglühete Oxyd in Säuren aufgelöst wird. Sie zeichnen sich durch eine gelbe oder bisweilen orange Farbe, säuerlichsüſsen und stark zusammenziehenden Geschmack aus, stoſsen im Kochen mit Salzsäure Salzsäure-Superoxydul oder Chlor aus, wobei sie zu Oxydulsalzen reducirt werden. Von Hydrothionalkali werden sie mit weiſser Farbe niedergeschlagen. Schwefelsaures Ceroxyd kann neutral oder basisch sein. Das neutrale Salz bekommt man, wenn das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung langsam zur Krystallisation abgedampft wird. Die Auflösung sowohl als die Krystalle sind citronengelb. In der Luft gelassen, fatisciren sie langsam und verlieren allmählig ihre Farbe. Wenn schwefelsaures Ceroxydul in freier Luft geglüht wird, giebt es ein dunkeles, ziegelrothes Pulver, welches ein basisches Oxydsalz ist und durch ferneres Glühen nicht zersetzt wird. Digerirt man dieses braune Salz mit kaustischem Ammoniak, so verliert es noch einen Theil Säure und giebt ein hellfleischrothes Pulver, welches noch Schwefelsäure enthält, die von mehr Alkali nicht weggenommen werden kann. Es scheint also, wie die Oxyde einiger anderen Metalle, basische Salze

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0307-9 DFG

von zwei verschiedenen Graden geben zu können. Das basische Salz wird in Salzsäure mit goldgelber Farbe aufgelöst, aber es wird von Alkali unverändert niedergeschlagen. Salpetersaures Ceroxyd giebt nach dem Abdampfen eine rothgelbe, honigähnliche Masse, die deutliche Zeichen von Krystallisation zeigt, und die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Salzsaures Ceroxyd bekommt man, wenn das Oxyd in der Kälte von Salzsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist rothgelb und giebt, wenn ein Ueberschuſs an Salzsäure da ist, bei der geringsten Erwärmung Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, worauf eine goldgelbe Auflösung zurückbleibt, die ein Doppelsalz von Salzsäure mit Oxyd und Oxydul zu sein scheint. Fluſssaures Ceroxyd ist unauflöslich. Es kommt in der Gegend von Fahlun und bei Bastnäs vor. Am ersten Orte bildet es *a)* ein neutrales, in ziegelrothen, undurchsichtigen, 6seitigen Prismen mit gerader Endfläche krystallisirtes Salz, *b)* ein basisches Salz in dunkelgelben Massen, *c)* ein Doppelsalz mit Yttererde, entweder allein, oder mit fluſsspathsaurem Kalk vermischt (Yttrocerit). In allen diesen ist zugleich ein Antheil von fluſssaures Oxydul enthalten. Bei Bastnäs bildet es ein dunkelgelbes, basisches Salz mit Krystallwasser. Alle diese Verbindungen sind sehr selten. Kohlensaures Ceroxyd ist schwerer und hat eine weniger reine weiſse Farbe, als das Oxydulsalz. Nach Hisingers Versuchen, enthält es kein Krystallwasser. Selensaures Ceroxyd ist ein gelbes Pulver, dessen Säure bei dem Glühen entweicht. Das Biseleniat trocknet zum gelben Firniſs ein, der, wenn man ihn erhitzt, Wasser verliert und undurchsichtig, weiſs und krystallinisch wird. Was die übrigen Oxydsalze betrifft, so sind sie wenig bekannt und im Allgemeinen nicht mit gehöriger Auflöslichkeit von den Oxydulsalzen, welchen sie vermuthlich an Auflöslichkeit sehr ähnlich sind, unterschieden. Einige davon zeichnen sich durch eine citronengelbe Farbe aus.

Dop-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0308-5 DFG

Doppelsalze.

Von diesen sind besonders zwei merkwürdig, die man vom schwefelsauren Kali mit schwefelsaurem sowohl Ceroxyd als Ceroxydul erhält. Man bedient sich dieser Salze zum Niederschlagen des Ceroxyds aus gemischten Auflösungen, besonders wenn es in Verbindung von Yttererde vorkommt, von welcher es auf keine andere Art abgeschieden werden kann. Zu einer Auflösung, welche Cerium enthält, sie mag übrigens einen Ueberschuſs von Säure besitzen oder nicht, setzt man schwefelsaures Kali in Stücken, die darin liegen bleiben, bis die Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali völlig gesättigt ist. Es gelingt am sichersten, aus leicht einzusehenden Gründen, wenn man ein gröſseres Stück hat, welches über die Oberfläche der Flüssigkeit hervorragt. Je nachdem die Flüssigkeit sich zu sättigen anfängt, sieht man einen Niederschlag sich bilden, der vom Oxydul weiſs, und vom Oxyd blaſsgelb ist, und den ganzen Cergehalt in Form eines Doppelsalzes mit Schwefelsäure und Kali allmählig niederschlägt. Dieses Salz ist in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich und kann damit von der anhängenden Flüssigkeit durch Waschen getrennt werden. Es wird darauf in reinem kochenden Wasser aufgelöst, worin es jedoch etwas schwerauflöslich ist, und die Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft. Das Doppelsalz des Oxyds ist dunkel-citronengelb von Farbe, dasjenige des Oxyduls im Gegentheil ist farbenlos oder hat einen Stich ins Amethystrothe. Die Krystalle sind gewöhnlich sehr klein und ihre Form ist nicht bestimmt. Wenn Cerium mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali aus diesen Salzen niedergeschlagen wird, so enthält der Niederschlag immer Schwefelsäure, dessen Gewicht nach dem Glühen des Niederschlages abgezogen werden kann, wenn der Niederschlag in Salzsäure wiederaufgelöst und die Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt abgeschieden wird. Mit Kleesäure und Kali geben die beiden Ceroxyde unauflösliche Doppelsalze, die in Pulverform abgeschieden werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0309-4 DFG

18. Uran. *(Uranium.)*

Dieses Metall, welches die Reihe der elektropositiven Metalle schliefst, gehört dennoch nicht zu den sehr elektropositiven und behauptet diese Stelle nur zufolge der Resultate älterer Arbeiten. Nach dem, was wir durch Arfwedson's Untersuchungen jetzt von diesem Metalle wissen, sollte es vielmehr unter die elektronegativen gehören, oder wenigstens einen weit höheren Platz unter den ersteren, den elektropositiven, erhalten.

Es wurde von Klaproth im Jahr 1789 in einem Mineral von Johann-Georgenstadt, Pechblende genannt, welches gröfstentheils aus dem Oxydul dieses Metalls besteht, entdeckt. Seitdem hat man auch das Oxyd an demselben Orte gefunden. In der Natur kommt auch phosphorsaures Uranoxyd unter dem Namen Uranit vor, auch hat man das Uranoxyd im Yttrotantal gefunden. Ueberhaupt gehört das Vorkommen dieses Metalls zu den selteneren.

Das Uran ist eins der am leichtesten reducirbaren Metalle, da es aber äufserst strengflüssig zu sein scheint, glaubte man, es wäre auch eben so schwer darzustellen. Klaproth erhielt, durch Reduction im Kohlentiegel bei sehr strenger Hitze, eine graue, fest zusammenhängende, harte und poröse Masse, die, mit der Feile bearbeitet, Metallglanz und eine stahlgraue Farbe zeigte, und in der Löthrohrflamme nur wenig verändert wurde. Richter wandte zur Reduction des Urans 300 Gr. Oxyd, 150 Gr. Kohlenpulver, 360 Gr. Kali und 240 Gr. Kieselerde an, welche er der Hitze einer gewöhnlichen Eisenprobe aussetzte, und einen wohlgeflossenen Regulus erhielt, der 80 Gran wog. Dieser hatte eine glatte Oberfläche, stahlgraue Farbe und zeigte Spuren einer netzförmigen Krystallisation. Er war sehr spröde und von einem feinkörnigen Bruch. Es läfst sich vermuthen, dafs Klaproths Regulus Kohlenuran war, und dafs Richters zugleich Silicium und vielleicht Kalium enthielt. Bucholz, der gefunden hatte, dafs das Uranoxyd nur sehr wenig Sauerstoff enthält, mischte 100

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0310-5 DFG

Gran des Oxyds mit 5 Gran Kohlenpulver und bedeckte die Masse in einem Tiegel mit einer Schicht von gepulverter Kohle. Der Tiegel wurde nachher während 3 Stunden der strengsten Hitze, die er hervorzubringen vermochte, ausgesetzt. Das Oxyd hatte eine nicht geflossene, aber zusammengesinterte Masse von kleinen, leicht trennbaren, schwach metallischglänzenden Krystallen geliefert. Diese Krystalle waren an der Luft unveränderlich, sehr spröde, zündeten sich im Feuer an und verglimmten zu grünem Oxyd. Ihr eigenthümliches Gewicht war = 9,00. Arfwedson hat gefunden, dafs das Uranoxyd in einer gläsernen Röhre sehr leicht reducirt wird, wenn man einen Strom von Wasserstoffgas darüber leitet, während das Oxyd über der Flamme einer Weingeistlampe gelinde glüht. Es reducirt sich dabei leichter als Bleioxyd. Im reducirten Zustande stellt es ein zimmtbraunes, gar nicht metallisches Pulver dar. Nimmt man aber statt des Oxyds das salzsaure Doppelsalz von Uranoxyd und Kali, und glühet es in einem Strom von Wasserstoffgas, so schmilzt das Salz und das Uran wird aus dem geschmolzenen Salze reducirt, indem sich salzsaures Gas entbindet. Das hergestellte Uran setzt sich dann in kleinen, regelmäfsigen octaëdrischen Krystallen ab, welche man durch Auflösung des salzsauren Kali's in Wasser rein ausscheiden kann. Diese Krystalle haben einen sehr starken Metallglanz und eine dunkelgraue oder beinahe schwarze Farbe. Betrachtet man sie im Sonnenlichte durch ein Vergröfserungsglas, so findet man sie durchsichtig und dunkelbraun. Durch Pulvern verlieren sie ganz das metallische Ansehen und geben ein nicht metallisches, dunkelrothes Pulver, dessen dunklere Farbe, als die des für sich reducirten Oxyds, Arfwedson von gröfserer Dichtigkeit herleitet. — Das metallische Uran hat daher die Eigenschaft mit dem Selenium, dem Tantalum, dem Titan und vielleicht mit einigen anderen Metallen gemein, nur im krystallinischen Zustande metallisch zu erscheinen. Durchsichtigkeit hat es mit dem Selenium gemein. — In Schwefelsäure und Salzsäure ist es unauflöslich, auch wenn die Säuren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0311-1 DFG

concentrirt sind. Von der Salpetersäure aber wird es leicht und mit Entbindung von Stickstoffoxydgas aufgelöst. Es wird aus seinen Auflösungen weder von anderen Metallen, noch, so viel es bisher bekannt ist, durch die Einwirkung der elektrischen Säure reducirt.

Wir kennen von diesem Metall nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

Uranoxydul bekommt man am wohlfeilsten aus der Pechblende, welche aber, nach Arfwedsons Versuchen, mehrere andere Metalle, z. B. Blei, Kupfer, Kobalt, Zink, Eisen und Arsenik nebst Schwefel, enthält, und von welchen die meisten in gröſserer oder geringerer Menge in dem vor Arfwedson untersuchten Uranoxyden vorhanden gewesen sind. Nach Arfwedson wird das Oxydul aus der Pechblende folgendermaſsen erhalten: Man löst das Mineral in Königswasser auf, gieſst die Auflösung vom Schwefel und von der unaufgelösten Bergart ab, und leitet durch die Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Es entsteht dadurch ein braunrother Niederschlag, der eine Verbindung von Schwefelarsenik mit Schwefelkupfer und Schwefelblei ist, und nachher, wenn die letztgenannten Körper ganz ausgefällt sind, schlägt sich nur gelbes Schwefelarsenik nieder. Der Niederschlag wird abgeschieden, der Schwefelwasserstoff durch Kochen aus der Flüssigkeit ausgetrieben und das Eisen vermittelst etwas Salpetersäure zum Oxyd gebracht. Die Flüssigkeit wird nun mit kaustischem Ammoniak gefällt und der Niederschlag, der nun aus Uranoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd besteht, wird nach dem Auswaschen mit verdünntem kohlensauren Ammoniak übergossen, welches das Eisenoxyd unaufgelöst hinterläſst. Die gelbe Auflösung wird nun so lange gekocht, bis alles kohlensaure Ammoniak verflüchtigt ist, wobei das Uranoxyd sich niederschlägt. Es wird nun gewaschen, getrocknet und geglüht; das geglühete Oxyd wird mit Salzsäure übergossen, und wenn es ganz zu einem sehr feinen, dunkelgrauen Pulver zergangen ist, wird es auf das Filtrum genommen und gut ausgewaschen. Das Glühen des gelben Oxyds und die nachhe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0312-7 DFG

rige Behandlung mit Salzsäure gründen sich darauf, daſs das reine Uranoxyd im Feuer in Uranoxydul verwandelt wird, aber der Theil davon, der mit einer Salzbasis in Verbindung ist, behält seinen Sauerstoff und bildet eine Art Salz, worin das Uranoxyd die Säure vorstellt. Das geglühete Uranoxydul ist in verdünnter Salzsäure so gut wie unauflöslich, das Uranoxyd und die damit verbundene Basis aber lösen sich in der Salzsäure auf *). Das so gewonnene Uranoxydul ist in concentrirter Schwefelsäure durch Beihülfe der Hitze auflöslich. Auch concentrirte Salzsäure löst etwas davon auf. Von Salpetersäure wird es unter Entbindung von Stickstoffoxydgas leicht aufgelöst, wobei sich das Oxydul in Oxyd verändert. Aus der Auflösung eines Oxydulsalzes schlagen kaustische Alkalien ein graugrünes Oxydulhydrat nieder, welches aber sehr bald gelblich und endlich auf Kosten der Luft ganz in Oxyd verwandelt wird. Zuweilen erscheint dieses Hydrat braun oder sogar purpurfarbig, und ich lasse dahingestellt sein, ob dieses nicht eine Verbindung beider Oxyde ist. Erhitzt man die Flüssigkeit mit dem gefällten Oxydulhydrate, so bekommt es eine dunklere Farbe und verliert mit seinem chemisch gebundenen Wasser zugleich seine Leichtauflöslichkeit in Säuren. Wird ein Uranoxydulsalz mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, so löst sich der Niederschlag in dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel mit grüner Farbe auf. Nach Arfwedsons Versuchen besteht das Uranoxydul aus 96,443 Th. Uran und 3,557 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 3,688 Th. Sauerstoff auf. Es ist daher die die geringste Menge Sauerstoff enthaltende Salzbasis, die wir bis jetzt kennen.

Das Uranoxyd ist gelb. Es kommt, obgleich selten, als Hydrat in der Natur vor, und wird dann Uran-

*) Aus dieser Auflösung kann das Uranoxyd durch Niederschlagen mit Ammoniak im Ueberschuſs, durch Glühen des Niederschlags und nachherige Behandlung mit Salzsäure, in reinem Zustande erhalten werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0313-2 DFG

ocher genannt. Künstlich kann es nie rein dargestellt werden. Das isolirte Uranoxyd ist daher zur Zeit unbekannt. Versucht man, ein Uranoxydsalz durch irgend eine andere Basis zu fällen, so verbindet sich das Oxyd mit dem Fällungsmittel, und was man für ein Uranoxydhydrat hält, ist in der That eine salzartige Verbindung, worin das Oxyd die Rolle einer Säure spielt. Das Hydrat rein zu bekommen, gelingt nur dann, wenn man das Hydrat des Oxyduls in einem sauerstoffleeren Raume wäscht und dann in der Luft sich oxydiren läſst. Das Hydrat zerlegt sich in der Hitze, es wird Wasser und Sauerstoffgas entbunden, und es bleibt Oxydul zurück. Schlägt man das Uranoxyd durch kaustisches Ammoniak nieder, so ist der Niederschlag uransaures Ammoniak und giebt, wenn es erhitzt wird, ammoniakhaltiges Wasser und Sauerstoffgas. — Wird das Uranoxyd mit einem feuerfesten Alkali niedergeschlagen, oder enthält die Auflösung zugleich eine Erde oder ein Metalloxyd, so schlagen sich diese, auch wenn sie sonst nicht dadurch fällbar sind, mit dem Uranoxyd zugleich nieder. Die Verbindungen des Uranoxyds mit Kali, Natron, den alkalischen Erden, mit Blei-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd bleiben in der Glühhitze unverändert. Die uransaure Talkerde läſst sich rothglühen, ohne zersetzt zu werden. Bei dem Weiſsglühen giebt das Uranoxyd aber seinen Sauerstoff ab und wird in Oxydul verwandelt, welches auch mit den meisten uransauren Metalloxyden der Fall ist. Arfwedson hat gezeigt, daſs wenn die Verbindungen des Uranoxyds mit Baryterde, Eisenoxyd, Bleioxyd oder Kupferoxyd, in einem Strom von Wasserstoffgas geglühet werden, man Wasser bekommt, und daſs die in dem Wasserstoffgase abgekühlte Masse die Eigenschaft hat, in Berührung mit der Luft sogleich Feuer zu fangen und einen lebhaften Pyrophor darzustellen. Nach Arfwedsons Analyse des so behandelten uransauren Bleies, scheint dieses in Uranblei verwandelt zu werden, was auch gewiſs mit den leichter reducirbaren uransauren Metalloxyden der Fall sein muſs. Bei einer Reduction der uransauren Baryterde, die ich vor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0314-8
DFG

nahm, erhielt ich nicht so viel Wasser, als von dem Sauerstoff des Uranoxyds und der Erde entstehen sollte, und als ich die reducirte Masse gleich in Wasser hineinbrachte, so veränderte sie sich nicht und Salzsäure zog Baryterde mit Hinterlassung von Uranoxydul aus. Ein anderer Theil der nämlichen Masse erhitzte sich in der Luft bis zum Glühen. Die Menge einer Basis, die man mit dem Uranoxyd verbunden findet, ist zuweilen sehr veränderlich, welches daher kömmt, daſs, wenn man die Verbindung mittelst Ammoniak niederschlägt, auch uransaures Ammoniak gebildet wird, dessen Ammoniak in der Hitze verfliegt. Nach einigen Versuchen, die ich mit uransaurer Baryterde und uransaurem Kali angestellt habe, ist in den mit der Basis völlig gesättigten Verbindungen der Sauerstoff der Basis die Hälfte von dem des Uranoxyds, in den neutralen aber $\frac{1}{3}$ von dem des Oxyds, und es scheint, daſs stärkere Basen, wie z. B. Baryterde und Bleioxyd, im Glühen eine Menge Uranoxyd unzersetzt behalten können, welche 6 Mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält. Die geglüheten uransauren Alkalien und Erden haben eine sehr schöne und tiefe Orangefarbe, die in den mit Basis völlig gesättigten am tiefsten ist. — Das Uranoxydhydrat löst sich in kohlensauren Alkalien, besonders in Bicarbonaten, auf, und wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, setzt sich ein kohlensaures Doppelsalz nach einer Weile in citronengelben Krystallen daraus ab. Die Auflösung in kohlensaurem Ammoniak muſs verdünnt sein, wenn sich diese Krystalle nicht bilden sollen, und sind sie einmal entstanden, so ist eine groſse Menge des Auflösungsmittels nöthig, um sie wiederum aufzulösen. Wird diese Auflösung gekocht, so verfliegt das Ammoniak und das Uranoxyd schlägt sich als ein hellgelbes, körniges Pulver zu Boden. Es enthält nun sowohl Ammoniak als Kohlensäure, welche durchs Waschen nicht ausgezogen werden können. Setzt man das Waschen lange fort, so geht das Uranoxyd nach und nach durchs Filtrum und bildet eine gelbliche Milch. Bei Analysen ist es daher nöthig, das Uranoxyd mit einer Salmiakauflösung zu waschen, und doch erhält man in der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0315-4 DFG

durchgeseiheten Flüssigkeit immer Spuren von Uranoxyd, so daſs es einigermaſsen schwer hält, dieses Oxyd bei analytischen Versuchen ohne Verlust auszuscheiden. Wenn man die Krystalle, die sich aus einer Auflösung des Uranoxyds in Kalibicarbonat absetzen, glühet, so entweicht Kohlensäure, die Masse wird ziegelroth, das Wasser zieht nun daraus eine groſse Menge von kohlensaurem Kali und hinterläſst uransaures Kali. Wird dieses in Wasserstoffgas geglüht, so bekommt man Uranoxydul mit Kalihydrat verbunden, welches sich an der Luft nicht erhitzt. Wasser zieht nur wenig Kali daraus; Säuren lösen es aber auf und hinterlassen ein Uranoxydul, welches so fein zertheilt ist, daſs es durch das Papier läuft. Mit Säuren verbindet sich das Uranoxyd und giebt citronengelbe Salze, die aber schwer neutral zu erhalten sind. Wie alle Oxyde, welche die Rolle sowohl von Säuren als von Basen spielen können, giebt das Uranoxyd besonders schöne Doppelsalze. Die einfachen Salze lassen die Säure im Feuer fahren, die Doppelsalze aber behalten sie weit fester. — Bei der Untersuchung der Zusammensetzung des Uranoxyds fand Arfwedson in einigen Versuchen das Verhältniſs des Sauerstoffs des Oxyds zu dem des Oxyduls wie 2 : 3, in anderen wie 3 : 5; er zieht aber das erstere Resultat dem letzteren als wahrscheinlicher vor. Einige Versuche, die ich, um dieses zu entscheiden, angestellt habe, näherten sich bald dem einen und bald dem anderen; die meisten trafen aber mit dem Verhalten 2 : 3 ein, womit auch die Sättigungscapacität des Uranoxyds als Säure übereinstimmt. Diesem zufolge ist das Uranoxyd aus 94,733 Th. Uranium und 5,267 Th. Sauerstoff zusammengesetzt, und 100 Th. Uran nehmen 5,559 Th. Sauerstoff, d. h. $1\frac{1}{2}$ so viel wie im Oxydul, auf.

Zum Schwefel hat das Uran eine sehr schwache Verwandtschaft. — Klaproth und Bucholz versuchten Schwefeluran durch Glühen des Oxyds mit Schwefel zu erhalten. Es entbindet sich schweflichtsaures Gas, der Rückstand ist aber nur Uranoxydul. Arfwedson leitete Schwefelwasserstoffgas über Uranoxydul in einer gläser-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0316-9 DFG

nen Röhre, die er bis zum Glühen erhitzt hatte. Es wurde Wasser und schweflichte Säure entbunden, und das Uran im metallischen Zustande dargestellt. Die Ursache des Nichtgelingens scheint die zu sein, daſs sowohl Schwefel als Wasserstoff dazu beitragen, das Uranoxydul zu reduciren, und später hat das hergestellte Uran nicht das Vermögen, den Schwefelwasserstoff zu zerlegen. H. Rose leitete über Uranoxydul, welches er in einer porzellanenen Röhre sehr heftig glühte, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, wodurch er ein wirkliches Schwefeluran erhielt. Das so gewonnene Schwefeluran ist dunkelbleigrau, beinahe schwarz von Farbe und giebt beim Reiben einen grauen, metallischen Strich. Im Feuer verbrennt es zu Oxydul. Salzsäure greift es nur wenig an, Salpetersäure löst es aber auch in der Kälte und mit Hinterlassung von Schwefel auf. Man hat angegeben, daſs das auf dem nassen Wege gebildete Schwefeluran eine chocoladenbraune Farbe haben sollte. Dieses ist aber unrichtig und, wie ich oben gezeigt habe, nur dann der Fall, wenn die Auflösung Arsenik und Kupfer, oder Blei enthält. Ist sie davon befreit, so schlagen die Hydrothionalkalien das Schwefeluran mit schwarzer Farbe nieder, und wenn das Fällungsmittel in Ueberschuſs angewandt wird, löst es etwas vom Niederschlag wieder auf, indem die Flüssigkeit dunkelbraun und zuletzt undurchsichtig wird. Nimmt man den Niederschlag auf ein Filtrum, so löst das Waschwasser etwas davon auf und geht mit dunkelbrauner Farbe durch. Läſst man ihn, ehe er völlig ausgewaschen ist, lange im feuchten Zustande und so, daſs er nicht austrocknet, der Luft ausgesetzt, so wird er nach und nach gelb, und endlich nach ein Paar Wochen orange. Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn man ein alkalihaltiges Uranoxydhydrat mit Wasser anrührt, Schwefelwasserstoff unter stetem Umrühren langsam durchstreichen läſst, und, wenn die Farbe die gehörige Tiefe erhalten hat, die Operation abbricht. Wird letztere zu lange fortgesetzt, so geht es ganz in Schwefeluran über und wird schwarz. Diese Verbindung scheint ein Oxysulfure-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0317-5 DFG

tum zu sein und Schwefeluran mit Uranoxyd verbunden zu enthalten. In der Hitze giebt sie schweflichte Säure, Wasser und Uranoxydul. Salzsäure löst sie auf, hinterläſst Schwefel und entbindet Schwefelwasserstoffgas. Wird das auf nassem Wege gebildete Schwefeluran wohlausgewaschen und getrocknet, so bekommt man eine harte, zusammengebackene schwarze Masse, die aber kein Schwefelmetall enthält, sondern nur ein inniges Gemenge von Uranoxydul und Schwefel ist. Digerirt man es mit Salzsäure, so löst sich das Oxydul nach und nach ohne Gasentbindung zu einer grünen Flüssigkeit auf, und der Schwefel bleibt in losen Flocken zurück.

Mit dem Phosphor kennt man noch keine Verbindung des Urans. Mit Kohle, Boron und Wasserstoff scheint es sich nicht zu verbinden.

Kalium reducirt das Uranoxydul und giebt eine Legirung, die sich in der Luft von selbst entzündet. Ich habe schon erwähnt, wie dergleichen Verbindungen des Urans mit anderen Metallen, durch Reduction von uransauren Metallsalzen, mittelst Wasserstoffgas erhalten werden. Sie sind, so viele bis jetzt untersucht sind, sämmtlich pyrophorisch.

Uransalze.

Das Uran bildet zwei Klassen von Salzen, nämlich: grüne, deren Base das Oxydul ist, und gelbe, die das Oxyd enthalten. Die allgemeinen Charaktere der Uransalze sind folgende: Ihre Farbe ist gelb oder grün, kaustische Alkalien schlagen sie mit der Farbe der Auflösung nieder, sie haben einen reinen, zusammenziehenden Geschmack, werden von Blutlauge mit einer rothbraunen, von Galläpfeltinctur mit chocoladebrauner, und von Hydrothionammoniak mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Mehrere dieser Salze sind sowohl in Aether als in Alkohol auflöslich, die gelben desoxydiren sich dann im Sonnenlichte und nehmen eine grüne Farbe an. Einige geben dem Kurkumapapier eine braune Farbe, so wie die Alkalien. Von den Oxydulsalzen ist beinahe nichts mehr

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0318-1 DFG

bekannt, als daſs sie existiren, daſs das gebrannte Oxydul sich nur mit der äuſsersten Schwierigkeit in Säuren auflösen läſst, und daſs die Auflösung grün ist. Die Oxydsalze, im Gegentheil, sind etwas mehr bekannt. Im Allgemeinen dürfte man sagen können, daſs man die Salze des Urans nur wenig kennt, weil, da man vor Arfwedson die Art, das Oxyd von anderen Basen befreit zu erhalten, nicht gekannt hat, die beschriebenen Salze sehr leicht Doppelsalze sein können. Schwefelsaures Uranoxyd schieſst, nach Bucholz, bei freiwilligem Abdampfen, in rein-citronengelbe, prismatische Krystalle an. Dieses Salz erfordert $\frac{5}{8}$ seines Gewichts von kaltem und die Hälfte von kochendem Wasser zur Auflösung. Von 20 Th. siedendheiſsem und von 25 Th. kaltem Alkohol wird es aufgelöst. Die Auflösung trübt sich im Sonnenlichte, wird grün und bekommt einen ätherartigen Geruch. Es scheidet sich dabei ein graugrüner Niederschlag ab, welcher im Trocknen eine grasgrüne Farbe annimmt und basisches schwefelsaures Uranoxydul zu sein scheint. Der Alkohol hat dabei seinen ganzen Urangehalt verloren, und enthält nur Aether und Schwefelsäure. Krystallisirtes schwefelsaures Uranoxyd fatiscirt, nach Bucholz, in der Wärme zu einem gelben Pulver, wobei es 14 pC. an Gewicht verliert. Salpetersaures Uranoxyd schieſst unter langsamen Abdampfen in groſse, tafelförmige Krystalle von gelber Farbe an, welche an den gröſseren Stükken ins Grünliche spielt. In trockener Luft verwittert es etwas und zerflieſst in feuchter. Bei der Mitteltemperatur der Atmosphäre löst 1 Th. Wasser 2 Th. dieses Salzes auf, und $3\frac{1}{3}$ Th. davon werden von 1 Th. wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Bei einer mäſsigen Wärme wird diese Auflösung zersetzt, es bildet sich Salpeteräther, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nicht untersucht ist. Von Schwefelsäureäther wird es auch leicht und in Menge aufgelöst. Im Sonnenlichte wird die Auflösung allmählig grün, der Aether verwandelt sich in Salpeteräther, und es sammelt sich eine grasgrüne Uranauflösung, wobei sich viel Oxydul mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0319-9 DFG

schwarzer Farbe niederschlägt. Das Uranoxyd giebt mit der Salpetersäure auch ein saures Salz, welches leichter krystallisirt und weniger auflöslich ist als das neutrale. Es verwittert an der Luft. Wenn salpetersaures Uran so weit erhitzt wird, bis Sauerstoffgas mit ein Wenig salpetriger Säure zu entweichen anfängt, so bleibt ein Gemenge einer in Wasser unauflöslichen, gelben Salzmasse, die salpetrichtsaures Uranoxyd ist, und ein unauflösliches, pulverförmiges, gelbes Salz zurück, welches basisches, salpetersaures Uranoxyd zu sein scheint. Dieses unauflösliche Pulver besteht, nach Bucholz, aus 92 Th. Uranoxyd und 8 Th. Salpetersäure. Salzsaures Uranoxyd kann, nach Arfwedson, nicht zum Krystallisiren gebracht werden, wenn es rein ist. Bucholz gab an, dafs es in gelbgrüne vierseitige Tafeln anschiefst, die aus der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen. In Wasser, in Alkohol und in Aether wird es leicht aufgelöst. Eine Auflösung in Aether, die man im Sonnenlichte stehen läfst, wird unklar und grasgrün, und nach einigen Wochen setzt sich eine concentrirte Auflösung von salzsaurem Uranoxydul aus dem Aether ab, welche die Consistenz eines dünnen Extracts und eine schwarzgrüne Farbe hat, in Wasser leicht auflösbar ist und nach Zusatz von kaustischem Alkali Oxydulhydrat fallen läfst. Phosphorsaures Uranoxyd ist gelb, flockig und in Wasser schwerauflöslich. Es wird in überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Phosphorsäure schlägt dieses Salz aus essigsaurem Uranoxyd nieder. Kohlensaures Uranoxyd wird durch Fällen mit kohlensaurem Alkali gebildet, aber es giebt die Kohlensäure bald ab und enthält nach dem Auswaschen nur eine geringe Spur mit einem Theil des Fällungsmittels davon zurück. Es geht dann als eine unklare Auflösung zum Theil durchs Filtrum. Flufsspathsaures Uranoxyd ist auflöslich und krystallisirt; die Krystalle verändern sich nicht an der Luft. Boraxsaures Uranoxyd ist unauflöslich und blafsgelb. Selensaures Uranoxyd ist ein citrongelbes Pulver, welches beim Glühen Säure fahren läfst und Oxydul hinterläfst. Das Biseleniat trocknet zu einem blafs-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0320-1 DFG

gelben, durchsichtigen Firnifs ein, der, wenn sein Wasser verjagt wird, undurchsichtig, weifs und krystallinisch ist. Arseniksaures Uranoxyd bildet ein hellgelbes, unauflösliches Pulver. Molybdänsaures und wolframsaures Uranoxyd sind beide hellgelb (ersteres, nach Richter, bräunlich-weifs) und lösen sich in stärkeren Säuren und in kohlensaurem Ammoniak auf. Chromsaures Uranoxyd bekommt man, wenn kohlensaures Uranoxyd in Chromsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist gelb und schiefst bei langsamen Abdampfen in feuerrothe Krystalle an, schmilzt, nach John, bei gelindem Glühen, ohne zersetzt zu werden, und läfst bei der Wiederauflösung nur eine geringe Menge mit Uranoxydul vermischtes Chromoxyd zurück. Essigsaures Uranoxyd schiefst in schmale, topasgelbe, rechtwinklige, 4seitige Prismen an, die, wenn sie erhitzt werden, ihre Säure abgeben und das Oxyd mit beinahe unveränderter Form der Krystalle zurücklassen. Kleesaures Uranoxyd ist in Wasser etwas auflöslich, selbst wenn die Auflösung Kali zugleich enthält, wodurch das Uranoxyd von der Yttererde abgeschieden werden kann, mit welcher es in den Yttrotantalen verbunden vorkommt. Die Yttererde wird mit Kleesäure und Kali zu einem Doppelsalze niedergeschlagen, da das Uransalz, im Gegentheil, in der Auflösung zurückbleibt. Weinsteinsaures, citronensaures, benzoësaures und blausaures Uranoxyd, d. h. Cyan-Uran, sind alle unauflöslich, und man erhält sie, wenn Uransalze mit Salzen dieser Säuren niedergeschlagen werden. Sie sind hellgelb von Farbe, mit Ausnahme der Cyanverbindung, welche rothbraun ist.

Doppelsalze.

Das Uranoxyd hat eine grofse Neigung mit den meisten Basen Doppelsalze zu bilden, von welchen nur einige wenige untersucht sind.

Schwefelsäure, Kali und Uranoxyd, können sich in mehreren Verhältnissen sowohl als neutrales als saures Salz verbinden. Das gewöhnlichste ist, dafs der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0321-7 DFG

Sauerstoff beider Basen gleich und das Salz neutral ist. In Wasser wird es leicht aufgelöst, schiefst in kleine Krystalle an, löst sich nicht in Alkohol auf, und wird beim Glühen nicht zersetzt. Schwefelsäure, Kali und Uranoxydul, ist ein beinahe unauflösliches, graugrünes Pulver. Salzsäure, Kali und Uranoxyd schiefsen in prismatische Krystalle von einer schönen gelben Farbe an. Dieses Salz ist sowohl in Wasser als in Alkohol sehr leichtauflöslich. Beide Basen enthalten darin eine gleiche Menge Sauerstoff. Der sogenannte Uranit von Autun ist ein basisches Doppelsalz von Phosphorsäure, Kalkerde und Uranoxyd, worin letzteres 2 Mal so viel Sauerstoff als die Kalkerde enthält, und der Uranit aus Cornwall ist ein diesem entsprechendes Doppelsalz, worin die Kalkerde gegen Kupferoxyd so vertauscht ist, dafs das Uranoxyd 2 Mal so viel Sauerstoff als das Kupferoxyd enthält. Uebrigens ist in diesen Doppelsalzen die Phosphorsäure mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis als im neutralen Salze gesättigt, und der Sauerstoff des Krystallwassers ist 8 Mal so grofs als in der Kalkerde oder im Kupferoxydul.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0322-2 DFG

Kurze Uebersicht
der Gesetze für die Zusammensetzung der unorganischen Naturkörper.

Schon im Anfange des ersten Theils habe ich, bei der Lehre von den Verwandtschaften, den Leser mit dem Allgemeinsten unserer Kenntnisse über die Kräfte, welche die Verbindungen der Körper bestimmen, bekannt zu machen gesucht; aber da die Verwandtschaftslehre nicht ohne Beispiele verstanden, und auch diese von Anfängern nicht begriffen werden können, so ist man gewöhnlich nicht eher im Stande, diese Lehre zu verstehen, als bis man sich mit einem grofsen Theile chemischer Erscheinungen auf dem Wege der Erfahrung hat bekannt machen können. Die Nothwendigkeit, beim Studiren der Chemie etwas davon zu kennen, veranlafste mich, diese Materie nur im Anfange des Lehrbuchs kurz abzuhandeln, und die Gewifsheit, nun besser verstanden zu werden, bewegt mich, die Aufmerksamkeit des Lesers hier wieder darauf zurückzuführen.

Die Vereinigungs-Verwandtschaft.

Wir können uns die Vereinigungs-Verwandtschaft der Körper wie eine Begierde vorstellen, die sie, bis zur Erfüllung, unaufhörlich zu befriedigen suchen. Sie streben dabei, zu einer solchen Menge und in einem solchen Verhältnisse zusammenzukommen, dafs sie gesättigt werden, das will sagen, aufhören, ihre Vereinigungs-Verwandtschaft zu äufsern und in Ruhe kommen. Eine Verbindung mehrerer einfacher Stoffe, die entweder gänzlich oder gröfstentheils aufgehört haben, Vereinigungs-Verwandtschaft zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0323-8
DFG

äufsern, können wir völlig gesättigt oder indifferent nennen.

Wenn wir uns z. B. vorstellen, dafs sich Barium, Schwefel und Sauerstoff nach und nach treffen, so verbinden sie sich mit einander, bis sie endlich in dem Verhältnisse zusammengekommen sind, dafs sie schwefelsaure Baryterde bilden, worauf die Vereinigungs-Verwandtschaft darin zur Ruhe gebracht und der Körper indifferent geworden ist. Die Aeufserung der Vereinigungs-Verwandtschaft geht also darauf hinaus, nach einer kürzeren oder längeren Thätigkeit in Ruhe zu kommen. Stellen wir uns die einfachen Körper als auf eine Stelle zusammengebracht, und alle im Stande, ihre Verwandtschaftskraft zu äufsern, vor, so würden diese anfangen, sich mit einander zu verbinden, und die Masse käme in eine, eine kürzere oder längere Zeit fortdauernde Thätigkeit, die sich nachher mit einer ewigen Ruhe schliefsen würde, welche von keiner Kraft gestört oder aufgehoben werden könnte. Die Masse würde jetzt durch die Cohäsionskraft ein mechanisches Aggregat indifferenter Körper sein. Von dieser Beschaffenheit ist jedoch nicht die schöne Natur, welche uns umgiebt. Auf der kleinen Stelle des Universums, die wir bewohnen, wird eine organische Natur durch einen beständigen Wechsel in der unorganischen erhalten, und wir haben gegründete Veranlassung, einen ähnlichen Gang der Dinge in dem übrigen Theil des unermefslichen Ganzen zu vermuthen.

Die Umstände, welche die Ruhe der verbundenen Elemente unaufhörlich stören oder aufheben, sind: der Lichtstoff, der Wärmestoff und die Elektricität, in Zusammenhang mit den verschiedenen Stufen der Vereinigungs-Verwandtschaft.

In dem Folgenden werden wir erfahren, welchen Theil die Elektricität in allen Aeufserungen chemischer Verwandtschaft zu haben scheint; aber hier setzen wir alle Muthmafsungen über die inneren Ursachen bei Seite und bleiben nur bei der Betrachtung der Erscheinungen, die hervorgebracht werden, stehen.

Die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0324-4
DFG

Die Vereinigungs-Verwandtschaft zwischen einfachen Körpern besitzt verschiedene Grade, sowohl bei verschiedenen Proportionen derselben Körper, als bei mehreren verschiedenen Körpern unter sich.

1. Wenn sich der Körper A mit dem Körper B in mehreren Verhältnissen, z. B. A + B, A + 2B, u. s. w. verbinden kann, so geschieht es gewöhnlich, daſs in A + 2B das eine B von A mit stärkerer Kraft als das andere gebunden gehalten wird, wodurch ein B von A + 2B durch eine Kraft, die das andere B nicht wegzunehmen vermag, abgeschieden werden kann. Bisweilen, obgleich seltener, geschieht es, daſs A mit stärkerer Verwandtschaft 2B als 1B zurückhalten kann, so daſs A + B mit Leichtigkeit zersetzt wird, wenn hingegen A + 2B einer weit gröſseren zersetzenden Kraft widersteht.

Beispiel: Das Eisen verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, zum Oxydul und zum Oxyd, mehrere andere Metalle reduciren das Eisenoxyd zum Oxydul und nehmen die Menge Sauerstoff auf, welche letzteres zum Oxyd machte, ohne daſs sie jedoch das Oxydul zum Metall reduciren können. Das Eisen hält folglich den Sauerstoff im Oxydul mit einer stärkeren Kraft zurück, als den Sauerstoff, der hinzukömmt und das Oxydul in Oxyd verwandelt. — Im Quecksilberoxydul hält das Metall den Sauerstoff mit einer so schwachen Affinität, daſs das Oxydul sowohl im Tageslicht, als auch bei dem Erwärmen oder bei dem Reiben in der Hand, zu metallischem Quecksilber reducirt wird, da im Gegentheil die doppelte Menge Sauerstoff, welche das Metall im Oxyd aufnimmt, zu seinem Abscheiden eine Glühhitze fordert. — Es ist sehr schwer, das Zinnoxyd auf gewöhnliche Art zu Metall zu reduciren, aber das Oxydul wird sehr leicht wieder hergestellt.

2. Wenn zwei Körper, A und B, zu einem dritten, C, eine Verwandtschaft von ungleicher Stärke besitzen und der Unterschied in ihrer Verwandtschaft so beschaffen ist, daſs A gerade eine doppelt so groſse Verwandtschaft hat

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0325-9 DFG

als B, so entsteht (unter dem Voraussetzen einer gleichförmigen Berührung zwischen allen dreien, und wenn A und B gerade in der Menge vorhanden sind, die nöthig wäre, um jede für sich von C gesättigt zu werden) eine Theilung von C zwischen A und B, wobei $\frac{2}{3}$ von A und $\frac{1}{3}$ von B mit C gesättigt werden; und in dem rückständigen, ungesättigten Theile eines jeden, d. i. $\frac{1}{3}$ von A und $\frac{2}{3}$ von B, ist die Summe der Menge der Masse und die Gröſse des Verwandtschaftsgrades zusammengenommen, in beiden gleich, sie können also als zwei Kräfte, die einander das Gleichgewicht halten, angesehen werden. Da die Wirkung einer solchen schwächeren Affinität von einer anwesenden gröſseren Menge des schwächeren Körpers unterstützt wird, so sagt man, daſs dieser durch seine chemische Masse wirke. Waren die Quantitäten von A und B nicht in dem angeführten Verhältniſs zu C, sondern in einem anderen, aber von beiden zusammengenommen gröſser als es zur Sättigung von C nöthig ist, so bleibt eine so groſse Menge von einer jeden ungesättigt, daſs die Verwandtschaftszahl eines jeden, mit seiner anwesenden Masse verbunden, eine gleiche Summe giebt, z. B. wenn von A bloſs die halbe Quantität sich vorfindet, die nöthig ist, um C zu sättigen, aber von B die ganze Quantität, so theilt sich C unter sie auf die Art, daſs $\frac{1}{3}$ einer jeden der da befindlichen Quantitäte A und B ungesättigt bleibt und $\frac{2}{3}$ von jeder gesättigt wird. Dieses will mit wenigen Worten sagen: Wenn zwei Körper, A und B, mit verschieden kräftiger Verwandtschaft streben, sich mit einer zur Sättigung beider unzulänglichen Menge eines dritten Körpers, C, zu verbinden, so theilt sich C zwischen diese in einem zusammengesetzten Verhältniſs von ihrem ursprünglichen Verwandtschaftsgrade und von ihrer anwesenden Quantität.

So richtig diese Regel an sich ist, so trifft sie doch nie im buchstäblichen Sinn in der Natur ein, weil dazu nöthig wäre, was in der Wirklichkeit selten oder nie geschieht, daſs die drei Körper A, B und C bei dersel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0326-5 DFG

ben Temperatur gleich leichtflüssig, gleich flüchtig, gleich auflöslich oder gleich mit einander mischbar sein müſsten, und daſs die neuen Verbindungen, welche von ihnen hervorgebracht werden, dieselbe Leichtflüssigkeit, Flüchtigkeit, Auflöslichkeit und Mischbarkeit unter sich und mit ihren einfachen Bestandtheilen hätten, da aber dieses nicht der Fall ist, sondern da einer von diesen flüchtiger ist oder eine gröſsere Neigung hat, eine feste Form anzunehmen, als ein anderer, so entsteht dadurch auf der einen oder der anderen Seite eine neue Kraft, welche das Gleichgewicht der streitigen Verwandtschaftsgrade stört, und welche in Zahlen muſs bestimmt werden können, um die Veränderung des Resultats durch die Dazwischenkunft der neuen Kraft berechnen zu können. Es ist möglich, daſs unsere Nachkommen Data zu solchen Berechnungen entdecken; wir vermissen sie bisher gänzlich. Wir haben keine Mittel zu einer sicheren Vergleichung zwischen den Affinitätsstufen, denn die Berechnung, die man einst für gegründet ansah, daſs wenn eine gröſsere Quantität eines Körpers nöthig sei, um einen anderen zu sättigen, dieser gegen den erstern einen um so gröſseren Verwandtschaftsgrad besitze, trifft gar nicht ein; weil z. B. eine beinahe gleiche Menge Sauerstoff nöthig ist, um 100 Th. Eisen in Eisenoxydul zu verwandeln, als 100 Th. Natrium zum Alkali zu bringen, und doch hat der Sauerstoff eine unendlich vielmal gröſsere Verwandtschaft zum letzteren als zum ersteren.

3. Wenn zwei Körper, A und B, beide zu einem dritten, C, Verwandtschaft haben, aber A zugleich zu B Verwandtschaft hat, so hat in den meisten Fällen AC Verwandtschaft zu BC, und es entsteht dabei nach den ungleichen Mengen, in welchen A, B und C anwesend sind, entweder nur eine Verbindung von AC mit BC, oder dieselbe Verbindung mit AB, AC oder BC gemengt. Z. B., wenn Schwefel, Blei und Sauerstoff sich treffen, so bildet sich, wenn die Menge des Sauerstoffs hinreichend war, schwefelsaures Bleioxyd, in einem anderen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0327-1 DFG

Fall entsteht ein Gemenge von schweflichtsaurem oder schwefelsaurem Bleioxyd mit Schwefelblei, u. s. w.

4. Wenn eine Verbindung, AB, eine andere, CD, trifft, und wenn A mit D und C mit B verbunden werden kann, und A und D die stärksten Verwandtschaften haben, so wechseln die Bestandtheile dieser beiden Verbindungen auf die Art um, dafs die beiden stärkeren, A und D, AD hervorbringen, und die schwächeren, C und B, sich zu CB verbinden. Waren im Gegentheil A und B die stärksten, so geschieht keine Auswechselung. Beispiel: Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung von salzsaurem Natron gemischt wird, so verschwindet die schöne blaue Farbe des schwefelsauren Kupferoxyds und das Gemenge nimmt eine grüne an, die dem salzsauren Kupferoxyd gehört. Hier haben also die zwei stärksten Körper, die Schwefelsäure und das Natron, sich zu schwefelsaurem Natron verbunden, und die zwei schwächeren, die Salzsäure und das Kupferoxyd, zu salzsaurem Kupferoxyd. Jedoch, so lange sie sich noch in der Auflösung befinden, geschieht keine vollständige Zersetzung, sondern es entsteht noch lange vorher eine Art von Gleichgewicht, so dafs die Flüssigkeit noch unzersetzte Theile der ursprünglich vermischten Stoffe enthält; dadurch sind in dem eben angeführten Beispiele wirklich 4 Salze, statt 2, enthalten, nämlich salzsaures und schwefelsaures Kupferoxyd, und salzsaures und schwefelsaures Natron.

Diese sind die *allgemeinen Regeln* für die Wirkungen der Vereinigungs-Verwandtschaft und ihrer verschiedenen Stufen, welche Regeln jedoch von Nebenumständen öfters so modificirt werden, dafs das Resultat der Regel gänzlich entgegengesetzt zu sein scheint. Diese Nebenumstände, deren nähere Kenntnifs wir beinahe nur den scharfsinnigen Forschungen Berthollet's über die Affinitätslehre zu verdanken haben, sind folgende: *a)* Der Einflufs der Temperatur zur Veränderung der Verwandtschaftsgrade. *b)* Die verschiedene Flüchtigkeit der Körper. *c)* Ihre verschiedenen Grade von Auflöslichkeit, und *d)*

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0328-6
DFG

die verschiedene Art gewisser Körper, unter sich in Verbindung zu treten.

a) Modificationen durch Temperatur entstehen, wenn Körper bei verschiedenen Temperaturen ungleiche Verwandtschaftsgrade äußern. Wir haben gesehen, daſs Quecksilber bei einer gewissen Temperatur in der Luft oxydirt, und bei einer anderen von seinem Sauerstoff getrennt und reducirt wird; daſs Kobalt und Nickel bei einer gewissen Temperatur superoxydirt, und bei einer noch höheren zu Oxyden reducirt werden; daſs Silber in der Siedhitze schwefelsaures Eisenoxyd zu einem Oxydulsalz reducirt und dabei aufgelöst wird, aber daſs das Oxydulsalz in der Kälte seinen Sauerstoff wiedernimmt und das Silber niederschlägt, u. s. w.

b) Modificationen von der Flüchtigkeit der Körper. Wenn 2 Körper, A und B, streben, sich mit einem dritten, C, zu verbinden und A, welcher der stärkste ist, sich schon im Besitz des ganzen C findet, so kann B jedoch A ausjagen, wenn dieser für sich allein flüchtig ist und abgedampft oder in Gasgestalt entweicht; denn in demselben Augenblick, als B anfängt in einem zusammengesetzten Verhältniſs seiner anwesenden Quantität und seines ursprünglichen Verwandtschaftsgrades zu wirken, so wird ein Theil von A frei und entweicht, wirkt also nicht dem Streben des Körpers B, sich mit neuen Mengen von C zu verbinden, entgegen. Wenn bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft A nicht flüchtig ist, es aber bei einer höheren wird, so geschieht eine völlige Zersetzung bei der Temperatur, die A zu verflüchtigen anfängt. Beispiel: Salpetersäure ist eine bei weitem stärkere Säure als die Boraxsäure, aber sie ist flüchtig; man kann sie daher bei einer höheren Temperatur aus ihren Verbindungen ausjagen, wenn sie mit Boraxsäure gemischt und destillirt werden. Das Eisenoxydul wird bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft von Kalium zersetzt, aber Kali wird in umgekehrter Ordnung von Eisen zerlegt, bei einer Temperatur, die zur Verflüchtigung von Kalium hinreichend ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0329-5
DFG

Wird das Entweichen des flüchtigen Körpers mechanisch verhindert, so hört die Zersetzung bei einem gewissen Grade von Compression auf. Z. B. wenn man in einem starken gläsernen Gefäfse auf Stücke von kohlensaurem Kalk eine etwas verdünnte Säure giefst und das Gefäfs darauf luftdicht zuschliefst, so hört die Auflösung nach einer Weile auf und der Kalk wird nicht weiter angegriffen, man mag ihn noch so lange in der Säure lassen; aber wenn der Pfropfen geöffnet wird, löst er sich in einigen Minuten wieder auf. Dasselbe geschieht, wenn Zink in einem starken und verschlossenen Gefäfse in einer sehr verdünnten Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung hört nach einer Weile auf, aber sie fängt wieder an, wenn das Gefäfs geöffnet wird. Legt man ein Amalgama von Kalium in eine Auflösung von Salmiak, so werden das Wasser und das Ammoniak, aber besonders das erstere, zersetzt; verstopft man im Gegentheil das Gefäfs, so wird nur das Ammoniak zerlegt, und das Amalgama wird endlich so ammoniumhaltig, dafs es auf der Flüssigkeit schwimmt.

Wenn zwei zusammengesetzte Körper, AB und CD, vermischt und einer Temperatur ausgesetzt werden, die eine Verbindung von A mit D verflüchtigen kann, so werden beide in dieser Temperatur zersetzt, wenn auch A und B den stärksten Verwandtschaftsgrad haben würde, AD wird verflüchtigt und CD bleibt zurück. Beispiel: Ein Gemenge von phosphorsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kali wird bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft nicht zersetzt, aber einem höheren Wärmegrade ausgesetzt, wird die Schwefelsäure mit dem Ammoniak sublimirt, und es bleibt phosphorsaures Kali zurück.

Wenn im Gegentheil die 4 Körper, A, B, C und D, unter sich eine solche Verwandtschaft haben, dafs sie zu einer einzigen Zusammensetzung, ABCD, verbunden werden können, aber eine Verbindung von B mit C bei einer höheren Temperatur flüchtig wäre, so wird ABCD in dieser Temperatur in BC, welches sich verflüchtigt, und zu AD, welches zurückbleibt, zersetzt. Beispiele

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0330-6
DFG

hievon geben alle diejenigen Körper, welche mit Hinterlassung der nicht flüchtigen Bestandtheile durch Destillation zersetzt werden. — Doppelsalze, worin Ammoniak und eine flüchtige Säure eingehen, werden durch Destillation auf die Art zerlegt, daſs sich das Ammoniak mit der Hälfte der Säure sublimirt und die andere Basis in Verbindung mit der rückständigen Hälfte zurückbleibt. Zu dieser Modification gehören auch Knallgold, Knallsilber u. m. a., obgleich ihre explodirende Kraft sich nur durch elektrochemische Ansichten erklären läſst.

c) Modificationen von der verschiedenen Auflöslichkeit der Körper. Unsere Untersuchungen geschehen gewöhnlich mit Auflösungen, in welchen das Auflösungsmittel eine sehr wichtige Rolle spielt und öfters durch seine Affinität oder seinen Mangel an Affinität zu dem einen oder dem anderen von den Produkten, ein ganz anderes Resultat bestimmt, als man nach der Regel erwarten sollte.

Wenn zwei Körper, A und B, zu einem dritten, C, Verwandtschaft haben, und streben, jeder für sich, damit verbunden zu werden, aber der eine oder der andere mit C eine in Wasser unauflösliche Verbindung giebt, so scheidet sich diese unauflösliche Verbindung ab, wenn diese Körper, in Wasser aufgelöst, gemischt werden. Hat A zu C gröſsere Verwandtschaft als B, aber ist BC unauflöslich, so schlägt sich, der Gegenwirkung des ursprünglichen Verwandtschaftsgrades ungeachtet, eine gröſsere Quantität CB nieder, als sich nach der Regel würde gebildet haben, wenn CB auflöslich gewesen wäre, weil das niedergeschlagene sich der Einwirkung des aufgelösten entzogen hat, und weil die Verwandtschaft von A zum Auflösungsmittel seine Affinität zu C vermindert. Je mehr BC sich einer vollkommenen Unauflöslichkeit nähert, eine um so gröſsere Quantität davon wird gebildet und umgekehrt. Ist dagegen der Unterschied zwischen der Verwandtschaft von A und B zu C sehr groſs, so entsteht kein BC, sondern B übt seine Verwandtschaft auf das Auflösungsmittel aus. Beispiel: Wenn eine Auflösung von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0331-2 DFG

salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Weinsteinsäure gemischt wird, so schlägt sich weinsteinsaurer Kalk nieder, obgleich die Weinsteinsäure schwächer als die Salzsäure ist, weil weinsteinsaure Kalkerde in Wasser beinahe unauflöslich ist. Dagegen kann weder Boraxsäure noch Kohlensäure die geringste Menge Kalkerde daraus niederschlagen, obgleich die Verbindung beider mit Kalkerde schwerauflöslich ist; denn die Verwandtschaft dieser Säuren ist viel schwächer als die der Salzsäure.

Wenn zwei zusammengesetzte Körper, AB und CD, in Wasser aufgelöst und vermischt werden, und wenn A und B den stärkeren Verwandtschaftsgrad haben, aber A mit D eine unauflösliche Verbindung giebt, so wird AD sogleich niedergeschlagen und CB bleibt in der Auflösung zurück. Ist AD nicht unauflöslich, aber nur schwerauflöslicher als AB, CD und CB, und dampft man die Auflösung ab, so schieſst AD an; oder wenn AD die Neigung zu efflorescirren hat, und das Gemenge sich selbst überlassen wird, so efflorescirt AD allmählig, und CB bleibt in der Auflösung zurück. Diese Modification der Regel hat sehr wenige Ausnahmen, und diese ausdrücklich nur bei solchen Gelegenheiten, wenn der Unterschied zwischen den Verwandtschaftsgraden bei AB und CD unendlich groſs ist. Beispiel: Wenn eine Auflösung von salzsaurem Kalk mit boraxsaurem oder kohlensaurem Ammoniak gemischt wird, so schlägt sich boraxsaure oder kohlensaure Kalkerde nieder, weil diese Verbindung unauflöslich ist, und weil die Dazwischenkunft der Verwandtschaft des Ammoniaks zur Salzsäure das bewirkt, was die Boraxsäure oder die Kohlensäure in dem oben angeführten Beispiele nicht allein zu Wege bringen konnte. — Wenn eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit einer Auflösung von salzsaurem Natron gemischt und die Auflösung abgedampft wird, so schieſst salzsaures Natron während des Abdampfens an, obgleich das Natron die stärkste Basis, und die Schwefelsäure die stärkste Säure ist, weil salzsaures Natron von allen Verbindungsarten zwischen diesen Säuren und Baseu bei diesem Wärmegrade die schwerauflöslichste ist. Wird

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0332-8
DFG

aber das Gemenge einer Kälte von 3 Graden ausgesetzt, so krystallisirt schwefelsaures Natron, weil dieses in dieser Temperatur die schwerauflöslichste Verbindung ist. — Aus dem Gemenge von ein Wenig salzsaurem Natron mit vielem kohlensauren Kalk, welches bisweilen im Mörtel vorkommt, efflorescirt kohlensaures Natron, welches öfters, in Form einer feinen Wolle, alte Mauern an solchen Stellen bekleidet, wo sie gegen Regen geschützt sind.

d) Modificationen eigenthümlicher Verbindungsarten der Körper, die auf einander zu wirken kommen. Wenn 2 Körper, A und B, streben, sich zwischen einem dritten, C, zu theilen, dessen Menge zur Sättigung beider nicht hinreicht, so geschieht es, daſs, wenn A zu B Verwandtschaft hat, sich A zwischen C und B theilt. Beispiel: Wenn gewisse Metallsalze, z. B. salzsaures Goldoxyd oder salzsaures Eisenoxyd, mit überschüssigem kaustischen Ammoniak vermischt werden, so würde sich eigentlich die Säure zwischen dem Oxyd und dem Alkali theilen, welches auch geschieht, so lange das Ammoniak nicht vorwaltet; dann aber theilt sich dieses so zwischen der Säure und dem Oxyd, daſs man salzsaures Ammoniak und Knallgold, oder ammoniakhaltiges Eisenoxyd bekommt.

Zu dieser Modification können auch die veränderten Zersetzungserscheinungen gerechnet werden, die in der Neigung gewisser Säuren, saure Salze zu bilden, ihren Grund haben, wodurch ihre neutralen Verbindungen von den schwächsten Säuren öfters zu sauren zersetzt werden; z. B. phosphorsaurer Kalk, welcher unauflöslich ist und eine so groſse Vereinigungs-Verwandtschaft besitzt, daſs er von keinem der stärkeren Salzbasen zersetzt werden kann, wird von sehr schwachen Säuren mit groſser Leichtigkeit zersetzt, indem er sich in sauren phosphorsauren Kalk verwandelt, welcher dann nur von stärkeren Säuren, nach Verhalten ihrer Masse, mit ihrem ursprünglichen Verwandtschaftsgrade zusammengelegt, zersetzt werden kann.

Hieher gehört auch sowohl die Neigung gewisser Basen, mit verschiedenen Säuren basische Salze zu bilden, als sich mit anderen Salzen zu Doppelsalzen, sowohl neu-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0333-3 DFG

tralen als basischen, verbinden zu können. So z. B. kann eine Verbindung von Salzsäure mit Manganoxydul, Kupferoxyd, Talkerde u. m. a., von kaustischem Ammoniak nicht vollkommen niedergeschlagen werden, weil diese, obgleich ein jeder Partikel, der sich aus seiner Verbindung scheidet, sogleich unauflöslich wird, und also aufhört, durch seine anwesende Masse der Zersetzung entgegenzuarbeiten, sich mit dem Alkali in einem gewissen Verhältnisse zum Doppelsalze verbindet, welches von mehr zugesetztem Ammoniak nicht verändert wird. Bei der Lehre von den Salzen haben wir solche Beispiele gesehen.

Unter dem Namen: prädisponirende Verwandtschaft, hat man eine andere, zu dieser Modification gehörige Veränderung der Vereinigungs-Verwandtschaft aufgeführt. Diese ist folgende:

Wenn man zu den Verbindungen, AB und CB, einen dritten Körper, D, setzt, welcher auch zu B Verwandtschaft hat, jedoch in geringerem Grade als A oder C, so müfste sich, der Regel nach, kein DB bilden. Dieses geschieht dessen ungeachtet unter folgenden Umständen: *a)* Wenn AB zu DB eine viel stärkere Verwandtschaft hat als zu CB, wobei D das stärkste C aus seiner Verbindung mit B treibt, und dieses durch eine Verwandtschaft, zusammengesetzt aus der von D zu B und aus der von AB zu DB, deren Summe gröfser ist als die Summe der Verwandtschaft von C zu B und von AB zu CB. Beispiel: Die Zersetzung des Wassers bei der Auflösung von Eisen oder Zink in verdünnter Schwefelsäure. *b)* Wenn AB eine gröfsere Verwandtschaft zu $C\frac{1}{2}B$ als zu CB hat, so verbindet sich die andere Hälfte von B mit D zu DB, durch eine Verwandtschaft, die aus der von D zu B und der von AB zu $C\frac{1}{2}B$ zusammengesetzt ist. Beispiel: Die Auflösung des Silbers in einer kochendheifsen Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd.

Es giebt gewifs noch mehrere Variationen der Verwandtschaftsgesetze, besonders bei der Zusammenwirkung mehrerer Körper; sie lassen sich jedoch alle auf die vorher angeführten einfachern Beispiele zurückführen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0334-9 DFG

Von der Analyse unorganischer Stoffe.

Zu den unorganischen Stoffen rechne ich hier solche, welche nicht von lebenden Körpern, d. h. Pflanzen oder Thieren, gebildet werden, oder welche nicht durch deren Zerstörung in Feuer, durch Verwesung oder durch die Wirkung von Säuren, Alkalien u. m. a. hervorgebracht worden sind; ich verstehe damit eigentlich sogenannte Fossilien, Mineralwasser und künstliche Produkte von Körpern, die keinen organischen Ursprung haben.

Die chemische Analyse setzt die Kenntnisse, die Beurtheilungskraft und die Genauigkeit des Chemikers zugleich auf die Probe. Er muſs dabei bestimmen, sowohl welche die Stoffe sind, die der Körper enthält, den er untersuchen will, als das quantitative Verhältniſs, welches sie unter einander haben. Die Analyse ist also von zweierlei Art, qualitativ und quantitativ, von welchen die erstere immer in einem eigenen Versuche der letzteren vorgehen muſs, weil es unmöglich ist, zu dem Verfahren, nach welchem das quantitative Verhältniſs am besten bestimmt werden kann, einen Plan zu machen, ehe man weiſs, welche Bestandtheile der Körper enthält.

Die Gegenstände analytischer Untersuchungen können sich in verschiedenen Aggregationsformen befinden, d. h. feste, flüssige und luftförmige Körper sein; die analytische Methode wird für eine jede dieser Formen verschieden.

1. Die Analyse fester Körper.

Der erste Moment der Analyse eines jeden festen Körpers soll angeben, wie viel Wasser, oder, bei gelinder Erhitzung, flüchtige Theile er enthalten kann. Die meisten Mineralien schlieſsen eine geringe Menge Wasser in sich ein, welche ihrer Zusammensetzung öfters nicht gehört, aber womit sie, durch das von der Oberfläche der Erde eindringende Wasser, ihre Zwischenräume gefüllt haben. Man findet deswegen immer, daſs der frische Bruch eines Gesteins im ersten Augenblick seiner Abson-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0335-5
DFG

derung nafs ist. Verschiedene krystallisirte Mineralien enthalten wirkliches Krystallwasser, andere, im Gegentheil, blofses Decrepitationswasser, und zerknistern mit Heftigkeit, wenn sie schnell erhitzt werden; poröse, erdförmige oder weiche Mineralien enthalten immer sehr viel Wasser, welches nur hygroscopisch und aus derselben Ursache und nach denselben Gesetzen eingesogen ist, die ich bereits im ersten Theile, bei der Kraft der Kohle, Luft und Wasser zu absorbiren, erwähnt habe. Wird die Menge des Wassers nicht bestimmt, so verschwindet es während der Analyse, und giebt einen Verlust, dessen Ursache man dann nicht angeben kann.

Ein Fossil kann aufser Wasser andere flüchtige Stoffe, gewöhnlich Kohlensäure, bisweilen Flufsspathsäure oder Salzsäure, und dann und wann arsenichte Säure oder überschüssigen Sauerstoff enthalten; oder es kann sich noch mehr oxydiren lassen. In allen diesen Fällen mufs das Mineral in einer mit tubulirter Vorlage versehenen Retorte geglüht werden, aus deren Röhrenöffnung man eine gläserne Röhre in einen dienlichen Apparat leitet, um die gasförmigen Stoffe aufzusammeln. Man bedient sich zu diesen Versuchen am besten kleiner Retorten von ächtem Porzellan, die eine hinreichend hohe Temperatur vertragen können; aber in Ermangelung dieser, kann man kleine gläserne Retorten anwenden, welche man, wenn der Versuch in gelinder Hitze, z. B. in der Flamme einer Weingeistlampe, gemacht wird, selbst am besten vor der Glasblaserlampe, aus einem weniger leichtflüssigen Glase bläst.

Man wägt zuerst die Retorte, und wenn diese auf der Waage in Gleichgewicht steht, legt man den zur Untersuchung bestimmten Körper, nach den Umständen ganz oder zerstofsen, hinein, und wägt ihn in der Retorte. Man weicht dadurch bei seinem Einlegen dem Verlust aus, welcher sonst mit voller Sicherheit nicht vermieden werden konnte, wenn das Pulver zuerst gewogen und dann in die Retorte gelegt würde. Der Hals der Retorte wird jetzt mit der Vorlage, mittelst einer biegsamen Röhre

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0336-0 DFG

von Cautschuk, am liebsten ohne Fuge, z. B. eine solche, die man beim Abschneiden einer gewöhnlichen Cautschuksflasche erhält, zusammengeheftet. Nur auf diese Art kann man verhüten, dafs von Pfropfen oder von Lutum herrührendes Wasser in die Vorlage kommt. Man legt die Kugel der Retorte in einen kleinen Tiegel ein, umgiebt sie mit Sand und erhitzt sie darauf allmählig bis zum Glühen. Retorten von Porzellan werden unmittelbar zwischen Kohlen in kleinen Zugöfen erhitzt. Wenn die Masse in der Retorte glüht, kann man das Feuer aufhören lassen, wenn sich keine Gasentwickelung eingestellt hat, in welchem Fall die Feuerung fortgesetzt wird, so lange das Gas sich entwickelt. Nachdem der Apparat abgekühlt ist, findet man gewöhnlich in dem Halse der Retorte ein Wenig Wasser, welches mit einem am Ende eines Eisendraths befestigten Löschpapier, oder auf die Art herausgeschafft werden kann, dafs die Retorte wieder erwärmt wird und man eine gläserne Röhre in den Hals der Retorte einführt, und durch diese Röhre die Luft an sich saugt, wobei das Wasser nach wenigen Augenblicken abdampft. Dieses ist aufserdem eine Vorsichtsmafsregel, die man mit der Retorte beobachten mufs, ehe sie zum Versuche angewandt wird, um alle Feuchtigkeit daraus zu entfernen. Die Retorte wird mit ihrem Inhalt gewogen, und was sie weniger wiegt als vorher, ist Glühverlust.

Verschiedene Mineralien, z. B. Glimmer, Pyroxen u. m. a., geben einige wenige Tropfen eines sauren Wassers, worin die Säure Flufsspathsäure ist, welches man theils durch die Kieselerde, welche der Tropfen nach dem Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Glase zurückläfst, theils durch die gelbe Farbe, welche die Säure dem Fernambuckpapier mittheilt, erkennt. Bisweilen ist die Säure in diesem Wasser Flufs-Boraxsäure, sie giebt dann keine Zeichen einer Aetzung des Glases, und das Fernambuckpapier wird an der Stelle, wo es von der sauren Flüssigkeit getroffen wird, erst gelb, aber nach dem Trocknen weifs. Es versteht sich von selbst, dafs wenn irgend ein anderer Stoff als Wasser zugleich überdestillirt, dieser

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0337-6 DFG

auch nach den Regeln, die ich angeben werde, untersucht werden muſs.

Der zweite Moment der Analyse ist, den festen Körper in den aufgelösten Zustand zu versetzen. Dieses kann geschehen, entweder unmittelbar durch Auflösung in einer Säure, oder, wenn der Stoff nicht davon angegriffen wird, nach vorhergegangenem Glühen mit einem Alkali, wodurch die vorher unauflösliche Verbindung zerstört wird und seine Bestandtheile die Eigenschaft, von Säuren aufgenommen zu werden, wiedererhalten.

Man bedient sich zur Auflösung theils der Salzsäure, theils eines Gemenges von Salpetersäure und Salzsäure *); letzteres wird besonders angewandt, wenn der zur Untersuchung bestimmte Körper Stoffe enthält, die zu ihrer Auflösung oxydirt werden müssen. Diejenigen Stoffe, welche durch wiederholte Digestionen von den Säuren nicht aufgelöst werden können, sind entweder Kieselerde, oder beigemischte Theile eines fremden, in Säuren unauflöslichen, mehr zusammengesetzten Stoffes.

Der Stoff, den man zur Untersuchung bestimmt hat, wird fein gepulvert. Die gehörige Zersetzung hängt oft

---

*) Diese Auflösungen geschehen in Glaskolben, bei einer allmählig bis zum Kochen erhöheten Wärme. Der Glaskolben wird in einer Sandkapelle so auf die Neige gestellt, daſs er einen etwas kleineren Winkel als 45° gegen die Fläche der Kapelle macht, wodurch Verlust durch Aufbrausen oder Spritzen gänzlich vermieden wird. Je schwerflüssiger, je kieselhaltiger und je weniger bleioxydhaltiger das Glas ist, um so besser. Es ist mir sonst häufig begegnet, daſs das Glas in Digestion von den Säuren zerlegt wird, und ich weiſs keine bessere Art das Glas vorher zu prüfen, als Schwefelsäure oder concentrirte Salpetersäure einige Stunden darin zu kochen, und wenn man das Glas darauf nach dem Waschen weniger klar findet, so ist es sehr angegriffen, oder wenn es, so lange es naſs ist, klar bleibt, aber bei dem Trocknen, da, wo die Säure stand, unklar wird, so ist es weniger angegriffen, aber auf jeden Fall zu diesen Zwecken untauglich. Am besten ist es, wenn man sich des Königswassers nicht bedient, die Auflösung in einem mit eingebogenem Deckel versehenen Platinatiegel vorzunehmen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0338-2 DFG

gänzlich hievon ab. Härtere Stoffe, z. B. Mineralien, werden in Papier eingewickelt und auf einem Amboſs mit einem Hammer zerstückelt. Die erhaltenen Stücke werden in Mörsern von Calcedon oder Feuerstein gepulvert, und das Pulver darauf noch einmal auf einer Platte mit Läufer von derselben Steinart gerieben und geschlämmt. In Ermangelung von Mörser und Platte von Calcedon kann man sich solcher von Porphyr bedienen; aber diese Steinart ist minder fest und mischt leicht abgenutzte Theile dem feingeriebenen Pulver bei. Die allgemeine Vorschrift ist, den Stein vor oder nach dem Pulvern zu wiegen, und von der erhaltenen Vermehrung zu beurtheilen, was er vom Mörser genommen hat; aber diese Vorschrift, so einfach sie zu sein scheint, ist ganz unmöglich zu bewerkstelligen; denn wenn man auch, um das Stäuben zu verhüten, das Steinpulver unter Wasser reibt, so hat es seine beinahe unüberwindliche Schwierigkeiten, alles mit einer solchen Vollkommenheit zum Wiegen aufzusammeln, daſs man von dieser Genauigkeit einigen Nutzen haben könnte. Es wäre wohl leichter, vor und nach dem Pulvern den Mörser zu wiegen, und die Vermehrung des Gepulverten an Gewicht durch die Abnutzung des Mörsers zu berechnen; aber dieses ist selten von solcher Wichtigkeit, daſs etwas Wesentliches dadurch gewonnen wird.

Man erhitzt das Pulver in einem gewogenen Platinatiegel bis zum Glühen, um die hygroscopische Feuchtigkeit zu entfernen und den Staub zu zerstören, welcher letztere während des lange fortgesetzten Pulverns aus den Kleidern gesammelt wird, und wiegt es darauf in einer gläsernen Schale, ehe es noch Zeit gehabt hat, von hygroscopischem Wasser, welches alle pulverförmige Körper allmählig anziehen, sein Gewicht zu vermehren. Dabei ist auch zu erinnern, bei allem Wiegen den Körper, der gewogen werden soll, nicht aus einem kälteren Zimmer in ein wärmeres zu bringen, in welchem Fall es von Feuchtigkeit sogleich schwerer wird. Man übersieht leicht solche kleine Umstände, aber bei einer genauen Analyse

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0339-1 DFG

ist es nöthig, sie mit der gröfsten Aufmerksamkeit zu beobachten.

Die zur Untersuchung vorfallenden Stoffe sind Verbindungen oxydirter oder brennbarer Körper. Ich werde die Analyse der oxydirten Körper erst erwähnen, weil die brennbaren, um getrennt werden zu können, durch die analytische Operation oxydirt werden müssen. Die in Säuren auflöslichen Stoffe werden in den Gefäfsen, worin sie aufgelöst werden sollen, abgewogen, weil das Hinbringen eines trockenen Pulvers aus dem einen Gefäfse ins andere selten ohne Verlust möglich ist. Sie werden darauf mit der Säure übergossen. Einige Stoffe, die sich vor dem Glühen in Säuren leicht auflösen lassen, verlieren bei dem Glühen diese Eigenschaft, z. B. die meisten wasserhaltigen Bi- und Trisilicate von Kalk- und Thonerde; von diesen wendet man zur Bestimmung des Wassergehalts einen eigenen Theil, und einen anderen zur Auflösung in Säure an.

Das Glühen der in Säure unauflöslichen Stoffe geht folgendermafsen zu: Das feingeriebene Steinpulver wird in einem Tiegel von Platina mit feingeriebenem basischen kohlensauren Kali, wobei man sich einer an den Enden abgerundeten gläsernen Röhre bedienen kann, vermischt, und, nachdem die Mischung gehörig geschehen (wozu eine ziemlich lange Zeit nöthig ist), streicht man die gläserne Röhre in einer kleinen Menge gepulvertem kohlensauren Kali, welche darauf in den Tiegel gelegt wird, ab. Verschiedene Körper erfordern verschiedene Quantitäten Alkali; man nimmt gewöhnlich das 3 bis 5fache des Gewichts des Steinpulvers. Man setzt die trockene Masse, in den mit seinem Deckel versehenen Platinatiegel, einer Anfangs gelinden Hitze aus, die nachher bis zum Schmelzen der Masse geht, falls sie geschmolzen werden kann. Wenn man sie zu schnell schmelzt, so geräth sie durch das Entweichen des kohlensauren Gases in Kochen, es spritzen Theile davon umher, und gehen zwischen dem Deckel und dem Tiegel heraus. Die Probe mufs dann wie-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0340-2
DFG

wiederholt werden. Ein stundenlanges Glühen ist öfters mehr als hinreichend.

Mehrere Mineralien lassen sich vom kohlensauren Alkali nicht zerlegen, sondern können nur durch Glühen mit kaustischem Alkali aufgeschlossen werden. Hierher gehören alle diejenigen, welche Zirkonerde, Tantalsäure oder Zinnoxyd enthalten, und sie sind um so schwerer zu zerlegen, je mehr sie von diesen Stoffen enthalten. In diesem Fall mufs man einen Tiegel von Silber anwenden; das gewogene Steinpulver wird zuerst eingelegt und dann mit dem 4 bis 6fachen seines Gewichts Kalihydrat gemischt. Diese Operation erfordert viele Vorsicht, weil das Kalihydrat leicht schmilzt und das Verjagen des Wassers ein heftiges Kochen und Umherspritzen verursacht, wodurch Theile der geschmolzenen Masse leicht herausgeworfen werden können. Der Tiegel mufs daher tief und mit einem nach innen zu convexgebogenen Deckel bedeckt sein. Das Glühen geschieht am besten über einer mit zirkelförmigem Dochte und mit einer kurzen Esse von Eisenblech versehenen Weingeistlampe, weil diese Vorrichtung eine hinreichende Hitze giebt, die besser regiert werden kann, und man braucht nicht zu befürchten, dafs in einer zu hohen Temperatur der Tiegel schmilzt. Nachdem das Kochen aufgehört hat, wird die Hitze bis zum Glühen erhöht, womit man wenigstens eine Stunde fortfährt.

Nach beendigtem Glühen wird der Tiegel abgekühlt und die Masse in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Dieses wird auf die Art am besten bewerkstelligt, dafs man die Masse aus dem Tiegel herausnimmt, welches, wenn man sich des kohlensauren Kali's bedient hat, sehr leicht geht. Man kehrt den Tiegel über einem passenden gläsernen Gefäfse um, und durch wiederholtes gelindes Zusammendrücken der Oeffnung des Tiegels, welches jedoch die Federkraft des Metalls nicht übersteigen darf, löst sich die Masse bald ab und fällt ins Glas. Das noch im Tiegel festsitzende wird mit verdünnter Salzsäure abgelöst und zu der im Glase befindlichen Salzmasse gegossen. Sie wird hier mit Wasser übergossen und das Gefäfs mit ei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0341-8 DFG

nem nach innen zu gebogenen, dem Uhrglase ähnlichen Glase bedeckt. Es wird Salzsäure zugesetzt, so lange noch etwas unaufgelöst ist, und wenn alles Aufbrausen aufgehört hat, wird das Gefäfs in gelinde Wärme gebracht, um alle Kohlensäure zu entfernen, weil das von seinem Entweichen während des Abdampfens verursachte Umherspritzen immer Verlust mit sich führt. Ist die Zersetzung vollkommen gewesen, so ist die Auflösung klar und es bleibt nichts unaufgelöst zurück, oder wenn etwas unaufgelöstes sich in der Flüssigkeit befindet, so bildet es leichte Flocken, die einem eben niedergeschlagenen Stoffe ähneln. Ist im Gegentheil noch ein Theil des Minerals unzersetzt, so liegt es schwer am Boden, und wenn man mit einem gläsernen Stabe darin umrührt, so fühlt es sich wie feiner Sand an. Es ist dann am besten, den Versuch mit einer neuen Portion zu wiederholen. Die gewöhnliche Ursache hiervon ist Mangel an Sorgfalt beim Schlämmen, wodurch weniger feine Theile eingemengt gewesen waren.

Wenn das Glühen mit kaustischem Kali geschieht, so kann die Masse nicht aus dem Tiegel genommen werden. Man reinigt dann die äufsere Seite des Tiegels und stellt ihn in eine Schale von ächtem Porzellan, damit die durch die Effervescenz umhergeworfenen Theile abgespült und zur Auflösung gesammelt werden können. Man setzt einen Ueberschufs von Salzsäure zu, bis die Masse zur klaren Flüssigkeit völlig aufgelöst ist. Dasjenige, was von der Säure nicht aufgelöst wird, ist gewöhnlich noch unzerlegtes Steinpulver, welches man einem neuen Glühen unterwerfen mufs, bis endlich keine in der Säure unauflösliche Theile zurückbleiben. Thonhaltige krystallisirte Fossilien geben oft nach 3 bis 4 Mal wiederholten Glühungen unaufgeschlossene Rückstände, die man aufs Neue glühen mufs.

(Wegen der Schwierigkeit, womit die Zersetzung dieser Mineralien verknüpft ist, schlug Chenevix vor, sie mit dem 3 bis 4fachen ihres Gewichts gebrannten Borax zu schmelzen, wovon sie in der Weifsglühhitze meistentheils zum klaren Glase aufgelöst werden. Dieses hat

den Vortheil, daſs die Operation in einem Platinatiegel geschehen kann, wobei man einen beliebigen Grad von Hitze anwenden darf; aber es hat den Nachtheil, daſs wenn man die Masse in Salzsäure auflöst, die Boraxsäure unauflöslich wird und sich nicht auflöst, so lange die oben befindliche Flüssigkeit sauer ist. Diese Masse fordert daher zu seiner Auflösung eine groſse Menge Wasser, und wenn nachher Erden und Metalloxyde daraus niedergeschlagen werden, so ist man nicht sicher, daſs nicht etwas Boraxsäure sich im Niederschlage befindet, weshalb das Gewicht desselben höher ausfällt, als es sein sollte. Ich kann also diese analytische Methode für quantitative Untersuchungen nicht empfehlen.)

Nachdem nun die mit Alkali geglühte Steinmasse in Salzsäure völlig aufgelöst wurde, ist man sicher, daſs die Bestandtheile des Fossils getrennt sind. Man muſs nun untersuchen: *a)* welche sie sind, und *b)* in welchen Quantitäten sie sich darin befinden.

Qualitative Untersuchung.

Bei der qualitativen Untersuchung muſs man im Fossil alle die Stoffe suchen, welche man darin zu vermuthen Anlaſs hat, und Beweise darlegen, daſs sich keine andere darin befinden. Man thut daher am besten, einen bestimmten Theil des zu untersuchenden Körpers dazu anzuwenden, welchen man nicht mit so groſser Genauigkeit zu wiegen braucht.

A. Zum Abscheiden der Kieselerde wendet man in der qualitativen und quantitativen Probe ein gleiches Verfahren an. Die erhaltene Auflösung wird in einer mit Papier bedeckten Schale bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft. Man bedient sich am liebsten der Platinaschalen, oder, in Ermangelung dieser, der Schalen von ächtem Porzellan. Ist die Auflösung in Königswasser geschehen, oder enthält ein Mineral einen Stoff, der Chlor entwickeln kann, z. B. Mangan, Cerium u. a., so darf man die Auflösung nicht in Platinagefäſsen abdampfen, weil das Metall davon angegriffen und das Resultat der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0343-9 DFG

Analyse zerstört wird, sondern man bedient sich dann des Porzellans. Man muſs sich nie des Glases bedienen, weil dieses niemals von so guter Qualität erhalten werden kann, daſs es nicht gegen das Ende der Abdampfung zerlegt zu werden anfängt. Die Hitze darf nicht so stark sein, daſs die Flüssigkeit in Kochen kommt, denn die auf das übergelegte Papier hinaufgesprützten Theile gehen verloren. Gegen das Ende der Operation thut man am besten, die erstarrende Masse umzurühren, bis sie völlig trocken ist und nicht mehr nach Salzsäure riecht, weil, ohne diese Vorsicht, sich beim Zugieſsen von Wasser ein Theil der Kieselerde wieder auflöst. Wenn die Masse eingetrocknet ist, so haben oft Eisenoxyd, Thonerde und Talkerde ihre Säure verloren, und sie würden beim Uebergieſsen mit Wasser unaufgelöst bleiben, wenn man diese Säure nicht ersetzte. Man durchfeuchtet daher die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure, bedeckt das Gefäſs mit einer Glasscheibe und läſst es so eine oder ein Paar Stunden stehen, worauf es mit Wasser versetzt und die Auflösung filtrirt wird. Das auf dem Filtrum Zurückbleibende ist Kieselerde. Ist man genöthigt gewesen, kaustisches Alkali im Silbertiegel anzuwenden, so enthält die so erhaltene Kieselerde salzsaures Silberoxyd, welches, nachdem die Kieselerde mit Wasser ausgewaschen worden ist, durch Waschen mit kaustischem Ammoniak, welches das Silbersalz auflöst, ausgezogen wird.

Daſs es Kieselerde und nichts anderes sei, ergiebt sich aus Folgendem: Sie muſs weiſs sein, bei dem Glühen noch weiſser werden und eine leichte erdige Masse bilden. Mit concentrirter Salzsäure digerirt, muſs diese nichts auflösen und nicht davon gefärbt werden. Auf Kohle vor dem Löthrohr mit einem gleichen Gewicht Natron geschmolzen, muſs sie ein klares, farbenloses Glas geben; und vor dem Glühen mit einer hinreichenden Quantität kohlensaurem Natron gekocht, muſs sie, nach Pfaffs Versuchen, zur farbenlosen Flüssigkeit, die in der Abkühlung gelatinirt, vollkommen aufgelöst werden. Alle davon abweichenden Verhältnisse zeigen eine fremde Beimischung an und er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0344-5 DFG

fordern, dafs die Kieselerde, gleich dem Steinpulver, mit Alkali aufs Neue behandelt wird, um zum Abscheiden der fremden Stoffe wieder aufgelöst zu werden.

B. Die filtrirte Auflösung enthält jetzt die übrigen Bestandtheile in Form salzsaurer Salze aufgelöst. Um auszumitteln, welche sie sind, fängt man an, kaustisches Ammoniak zuzusetzen, bis die Flüssigkeit schwach nach Ammoniak riecht. Ein Ueberschufs dieses Alkali's ist dabei nothwendig, weil sonst der Niederschlag basische salzsaure Salze enthält, die sich während des Waschens öfters im Waschwasser aufzulösen anfangen, und dadurch irre leiten. Ein grofser Ueberschufs darf, im Gegentheil, nicht zugesetzt werden, weil er ein Wenig Thonerde auflöst. Das Ammoniak scheidet alle schwächere Basen als dieses Alkali ab, und läfst nur Baryt-, Strontian-, Kalk- und Talkerde und einen Theil Manganoxydul in der Flüssigkeit zurück. Hatte man versäumt, das Eisen im Zustande von Eisenoxyd zu bringen, so bleibt auch ein Theil Eisenoxydul in der Auflösung. Hat die Flüssigkeit Zink, Nickel, Kupfer oder Kobalt enthalten, so bleibt der gröfste Theil dieser Oxyde in dem überschüssigen Ammoniak aufgelöst.

C. Das Ammoniak schlägt die eigentlichen Erden und Metalloxyde nieder. Man läfst den Niederschlag in einem Gefäfse, welches, um die Einwirkung der Kohlensäure zu verhindern, wodurch kohlensaure Kalkerde niedergeschlagen werden würde, mit einer geschliffenen Glasscheibe luftdicht bedeckt werden kann, zum Niederfallen stehen. Die Flüssigkeit wird so schnell wie möglich filtrirt und der Niederschlag wird auf dem Filtrum mit kochendem Wasser gewaschen. Nachdem man zu filtriren angefangen hat, darf der Operator diese Arbeit nicht eher verlassen, bis der Niederschlag anfängt sich dem völligen Auswaschen zu nähern, wenn man anders einer Einmischung von kohlensaurer Kalkerde entgehen will.

D. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Hydrothionalkali auf einen möglichen Metallgehalt geprüft. Entsteht ein Niederschlag, so

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0345-0 DFG

wird das Niedergeschlagene vor dem Löthrohr untersucht, welches die besten und leichtesten Kennzeichen für unorganische Körper abgiebt. Bei einem jeden Metalloxyde habe ich angeführt, welche Erscheinungen es bei den Löthrohrsversuchen hervorbringt, und ich verweise übrigens auf meine Abhandlung über die Anwendung des Löthrohrs *). — Einige Tropfen eines schwefelsauren Salzes geben zu erkennen, ob Baryt oder Strontianerde anwesend ist. Kleesaures Ammoniak schlägt Kalkerde nieder, und nachdem diese abgeschieden ist, wird phosphorsaures Natron zugesetzt, welches die Gegenwart der Talkerde anzeigt.

E. Der Niederschlag mit Ammoniak (von *C*) wird mit einer Lauge von kaustischem Kali behandelt, womit er in einem Gefäfse von Glas, Silber oder Platina erwärmt wird. Das Kali löst Thonerde und Beryllerde auf. Die Auflösung wird vom Unaufgelösten abfiltrirt. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure gesättigt, wovon so viel zugesetzt wird, dafs sich die zuerst niedergeschlagene Erde wieder aufgelöst hat, worauf die Flüssigkeit mit überschüssig zugesetztem kohlensauren Ammoniak niedergeschlagen wird. Es fällt dabei die Thonerde nieder, aber der Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak löst die Beryllerde auf, und wenn die Flüssigkeit filtrirt und, so lange sie nach Ammoniak riecht, gekocht wird, so scheidet sich die Beryllerde aus, die Flüssigkeit wird milchicht und setzt, wenn das Kochen aufhört, ein voluminöses, weifses Pulver ab. Wird kohlensaures Ammoniak in sehr grofsem Ueberschufs zugesetzt, so löst sich ein kleiner Theil Thonerde auf, die oft nach sehr langem Kochen die Flüssigkeit trübt, aber sie unterscheidet sich von der Beryllerde, theils durch ein anderes Ansehen und theils dadurch, dafs, wenn ein Wenig kohlensaures Ammoniak zugesetzt wird, sich die Beryllerde nach Verlauf von einer oder ein Paar Stunden auflöst, da die Thonerde hingegen unverändert bleibt.

Aus dem von kaustischem Kali Unaufgelösten zieht

*) Von der Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie; übersetzt von H. Rose. Nürnberg, 1821.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0346-6 DFG

kohlensaures Ammoniak Yttererde, Zirkonerde, Ceroxydul, Ceroxyd und Uranoxyd, die 3 ersten farbenlos, und die 2 letzten mit einer gelben Farbe aus.

Das in kohlensaurem Ammoniak nicht Aufgelöste wird von Salzsäure aufgelöst. Wenn etwas dabei unaufgelöst zurückbleibt, so ist es Kieselerde, Titansäure oder Tantalsäure, worüber das Löthrohr entscheidet.

Das Aufgelöste ist selten etwas anderes als ein Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxydul. Die Auflösung wird vollkommen, oder am liebsten so mit kaustischem Ammoniak neutralisirt, daſs nach einer kurzen kalten Maceration Eisenoxyd am Boden niedergeschlagen liegt, während die Flüssigkeit noch die gelbe Farbe behält, worauf das übrige Eisenoxyd durch ein neutrales, bernsteinsaures Salz mit alkalischer Basis niedergeschlagen wird. Das Manganoxyd wird darauf während des Kochens mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen. — Kommt Thonerde und Talkerde in dem zu prüfenden Stoffe zusammen vor, so enthält der letztere Niederschlag auch Talkerde, welche vom Ammoniak mit der Thonerde niedergeschlagen wurde. In diesem Fall werden sie durch Hydrothionammoniak getrennt, welches das Manganoxydul mit einer blassen, ziegelrothen Farbe (oder mit dunkeler Farbe, falls die Flüssigkeit, so wie es oft geschieht, noch Spuren von Eisen enthielt) niederschlägt. Die Talkerde wird dann durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und kaustischem Ammoniak entdeckt, wobei phosphorsaurer Ammoniaktalk niedergeschlagen wird.

In dem Falle, daſs man die Anwesenheit eines Alkali vermuthet, wird der gepulverte Stoff mit dem 5 bis 6fachen seines Gewichts kohlensaurer Baryterde gemischt, und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden stark geglüht, worauf die Masse in Salzsäure aufgelöst wird, und nachdem die Kieselerde auf die oben angeführte Art abgeschieden ist, wird die Baryterde mit Schwefelsäure gefällt. Die übrigen aufgelösten Stoffe werden durch basisches kohlensaures Ammoniak abgeschieden; die Niederschläge können gemischt und auf demselben Filtrum gesammelt und gewaschen werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0347-2 DFG

Das Durchgegangene wird abgedampft, und wenn es zu einem geringeren Volumen eingeengt worden ist, wird es mit ein Wenig kleesaurem Ammoniak versetzt, um einen Theil Kalkerde, der sich noch in der Flüssigkeit befinden kann, niederzuschlagen. Es wird darauf filtrirt, zur Trockne abgedampft und die Salzmasse zum Verjagen des Ammoniaksalzes erhitzt. Wenn sich ein Rückstand findet, so ist dieser ein saures schwefelsaures Salz mit alkalischer Basis. Bei der quantitativen Analyse werde ich nicht allein erwähnen, wie die Art des im Salze befindlichen Alkali ausgemittelt wird, sondern auch, wie man Alkali von Talkerde unterscheidet, welche letztere bei dieser Gelegenheit als schwefelsaure Talkerde zurückbleibt, wenn die Probe diese Erde enthielt. Eine andere Art, die weniger Umstände fordert, ist folgende: Man mischt 1 Theil geschlämmtes Steinpulver mit $2\frac{1}{2}$ Th. geschlämmtem Flufsspath, und nachdem die Mischung vollständig geschehen ist, wird sie in einen Platinatiegel gelegt und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dafs die Masse damit gerade zu einem Teige gebildet wird, worauf man sie gelinde erhitzt. Es entweicht kieselhaltige Flufsspathsäure, und nachdem der Ueberschufs von Schwefelsäure verjagt ist, können die in Wasser auflöslichen Salze vom Gypse ausgezogen und das Alkali nach gegebenen Vorschriften abgeschieden werden. Wenn man Veranlassung hat, fremde Einmischungen von Flufsspath zu befürchten, so destillirt man sich erst in Platinagefäfsen wasserhaltige Flufsspathsäure und wendet diese an, wobei man besser sieht, ob irgend ein Theil des Minerals unzersetzt ist, wenn die rückständige, zur Trockne abgedampfte Masse in Salzsäure aufgelöst wird, worauf man das Unaufgelöste mit neuer Flufsspathsäure behandelt. Nachdem alles aufgelöst ist, wird Schwefelsäure zugesetzt, die Masse wird abgedampft und gelinde geglüht, um alle Flufsspathsäure zu verjagen, welches besonders nöthig ist, wenn die Probe Kalk enthält.

Die Gewohnheit, diese Stoffe zu sehen und zu behandeln, erleichtert die Untersuchung sehr, aber sie giebt oft den älteren Chemikern ein Vertrauen zu ihrem Auge,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0348-7
DFG

welches bewirkt, daſs sie oft Untersuchungen versäumen, die ihre Beurtheilung geändert haben würden, und dieser Umstand macht, daſs der jüngere Chemiker öfters die qualitative Analyse vortrefflich macht, obgleich er aus mangelnden Handgriffen in der quantitativen fehlen kann; da es im Gegentheil bisweilen geschah, daſs die gröſsten Meister, aus zu vielem Vertrauen zu gewissen, weniger entscheidenden Kennzeichen und aus der mit den Jahren zunehmenden Trägheit eine Untersuchung vorzunehmen, die vielleicht doch nicht mehr als dasjenige, was man vorher vermuthet hatte, bestätigen würde, in ihren qualitativen Bestimmungen bedeutende Miſsgriffe begangen haben. Ich kann also nicht genug empfehlen, daſs die qualitative Untersuchung mit aller Umständlichkeit gemacht werde; und auſserdem, daſs sie zu einer guten Arbeit beiträgt, kann sie vielleicht dann und wann das Vergnügen gewähren, vorher unbekannte Stoffe oder Verbindungen zu entdecken.

Die qualitative Untersuchung der Verbindungen brennbarer Körper, z. B. Schwefelmetalle, Arsenikmetalle u. a., geschieht am besten auf dem trockenen Wege vor dem Löthrohr, nach den von mir in der erwähnten Abhandlung ausführlich angeführten Regeln; ich verweise also, um hier aller Weitläuftigkeit auszuweichen, auf diese hin. Will man im Gegentheil die Probe auch auf dem nassen Wege anstellen, so werden sie in Königswasser aufgelöst, und dadurch in Salze verwandelt, in welchen die Eigenschaft der metallischen Säuren, durch Alkalien sich von verschiedenen Oxyden nicht völlig abzuscheiden, die qualitative Probe oft so erschweren, daſs man ohne Beihülfe des Löthrohrs bedeutenden Irrthümern ausgesetzt werden würde.

Von den Stoffen, die in brennbarer Form zur Untersuchung vorkommen, geben einige Verbindungen mit Sauerstoff, die von Königswasser nicht aufgelöst werden, oder die sich nur unvollkommen davon auflösen lassen. Schwefelblei giebt schwefelsaures Bleioxyd, Silber, salzsaures Silberoxyd und Zinn setzt unauflösliches Zinnoxyd ab, wovon beinahe nichts aufgelöst wird, wenn das Auflösungsmittel nur Salpetersäure ist. Auf gleiche Art bleiben Mo-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0349-6 DFG

lybdänsäure und Wolframsäure unaufgelöst, wenn die Schwefelverbindungen dieser Metalle mit Königswasser behandelt werden.

Aus der concentrirten sauren Auflösung werden von zugegossenem Wasser Antimon und Wismuthoxyd nebst verschiedenen Metallsalzen, z. B. selensaures und schwefelsaures Silberoxyd und Bleioxyd, niedergeschlagen. Ammoniak schlägt die meisten Metalloxyde nieder und hält, aufser den metallischen Säuren, die Oxyde von Silber, Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink und Cadmium in der Auflösnng zurück. Kohlensaures Ammoniak, im Gegentheil, hält in der Auflösung zugleich mit den ebenerwähnten Oxyden (aufser dem Cadmiumoxyd) auch Uranoxyd und die Ceroxyde zurück. Kaustisches Kali löst sowohl die Oxyde von Zink, Blei und Zinn, als die Metallsäuren auf. Von kohlensauren, feuerfesten Alkalien werden so viele Metalloxyde in geringer Quantität aufgelöst, dafs nicht viel daraus geschlossen werden kann. — Metallisches Eisen schlägt Arsenik, Selenium, Antimon, Zinn, Wismuth, Blei, Kupfer und die edelen Metalle, mit Ausnahme von Silber und Quecksilber, auf welche es nur langsam wirkt, nieder. Von Zink werden alle diese und dabei Cadmium, welches nicht von Eisen gefällt wird, niedergeschlagen. Titanhaltige Auflösungen nehmen in verschlossenen Gefäfsen, wenn man Zink hineinlegt, nach einiger Zeit eine Purpurfarbe, und wolframhaltige eine hellblaue Farbe an. Hydrothionalkali *schlägt alle Metalle*, deren mit der Säure verbundenes Oxyd auf irgend eine Art Salzbasis ist, nieder; aber es löst alle die Oxyde auf, welche auf irgend eine Art die Rolle von Säuren spielen können, d. i. von Selenium, Arsenik, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tellur, Zinn, Gold, Platina und Rhodium. Es nimmt indessen doch das grüne Chromoxydul, Titansäure, Tantalsäure oder Kieselerde nicht auf, die also durch Hydrothionalkali von den Oxyden anderer elektronegativer Metalle abgeschieden werden können.

Nicht selten werden Salze oder salzartige Fossilien Gegenstände unserer Untersuchung, und diese fordern

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0350-8
DFG

eine andere Behandlung, wenn man die Natur der darin enthaltenen Säure entdecken will. Ich werde deswegen mit einigen Worten der Art, die Säuren zu entdecken und zu erkennen, welche von einem ganz unorganischen Ursprunge sind, erwähnen.

Schwefelsaure Salze mit alkalischer Basis werden daran erkannt, dafs sie auf Kohle vor dem Löthrohr entweder zu Hepar reducirt werden, wobei die Gegenwart des Schwefels nach Smithson am bequemsten dadurch entdeckt wird, dafs man auf blankes Silber einen Tropfen Wasser setzt, und die angeblasene Probe damit in Berührung bringt, wobei das Silber nach einer Weile vom Schwefel schwärzlich oder gelblich anläuft; oder wenn ein Metalloxyd Basis derselben ist, stofsen sie Dämpfe von schweflichter Säure aus. Ist das Salz in Salzsäure auflöslich, so wird die Schwefelsäure durch Niederschlagen mit salzsaurem Baryt abgeschieden; ist es im Gegentheil in Wasser oder Säuren unauflöslich, so glüht man es zuerst mit Alkali, und laugt es darauf mit Wasser aus, worauf die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt und mit Barytsalz niedergeschlagen wird. Der schwefelsaure Baryt wird von anderen schwerauflöslichen Barytsalzen dadurch abgeschieden, dafs diese in Säuren aufgelöst werden, wobei die schwefelsaure Baryterde unaufgelöst zurückbleibt. Phosphorsaure Salze kann man so erkennen, dafs sie in Wasser oder Säuren aufgelöst werden, und dafs aus dieser Auflösung die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen wird. Das phosphorsaure Bleioxyd wird durch Schmelzen auf Kohle vor dem Löthrohr nicht reducirt, und giebt nach dem Abkühlen eine unklare, hellgraue Perle, die im Augenblick der Erstarrung durch eine anfangende Krystallisation Fazetten annimmt. Vor dem Löthrohr mit Boraxsäure und einem kleinen Stück feinen Eisendrath geschmolzen, bekommt man davon eine kleine Kugel geschmolzenes Phosphoreisen. Salzsaure Salze lassen sich durch die Niederschläge, welche sie mit Blei- und Silbersalzen geben, erkennen. Flufsspathsaure werden beinahe immer von concentrirter

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0351-3 DFG

Salzsäure aufgelöst und werden durch Glühen mit Alkali nicht zersetzt; aber durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Flufssäure ausgetrieben und an ihrer Aetzung auf Glas erkannt. Man mischt das Salz und die Schwefelsäure in einem Gefäfse von Blei oder Platina zusammen, und bedeckt es mit einem mit Wachs überschmolzenen Glase, worin man mit einer Nadel gezeichnet hat. Das flufssaure Gas ätzt dann die Zeichnung ins Glas. Falls der untersuchte Stoff nur Spuren von Flufssäure enthielt, so erscheint die Aetzung nicht nach dem Abtrocknen des Wassers, aber es kommt jedesmal wieder hervor, wenn man aufs Glas haucht, so dafs es anläuft. Wenn eine geringe Menge einer flufssauren Verbindung mit einem kohlensauren Salze vermischt vorkommt, so wird gewöhnlich die Flufssäure mit dem kohlensauren Gase so geschwind weggeführt, dafs sie zu ätzen nicht Zeit hat. Man mufs dann die kohlensaure Verbindung erst auflösen oder sonst zerlegen, ehe man die Reaction der Flufssäure hervorzubringen sucht. Ein boraxsaures Salz wird daran erkannt, dafs es, mit einer Säure behandelt, in der Wärme vollkommen aufgelöst wird; aber nach dem Abkühlen die Boraxsäure in Schuppen absetzt. Wird die Masse mit Alkohol vermischt und angezündet, so brennt sie, wenigstens gegen das Ende der Operation, mit grüner Flamme. Arseniksaure Salze werden am Arsenikgeruch auf Kohlen vor dem Löthrohr erkannt. Ein Gemenge von arseniksauren und phosphorsauren Salzen, welches unter den Fossilen oft vorkommt, kann getrennt werden, wenn man die Säuren mit Bleiessig niederschlägt, worauf das arseniksaure Blei auf Kohle vor dem Löthrohr leicht reducirt werden kann, aber das phosphorsaure zu zu einer Kugel schmilzt, welche krystallisirt. Chromsäure wird durch Glühen mit Alkali entdeckt, dessen Auflösung eine gelbe Farbe bekommt, die auch durch kleinere Gehalte von chromsaurem Kali sehr merklich ist. Aus der neutralisirten Flüssigkeit wird die Chromsäure von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches nach dem Glühen grünes Chromoxydul giebt, niedergeschlagen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0352-9
DFG

Ich weise übrigens auf die in der Abhandlung vom Löthrohr, Seite 80 bis 117. für die Basen, und Seite 126 bis 134. für die Säuren, angegebenen Reactionsproben hin.

Quantitative Untersuchung.

Von allen chemischen Arbeiten ist nichts so schwer mit gehöriger Richtigkeit zu bewerkstelligen, als die quantitative Analyse, die besonders durch die Lehre von den chemischen Proportionen eine höhere Ausbildung gewonnen hat, sowohl durch die Verbesserungen in den analytischen Prozessen, welche man, um diese Lehre zu entwickeln und seine Resultate zu bestätigen, aufzusuchen genöthigt war, als durch die Probe von der Richtigkeit der Analyse, die man bei der Vergleichung des Resultats mit dieser Lehre erhält. So lange man nur durch Wiederholungen die Richtigkeit eines analytischen Versuchs prüfen konnte, und so lange in der absoluten Richtigkeit der Zahlen kein höheres theoretisches Interesse lag, bedient man sich seltener dieser beschwerlichen Probe, entdeckte seltener die Irrungen, die oft, ohne daſs man sie ahndet, gemacht werden; und das Treiben der analytischen Chemie war, in Ansehung ihres quantitativen Theils, mehr ein schweres und unsicheres Handwerk, als eine zu klaren Begriffen führende wahre wissenschaftliche Untersuchung. Nachdem die chemischen Proportionen und die Gesetze für die Quantitäten, in welchen sich die Körper vorzugsweise verbinden, bekannt zu werden anfingen, hat die quantitative Analyse einen besonderen Werth erhalten, und sie ist ein Mittel geworden, auch höhere Theile der Theorie der Wissenschaft auszumitteln und zu bestätigen. Aber um zu richtigen Resultaten zu gelangen, gehört ein Vermögen, das Manuelle dabei wohl auszuführen, und dieses Vermögen wird nur durch lange Uebung gewonnen, die auſserdem von einer natürlichen Anlage unterstützt werden muſs, ohne welche man in der genauen Analyse nicht weit gehen kann.

Anfänger in der Chemie müssen daher nicht versäumen, sich in quantitativen Analysen zu üben; denn ob-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0353-5 DFG

gleich es gewiſs nichts anderes als rein eine Handarbeit ist, so muſs man jedoch erinnern, daſs, ehe man sich zu dieser Handarbeit eingeübt hat, man nicht geschickt ist, in den höheren Theilen der Wissenschaft einen genauen Versuch anzustellen. Man muſs eine solche Gewohnheit haben, genau zu wiegen, aus einem Gefäſse in ein anderes zu gieſsen, ohne etwas zu verlieren und ohne den letzten Tropfen über den Rand nach der auswendigen Seite des Glases flieſsen zu lassen, und eine Menge kleiner Umstände beobachten, deren Versäumen oft eine sorgfältige Arbeit von mehreren Wochen vernichtet, daſs keine Zerstreuung, kein unvorhergesehener Umstand das Resultat verdirbt. Bevor man sich diese Gewohnheit erworben, hat man oft den Kummer gehabt, durch Nachlässigkeit oder Unbedachtsamkeit seinen Versuch zu verderben. Man muſs dabei immer als Grundsatz annehmen, einen so miſslungenen Versuch sogleich vom Anfang an zu wiederholen, ohne mit einer wahrscheinlichen Correction das Resultat verbessern zu wollen; denn so unangenehm es auch sein mag, wieder von Vorne anzufangen, so ist es doch weniger unangenehm, als nach einem mit groſser Mühe und langem Zeitaufwande endlich vollendeten Versuch, das innere Bewuſstsein zu haben, daſs das Resultat dieses Versuchs, ungeachtet allen Aufwandes an Geld, Zeit und Mühe, doch nicht völlig richtig sein kann, und folglich, sowohl für die Wissenschaft als für die eigene Belehrung des Analytikers, so gut als gar nicht gemacht angesehen werden kann. Nachdem man sich der chemischen Proportionen als Leitfaden für die quantitative Analyse zu bedienen angefangen, hat sich eine gröſsere Anzahl Chemiker als früher mit quantitativen Analysen zu beschäftigen angefangen, und weniger geübte Personen legten, vermittelst der Bestätigung, welche sie durch eine angebliche Uebereinstimmung mit den chemischen Proportionen ihrem Resultat gaben, ganz falsche Schluſsfolgen dar, deren Unrichtigkeit man durch diese Uebereinstimmung einzusehen oder zu ahnden verhindert wird. Es ist daher nöthig, sich auf die Annäherung unvollständiger Versuche

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0354-0 DFG

zu einem nach der chemischen Proportionslehre richtigen Verhalten nicht zu viel zu verlassen; besonders bei solchen Gelegenheiten, wenn mögliche Verhältnisse einander nahe liegen und bei welchen die äufserste Genauigkeit und die gröfste Geschicklichkeit des Operators oft nöthig sind, um zu bestimmen, welches von diesen das rechte ist.

Bei diesen Versuchen sind eine Menge Handgriffe nöthig, die gewifs dadurch am besten gelernt werden, dafs man sie von einer geübten Person ausführen sieht, aber wovon man sich auch vieles aus ihrer Beschreibung aneignen kann. Ich habe daher im vierten Theil, bei der Beschreibung eines jeden Instruments für sich, eine umständliche Nachricht über die Vorsichtsmafsregeln bei seinem Gebrauch gegeben, und der Leser wird bei den Artikeln: abdampfen, abgiefsen, filtriren, waschen, Tiegel u. m. a., den gröfsten Theil der näheren Vorschriften über die Art, diese Versuche anzustellen, die er nöthig haben kann, finden.

Die Quantität des zur Untersuchung geeigneten Stoffes wird nach der Empfindlichkeit der Wage gewählt. Es gelingt öfter im Kleinen, einen höheren Grad von Genauigkeit zu erreichen, als wenn man mit gröfseren Proben arbeitet, aufserdem dafs die Quantität anzuwendender Reagentien, und die Zeit zum Filtriren, Waschen und Abdampfen immer mit dem Gewichte des Probestücks zunehmen. Klaproth wandte bei seinen Analysen gewöhnlich 100 Gran an. Nach diesem Beispiel wählte ich die damit nahe übereinstimmende Quantität von 5 Grammen. Aber die Erfahrung hat mich nachher gelehrt, dafs dieses für die meisten Fälle zu viel ist. Ich ziehe 1 bis 2 Grammen vor, und wende von thonerdehaltigen Mineralien nicht mehr wie 1 Gramm an, weil die voluminöse Beschaffenheit der Thonerde nach dem Niederschlagen ein Auswaschen erfordert, welches von einer gröfseren Probe als dieses oft nicht in einer ganzen Woche vollbracht wird. In solchen Fällen, wo der eine oder der andere Bestandtheil in einer sehr geringen Menge in die Mischung eingeht, ist es immer am besten, die Menge derselben nach

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0355-6 DFG

einer besonderen größeren Probe für sich genau zu bestimmen.

Ich habe schon angeführt, wie die Kieselerde abgeschieden wird. Sie muſs, wie alle unorganische Stoffe, die nicht *flüchtig* sind, noch vor dem Wiegen geglüht werden, um alle Feuchtigkeit zu entfernen. Dieses Glühen geschieht am besten in kleinen, gewogenen Platinatiegeln, über einer mit cirkelrundem Dochte und einer kleinen Esse von Eisenblech versehenen Weingeistlampe. Bei diesem Glühen wird entweder das Filtrum verbrannt, oder es wird mit der Masse gewogen, worauf ein Theil zum Glühen abgewogen wird. Im ersten Fall bedient man sich eines Papiers, welches wenig Asche giebt und dessen Rückstand man durch mehrere wiederholte Versuche auf größere, von mehreren Bogen des Buchs genommene Quantitäten in Hinsicht ihrer Menge gleich gefunden hat. Da das Filtrum vorher getrocknet und gewogen wird, zieht man nachher die Asche von diesem Gewicht Papier ab. Wiegt man, im Gegentheil, das Filtrum vor und nach dem Trocknen des Niederschlages, so muſs es bei jeder dieser Gelegenheiten, noch heiſs, in einen mit Deckel versehenen Tiegel gelegt, und nachdem es sich in dem bedeckten Tiegel abgekühlt hat, zugleich mit diesem gewogen werden. Thut man dieses nicht, so bekommt man kein sicheres Gewicht, weil das Papier während des Wiegens in offener Luft immer Feuchtigkeit anzieht und nicht gewogen werden kann. Nachdem dieses geschehen ist, wird ein Theil des getrockneten Stoffes abgewogen und geglüht, und man berechnet aus seinem Verlust, was die ganze im Filtrum befindliche Quantität würde verloren haben. Ich wähle vorzugsweise die erstere Methode, wenn der geglühete Stoff nach dem Wiegen keine weitere Behandlung bedarf, und letztere, wenn dieser weiter zerlegt zu werden braucht, wobei die Bestandtheile der Papierasche zu einer Irrung Veranlassung geben können. Auch geschieht dieses in solchen Fällen, wo die Reduction eines metallischen Stoffes zu befürchten ist. Was die Kieselerde für sich betrifft, so muſs sie vor dem Glühen stark ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0356-2 DFG

getrocknet und mit Vorsicht aus dem Filtrum in den Tiegel gebracht werden, worauf das Filtrum, zum Verbrennen, obenauf gelegt wird. Ist die Erde nicht völlig trokken, oder bedeckt sie das Filtrum, so wird vieles von den gasförmigen Stoffen, die von der Hitze entwickelt werden, weggeführt, weil die Kieselerde oft als ein sehr feiner und leichter Staub erhalten wird.

Die Auflösung in Salzsäure ist jetzt noch zu zersetzen übrig; aber da ihr Verhalten nach ihren verschiedenen Bestandtheilen verschieden ist, und eine Vorschrift, die für alle Fälle gilt, nicht gegeben werden kann, so werde ich hier, statt einer solchen Vorschrift, einige Beispiele von Verbindungen wählen, deren Analyse ich beschreiben will und welche die gewöhnlich vorfallenden Ereignisse in sich fassen.

Erstes Beispiel. Ich werde die Analyse eines sehr zusammengesetzten Fossils, z. B. des Orthits aus der Nachbarschaft von Fahlun, hiezu anführen. Wir setzen nun voraus, daſs, nachdem dieses Mineral in Königswasser aufgelöst, die Auflösung zur Trockne abgedampft und die Kieselerde auf die schon angeführte Art abgeschieden wurde, die Auflösung in Salzsäure zu zerlegen übrig ist. Wir sehen es als durch die qualitative Probe ausgemittelt an, daſs das Mineral Kalkerde, Thonerde, Yttererde, Eisenoxyd, Manganoxydul und Ceroxydul enthält.

a. Nachdem das Wasser, womit die Kieselerde ausgewaschen wurde, zum geringeren Volumen abgedampft ist, wird es der sauren Auflösung beigemengt, die man mit kaustischem Ammoniak niederschlägt. Dieses läſst nur die Kalkerde in der Flüssigkeit zurück, während die übrigen niedergeschlagen werden. Man läſst den Niederschlag aus der Flüssigkeit, die vor dem Zutritt der Luft bewahrt wird, sich absetzen. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, oder noch besser ist es, sie durchs Filtrum gehen zu lassen, worauf erst das Niedergeschlagene aufs Filtrum gebracht wird. Man hält den Trichter immer mit einer Glasscheibe bedeckt. Erst nachdem alle Flüssigkeit durchgegangen ist, wird siedendheiſses Wasser aufgegossen, und nach-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0357-7 DFG

dem auch dieses völlig durchgelaufen ist, wird eine neue Quantität zugegossen, womit man fortfährt, so lange ein Tropfen des durchgegangenen Wassers nach Abdampfung auf einem Spatel von Platina einen Flecken hinterläfst. Das Waschwasser wird für sich bis zu einigen Drachmen abgedampft, und dann der filtrirten Flüssigkeit beigemengt, die man mit kleesaurem Ammoniak niederschlägt, worauf sie gelinde erwärmt wird, um den ganzen Kalkgehalt zum Sinken zu bringen. Der kleesaure Kalk wird aufs Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und mit dem Filtrum geglüht *), wobei er in kohlensauren Kalk verwandelt wird; aber da die Hitze dabei einen Theil seiner Kohlensäure ausgejagt haben kann, so wird er mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet, worauf er getrocknet, bis zum angehenden Glühen erhitzt und darauf gewogen wird. Der Gehalt an reiner Kalkerde wird aus der Zusammensetzung der kohlensauren Kalkerde berechnet, die sich in den Tafeln über das Atomengewicht der meisten unorganischen Körper und deren Zusammensetzung nach Hunderttheilen, angegeben findet.

b. Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag wird bei der Siedhitze mit einer etwas überschüssig zugesetzten Lauge von kaustischem Kali digerirt. Was nicht vom Filtrum abgenommen werden kann, wird mit Säure ausgezogen und zum Uebrigen gemischt. Das Kali löst die Thonerde auf. Zum Beweis, dafs das Kali in hinreichender Quantität zugegen war, dient, dafs wenn man die

---

*) Da der Zweck des Glühens ist, mit dem Entfernen des Wassers zugleich einen Theil des Eingelegten zu verbrennen, so mufs der Tiegel, wenn die Hitze einer Weingeistlampe dazu angewandt wird, zu $\frac{3}{4}$ seiner Oeffnung vom Deckel bedeckt, schief gelegt werden, worauf man gegen seinen untersten Rand einen schmalen Streifen von Eisenblech legt, welcher den rund um den Tiegel aufsteigenden heifsen Luftstrom unterbricht und atmosphärische Luft einläfst. Ohne diese Vorsichtsmafsregel liegt die Masse oft eine ganze Stunde unverbrannt, obgleich der Tiegel glüht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0358-3 DFG

filtrirte Flüssigkeit mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, der zuerst gebildete Niederschlag von der Lauge wieder aufgelöst wird. Im entgegengesetzten Fall muſs das von der Lauge noch Unaufgelöste mit einer neuen Menge Lauge digerirt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird abgeseihet, das Unaufgelöste gewaschen und das Durchgegangene mit Salzsäure übersättigt, bis daſs die Thonerde wieder aufgelöst ist, worauf die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, welches man in geringem Ueberschuſs zusetzt, niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird wohl gewaschen, getrocknet und geglüht. Er besteht aus Thonerde. Um einen kleinen Theil Kieselerde, wovon er beinahe immer etwas zurückhält, abzuscheiden, wird er in einem Platinatiegel mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und gelinde erhitzt; die Erde schwillt auf, verbindet sich mit der Säure, und wenn dieses vollkommen geschehen ist, wird sie in Wasser aufgelöst, wobei Kieselerde zurückbleibt, die man abscheidet, wiegt und deren Gewicht man von dem der Thonerde abzieht.

Anmerkung. Wenn die Thonerde die gröſsere Quantität des mit Ammoniak niedergeschlagenen ausmacht, so pflege ich den Niederschlag zu trocknen, zu glühen und zu wiegen; worauf ich ihn dann in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure auflöse, aus welcher Auflösung die anderen Stoffe mit kaustischem Kali niedergeschlagen, aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Was sie nun weniger als vorher wiegen, ist das Gewicht der Thonerde. Dieses Verfahren hat den Vortheil, daſs, da die Thonerde sehr voluminös und schwer auszuwaschen ist, wobei sie lange Zeit fordert, man jetzt die ganze Operation der Ausscheidung der Thonerde durch die Kalilauge vermeidet, und die Analyse geht wenigstens doppelt so schnell.

c. Diejenigen Stoffe, welche sich vom Kali nicht auflösen lassen, werden von Salzsäure aufgelöst. Diese sind jetzt Ceroxydul, Eisenoxyd, Manganoxydul und Yttererde. Das Ceroxydul wird auf eine besondere Art abgeschieden. Man setzt in die Auflösung eine Rinde von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0359-2 DFG

krystallisirtem schwefelsauren Kali, die über die Oberfläche der Auflösung hervorragen muſs, damit alle Theile der Flüssigkeit mit diesem Salze völlig gesättigt werden mögen. Die Ceroxyde haben die Eigenschaft, mit Kali und Schwefelsäure ein Doppelsalz zu bilden, welches in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich ist (diese mag übrigens freie Säure enthalten oder nicht). Dieses Salz wird jetzt niedergeschlagen, und wenn nach 24 Stunden die Auflösung kein schwefelsaures Kali mehr aufnimmt, wird das Klare abgegossen und das Niedergeschlagene mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser gewaschen. Es wird dann in reinem kochendheiſsen Wasser aufgelöst und die Auflösung mit kaustischem Kali niedergeschlagen (Ammoniak würde ein basisches schwefelsaures Salz fällen), worauf der Niederschlag gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Dieser ist immer Ceroxyd, und wenn das Mineral Oxydul enthielt, so muſs der hinzugekommene Sauerstoff abgerechnet werden.

d. Die mit schwefelsaurem Kali gefällte Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt, um dann das Eisenoxyd mit einem bernsteinsauren Salze niederzuschlagen. Diese Operation fordert, wenn sie gelingen soll, viel Sorgfalt, weil der geringste Ueberschuſs von Säure die Unannehmlichkeit mitführt, daſs, obgleich das bernsteinsaure Eisenoxyd zwar aus der salzhaltigen Flüssigkeit niedergeschlagen wird, es doch einen gewissen Grad von Auflöslichkeit in reinem Wasser behält, wodurch es während des Waschens zuerst gallertartig wird und sich dann mit gelber Farbe im Waschwasser aufzulösen anfängt; dieses setzt jedoch das bernsteinsaure Eisenoxyd wieder ab, sobald es in die vorher durchgegangene, salzhaltigere Flüssigkeit fällt. Wenn dieses geschehen ist, habe ich mit glücklichem Erfolg eine starke Auflösung von Salmiak als Waschwasser angewandt, worauf ich dann das Wasser mit kaustischem Ammoniak versetzt und den Salmiak weggewaschen habe. Dieses ist jedoch ein Nothfall, den man immer auszuweichen sich bemühen muſs. Um diesen Nie-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0360-3 DFG

derschlag richtig zu machen, sättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, welches in einigem Ueberschuſs zugesetzt wird, so daſs sich ein Wenig Eisenoxyd niederschlägt. Es geschieht immer beim Zusetzen des Ammoniaks, daſs Eisenoxyd sogleich niederfällt, dieses löst sich aber nach einer Weile wieder auf. Man setzt dann wieder ein Wenig Ammoniak zu, läſst das Gemenge an einem + 20 bis 30° warmen Orte ein Paar Stunden stehen, und wenn der Niederschlag wieder verschwunden ist, werden einige Tropfen wieder zugesetzt, und die Flüssigkeit wird auſs Neue sich selbst überlassen. Man fährt hiermit so lange fort, bis endlich eine Portion Eisenoxyd unaufgelöst zurückbleibt. Das Ammoniak, dessen man sich zu diesem Niederschlage bedient, muſs sehr verdünnt sein. Hat die Flüssigkeit ihre Farbe verloren, so ist die ganze Portion des Eisenoxyds niedergeschlagen, und die Flüssigkeit besitzt einen Ueberschuſs von zugesetztem Alkali; es muſs dann eine neue Menge von Säure zugesetzt und die Sättigung mit mehr Vorsicht gemacht werden. Zum Niederschlagen bedient man sich eines völlig neutralen, bernsteinsauren Salzes, wozu krystallisirtes bernsteinsaures Natron am besten paſst. Man wendet auch bernsteinsaures Ammoniak an, aber es ist öfters sauer, welches mit dem krystallisirten immer der Fall ist; man muſs daher suchen, seine Auflösung gerade so mit Ammoniak gesättigt zu erhalten, daſs sie weder sauer noch alkalisch reagirt. Man braucht jedoch das bernsteinsaure Ammoniak nur bei solchen Gelegenheiten anzuwenden, wenn in der Flüssigkeit ein feuerfestes Alkali sich befindet, dessen Gehalt man zu bestimmen wünscht.

Das bernsteinsaure Eisenoxyd schlägt sich mit blaſsrother Farbe nieder, und der Niederschlag geschieht am vollkommensten, wenn man die Masse nachher erwärmt. Es wird auf dem Filtrum ausgewaschen, und hierauf läſst man Wasser, mit kaustischem Ammoniak gemengt, hindurchgehen *), um einen Theil der Bernsteinsäure auszu-

*) Enthält das Ammoniak Kohlensäure, so wird ein Wenig vom bernsteinsauren Eisen aufgelöst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0361-9 DFG

ziehen, weil man dann beim Glühen weniger zu befürchten braucht, dafs das Eisenoxyd von der Säure zu Oxydul reducirt werde.

Man glüht das bernsteinsaure Eisenoxyd in einem Gefäfse von Glas oder Porzellan, welches bei der ersten Einwirkung der Hitze bedeckt sein mufs, weil die Masse oft gelinde decrepitirt; aber nachher läfst man der Luft freien Zutritt. Das Glühen kann auch in einem schief gestellten Platinatiegel, unter Beobachtung der hier oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln, geschehen. Man bekommt, wenn alles gehörig geschieht, rothes Oxyd, wovon gewisse Theile am Magnet hängen bleiben; aber welches, wenn es mit Salpetersäure behandelt wird, nie etwas bedeutend an Gewicht zunimmt; so dafs diese letztere Arbeit immer überflüssig ist.

Man kann sich auch zum Niederschlagen des Eisenoxyds der benzoesauren Salze bedienen, aber sie haben den Nachtheil, einen mehr voluminösen Niederschlag zu geben, und, wenn dieser nach dem Trocknen geglüht wird, sehr viel vom Eisenoxyd zu reduciren, wodurch man es nicht mit seinem ganzen Sauerstoffgehalt, sondern gewöhnlich ein sehr ungleichförmiges Gemenge von Oxyd mit Oxydul erhält.

Herschel hat vorgeschlagen, eine eisenhaltige Auflösung mit Ammoniak nahe zu sättigen, wobei, wenn die Flüssigkeit zum Kochen gebracht wird, das Eisenoxyd in Form eines basischen Salzes niedergeschlagen wird. Wenn sich in der gekochten Flüssigkeit noch ein geringer Gehalt von Eisen befindet, so wird etwas Alkali zugesetzt und aufs Neue gekocht. Enthält eine Flüssigkeit, aufser Eisenoxyd, Phosphorsäure, Arseniksäure, Flufssäure, Boraxsäure, mit einem Worte eine feuerfeste Säure in Verbindung mit einer Erde aufgelöst, welche Verbindung zugleich mit dem Eisenoxyd vom Alkali niedergeschlagen werden sollte (z. B. wenn Eisenoxyd und phosphorsaurer Kalk in einer Säure zusammen aufgelöst vorkommen), so ist Herschel's Methode die beste, um das Eisenoxyd vom Erdsalze abzuscheiden; aber man mufs sich dabei er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0362-4 DFG

innern, dafs das sich im Kochen niederschlagende basische Eisensalz einen grofsen Theil und bisweilen die ganze Menge der feuerfesten Säure enthält, wovon das Eisenoxyd nachher besonders befreit werden mufs. Wollte man sonst das Eisenoxyd für sich, ohne die phosphorsaure Kalkerde, niederschlagen, so hat man keinen anderen Ausweg, als es aus der sauren Auflösung mit Blutlaugensalz zu fällen, den Niederschlag, welcher gern durchs Filtrum geht, wenn man ihn mit reinem Wasser aussüfst, mit einer Auflösung von Salmiak zu waschen, und den phosphorsauren Kalk darauf mit kaustischem Ammoniak niederzuschlagen.

Um die Quantität der Bestandtheile der analysirten Probe genau zu bestimmen, ist es nöthig zu wissen, in welcher Oxydationsstufe sich das Eisen darin befindet. Hierzu haben wir keine andere als annähernde Auswege, wie z. B. dafs die Summe der zusammengelegten Bestandtheile zu grofs wird, wenn man das Eisen zu Oxyd berechnet, oder zu klein, wenn es als Oxydul angenommen wird. Schwarze oder grüne Farbe der Probe sieht man als ein Zeichen des Oxyduls an; da im Gegentheil die gelbe und rothe oder keine Farbe den Verbindungen des Oxyds gehören kann; aber alle diese Zeichen sind unzuverläfsig: ein Fehler in der Analyse kann die Berechnung von Verlust oder Ueberschufs unrichtig machen, und die gefärbten, eisenhaltigen Mineralien enthalten öfters sowohl Oxyd als Oxydul, bisweilen als Eisenoxyd-Oxydul, aber oft auch in anderen Verhältnissen, wobei Kalkerde, Talkerde oder Manganoxydul statt eines Theils des Eisenoxyduls eintreten können, ungefähr so, als wenn man im Eisenoxyd-Oxydul einen grofsen Theil des Oxyduls gegen eine entsprechende Menge einer andern isomorphen *) Basis ausgetauscht hätte. Man wird jedoch wahrscheinlich den Sauerstoffgehalt der Eisenoxyde in einem Mineral dadurch bestimmen können, dafs das fein geriebene Mineral in einem kleinen Apparate geglüht

*) Vergleiche Seite 146. und 629.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0363-0 DFG

wird, indem man einen Strom von Wasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffgas darüber leiten, und das sich dabei bildende Wasser für sich einsammeln und wiegen kann.

Klaproth gebrauchte die Methode, das Eisenoxyd, um seine Quantität nach dem Glühen genau zu bestimmen, mit Oel zu vermischen und es zum Verkohlen des Oels zu erhitzen, wobei er glaubte, das Eisen immer auf einer gleichen Oxydationsstufe zu bekommen; dieses ist jedoch unrichtig, und bei der Bestimmung der Quantität des Eisens muſs man es immer als Oxyd wiegen, um seines Resultats sicher zu sein.

e. Die Flüssigkeit, woraus das Eisenoxyd niedergeschlagen ist, enthält noch Manganoxydul und Yttererde. Sie können auf zweierlei Weise getrennt werden. *a)* Entweder wird die Flüssigkeit mit Ammoniak gerade gesättigt, wobei die Yttererde niedergeschlagen und das Manganoxydul als ein Doppelsalz, in Verbindung mit der groſsen Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen salzsauren und schwefelsauren Ammoniaks, zurückbleibt. Es wird dann mit überschüssig zugesetztem kohlensauren Kali niedergeschlagen, worauf die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft wird. Das Manganoxyd bleibt dann unaufgelöst, wenn es mit Wasser übergossen, darauf gewaschen, in offenem Feuer stark geglüht und als Manganoxyd-Oxydul berechnet wird. *b)* Oder sie werden beide mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen, die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, und dann, nach dem Ausziehen des Salzes mit Wasser, die Yttererde in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst; aber dies fordert viel kohlensaures Ammoniak und wird dadurch theurer. Wenn die Auflösung gekocht wird, verfliegt das Ammoniak und die Yttererde wird niedergeschlagen.

Zweites Beispiel. Wir haben im Vorhergehenden die Talkerde unter den Bestandtheilen vermiſst. Ihre Anwesenheit fordert eine andere Operationsmethode, weil die Thonerde und die Talkerde eine so groſse Verwandtschaft zu einander haben, daſs, wenn eine Auflösung von beiden mit kaustischem Ammoniak gemischt wird, sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0364-6
DFG

ein Theil Talkerde als thonsaure Talkerde (wenn ich sie so nennen darf) mit der Thonerde niederschlägt. Die talkhaltige Thonerde hat, auch wenn sie nicht völlig ein pC. Talkerde enthält, nach dem Glühen die Eigenschaft, sich, wenn sie mit Wasser angefeuchtet wird, sehr stark zu erwärmen, welches die reine Thonerde nicht thut; wird sie wiederum getrocknet und geglüht, so erwärmt sie sich aufs Neue, wenn man sie anfeuchtet. Digerirt man sie mit concentrirter Salzsäure, so wird sie schwer aufgelöst und läſst ein milchweiſses Pulver unaufgelöst zurück. Dieses ist eine Verbindung von Talkerde und Thonerde, der natürlichen gleich, die unter dem Namen Spinell im Mineralreich vorkommt. Dieses Pulver kann erst durch Kochen aufgelöst werden. Behandelt man wieder die talkhaltige Thonerde vor dem Glühen mit kaustischem Kali, so zieht dieses nicht die ganze Quantität der Thonerde von der Talkerde aus, sondern diese behält durch ihre Verwandtschaft eine bestimmte Menge davon.

a. Wir wollen uns jetzt eine Verbindung von Kieselerde, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und Eisenoxyd vorstellen, so wie sie oft in Form von Pyroxène (Augit) oder Amphibole (Hornblende) vorkommt. — Wir denken uns hier die Kieselerde nach den vorher angegebenen Grundsätzen abgeschieden. Es ist uns jetzt übrig, die vier Basen: Kalkerde, Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd von einander zu scheiden. Die saure Flüssigkeit, aus welcher wir die Kieselerde durch Filtriren abgeschieden haben, wird mit dem Waschwasser verdünnt und in ein cylindrisches Gefäſs gegossen, welches mit einem Uhrglas ähnlichen Deckel bedeckt werden kann, und wird darauf in kleinen Theilen mit einer Auflösung des Bicarbonats von Kali oder von Ammoniak gemischt. Es entsteht hierbei ein starkes Aufbrausen, wobei der Deckel, auch während der Zumischung des Alkali's, darüber liegen muſs, um einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Das Bicarbonat schlägt die Thonerde und das Eisenoxyd nieder, aber die Kalkerde und die Talkerde bleiben als Bicarbonate in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0365-1 DFG

der Flüssigkeit zurück. Wir werden die Behandlung des Niederschlags zuerst anführen.

b. Der Niederschlag wird wohl gewaschen; aber wenn man sich des Kali's bedient, geht es nicht an, ihn in diesem Zustande zu trocknen und zu glühen, um nachher, durch Abzug des Gewichts des Eisenoxyds, das der Thonerde zu bekommen, weil die niedergeschlagene Thonerde kohlensaures Kali, in einer unauflöslichen chemischen Verbindung, enthält. Man bringt es also vom Filtrum, zieht das auf dem Papier Rückständige mit einer Säure aus und digerirt die Masse mit kaustischem Kali, welches das Eisenoxyd unaufgelöst zurückläfst, das gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Sollte das Eisenoxyd Mangan enthalten, so löst man es auf und behandelt es wie im Vorhergehenden angeführt ist. Die alkalische Auflösung wird mit Salzsäure übersättigt, bis sich die Thonerde wieder aufgelöst hat, und dann mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. — Man mufs es immer aufs Neue auflösen, um, wie vorher angeführt ist, zu untersuchen, ob es einen Antheil an Kieselerde enthält oder nicht.

Anmerkung. Mehrere Chemiker pflegen, um gröfsere Kosten zu vermeiden, aus der alkalischen Auflösung die Thonerde mit einer Auflösung von salzsaurem Ammoniak niederzuschlagen, welches sich darauf gründet, dafs die Salzsäure das Kali sättigt und die Thonerde niederschlägt, während das Ammoniak frei wird. Aber dieses Alkali löst, besonders wenn es in grofsem Ueberschufs anwesend ist, eine nicht unbedeutende Menge Thonerde auf, die erst durch die Abdampfung des Ammoniaks aus der Flüssigkeit abgeschieden wird. Vergifst man diese Abdampfung, so erhält man nothwendig einen Verlust. Es trifft aufserdem hierbei ein anderer Umstand ein, welchem man selten genug Aufmerksamkeit geschenkt hat, dafs nämlich der grofse Ueberschufs von kaustischem Ammoniak, der in der Flüssigkeit entsteht, zu einer Abscheidung des Kali's mit der Thonerde beiträgt, wodurch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0366-7 DFG

man bei diesem Verfahren, wenn die Analyse mit Sorgfalt gemacht wird, bei Zusammenrechnung der Bestandtheile immer einen Ueberschuſs bekommt. Wenn man, im Gegentheil, die Thonerde aus einer sauren Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt, so enthält die Flüssigkeit freie Kohlensäure, durch welche die Verwandtschaft der Thonerde zum Alkali aufgehoben wird.

c. Die Kalkerde und die Talkerde, welche in der mit Bicarbonat niedergeschlagenen Flüssigkeit aufgelöst zurückgeblieben sind, können auf mehrere Art getrennt werden. 1) Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure gesättigt, die Kohlensäure verjagt und ein kleiner Ueberschuſs von kaustischem Ammoniak zugesetzt. Es wird darauf kleesaures Ammoniak, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zugemischt, und die Flüssigkeit wird darauf in Ruhe gelassen, um die Ausscheidung vollkommen zu machen. Das Gefällte wird aufs Filtrum gebracht und wie im vorhergehenden Beispiel behandelt.

Die filtrirte Flüssigkeit und das Waschwasser werden abgedampft, in einem gläsernen Kolben zum Kochen gebracht und mit basischem kohlensauren Kali niedergeschlagen. Die klargewordene Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag mit ein Wenig Wasser abgespült und das Durchgegangene zur Trockne abgedampft, worauf die Masse mit kochendem Wasser übergossen wird, welches einen neuen Theil Talkerde unaufgelöst zurückläſst. Die Flüssigkeit muſs nach der Wiederauflösung alkalisch reagiren. Geschieht dieses nicht, so muſs mehr Alkali zugesetzt und wieder eingetrocknet werden. Die beiden Theile Talkerde werden auf dasselbe Filtrum gebracht und mit kochendem Wasser gewaschen. Das Waschen geht schnell und muſs nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sich ein Wenig Talkerde im Waschwasser auflöst. Nach Fyfe's Versuchen wird 1 Th. kohlensaure Talkerde von 9000 Th. kochendheiſsem Wasser aufgelöst. Wäscht man, im Gegentheil, mit kaltem Wasser, so geht das Waschen langsamer, und dann wird 1 Th des Niederschlages von 2500 Th. Wasser aufgenommen. Die Talkerde wird wohl ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0367-3 DFG

glüht und in kaustischem Zustande gewogen. — Man löst sie dann in Salzsäure auf und dampft zur Trockne ab, worauf sie in Wasser, das man mit ein Wenig Salzsäure gemischt hat, wieder aufgelöst wird, wobei immer eine nicht unbedeutende Menge Kieselerde zurückbleibt, welche die Talkerde so wie das Manganoxydul und das Zinkoxyd gewöhnlich mehr als alle andere Stoffe zurückhält.

2) Die Flüssigkeit wird mit basischem kohlensauren Kali versetzt und zur Trockne abgedampft. Man bekommt, wenn die Salsmasse mit Wasser übergossen wird, kohlensaure Kalkerde und kohlensaure Talkerde unaufgelöst, die wohl gewaschen, mit destillirter Schwefelsäure gesättigt und zum angehenden Glühen erhitzt werden. Die Masse wird gewogen, sie wird darauf mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde in Wasser ausgezogen, worauf das Unaufgelöste wieder getrocknet, geglüht und gewogen wird. Hierbei zieht die Gypsauflösung nur schwefelsaure Talkerde aus, was diese dann unaufgelöst zurückläfst, ist schwefelsaurer Kalk; der Verlust ist schwefelsaure Talkerde. Die Quantität der beiden Basen wird nach der Zusammensetzung der schwefelsauren Salze, die man in den Tafeln angegeben findet, berechnet.

3) Die Kalkerde wird, wie vorher angeführt, mit kleesaurem Ammoniak niedergeschlagen. Die Talkerde wird darauf mit phosphorsaurem Natron gefällt, welches mit ein Wenig kaustischem Ammoniak gemischt ist (weil das einfache neutrale Salz nicht gefällt wird), und der Niederschlag, welcher basisches phosphorsaures Ammoniaktalk ist, wird gewaschen, geglüht und gewogen. Diese in späteren Zeiten vorgeschlagene Methode ist jedoch nicht zuverläfsig, weil der Niederschlag, obgleich ganz unauflöslich, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschufs von phosphorsaurem Salze enthält, von dem beim Waschen zugegossenen reinen Wasser aufgelöst wird, woraus es sich aufs Neue niederschlägt, wenn man ein phosphorsaures Salz zusetzt. Diese Auflöslichkeit, die beim Gebrauch dieser Methode übersehen wurde, macht das Resultat unzuver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0368-8 DFG

läſsig, obgleich man es durch die irrige Berechnung corrigirt hat, daſs der geglühte Niederschlag 40 pC. Talkerde enthalten sollte, da sie im Gegentheil nur 36,67 enthält. Was also durchs Waschen verloren gegangen ist, hat man durch die Annahme einer gröſseren Menge Talkerde im Niederschlage ersetzt. Die Talkerde wird daher entweder, wie vorher erwähnt ist, mit kohlensaurem Kali abgeschieden, oder man kann die Flüssigkeit abdampfen und das Salz glühen, wo dann die Talkerde in Wasser unauflöslich zurückbleibt.

Anmerkung. In den Fällen, wenn die Erden mit Manganoxydul zugleich gemischt sind, muſs dieses erst mit Hydrothionammoniak niedergeschlagen werden. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit kohlensaurem Alkali vermischt und eingetrocknet. Die trockene Masse wird in Wasser aufgelöst, welches kohlensaures Manganoxydul und Manganoxyd zurückläſst, die auf das Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und geglüht werden. Ist die Quantität groſs, so muſs sie auf Kieselgehalt geprüft werden, wie ich es bei der Talkerde angegeben habe. Der Mangangehalt kann auch von Cyan-Eisen-Kalium niedergeschlagen werden, welches einen weiſsen ins Rothe spielenden Niederschlag giebt; aber dieser fordert, um gewaschen werden zu können, dieselbe Vorsicht wie Berlinerblau, wenn er nicht durchs Filtrum gehen soll. Der niedergeschlagene Cyan-Eisen-Mangan wird geglüht und das Eisen als Oxydul, und das Mangan als Oxyd berechnet.

Drittes Beispiel. Wenn Mineralien ein Alkali enthalten, so ist zum Ausziehen des Alkali eine eigene Operation nöthig. Läſst sich das Mineral in einer Säure auflösen, so ist diese Operation leicht. Besteht es z. B. aus Kieselerde, Natron, Kalk und Thonerde (Mesolith), so wird das feingepulverte Mineral in Salzsäure aufgelöst. Es gelatinirt gewöhnlich, wird zur Trockne abgedampft, erst mit concentrirter Salzsäure und dann mit Wasser angefeuchtet, die Kieselerde abfiltrirt und gewaschen, und die Auflösung mit kaustischem Ammoniak, welches die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0369-7 DFG

Thonerde abscheidet, und endlich mit kleesaurem Ammoniak, welches die Kalkerde niederschlägt, gefällt. Nachdem diese abgeschieden sind, wird die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und das Salz in einem gewogenen Platinatiegel erhitzt, so lange etwas salzsaures Ammoniak davon entweicht, worauf man den Rückstand wiegt. Dieser darf nicht bis zum Schmelzen erhitzt werden, weil dann leicht ein Theil salzsaures Alkali verflüchtigt wird. Das erhaltene Salz ist jetzt salzsaures Kali, Natron oder Lithion. Im letzteren Fall diliquescirt es; aber die zwei ersteren bleiben unverändert. Hat man, nach Zusatz von kleesaurem Ammoniak, die Auflösung nicht erwärmt, so geschieht es, dafs nicht alle Kalkerde ausgefällt ist, und dann hat man noch einen Rückstand von salzsaurer Kalkerde, welcher Feuchtigkeit anzieht, im Salze übrig; aber es wird in diesem Fall von kohlensaurem Ammoniak getrübt. Enthielt das Mineral Talkerde, so bleibt diese zurück, wenn man das Salz in Wasser auflöst, und kann gewogen werden.

Um qualitativ zu bestimmen, ob das gefundene Alkali Kali oder Natron ist, hat man mehrere Wege; z. B. die Auflösung des Salzes wird mit Weinsteinsäure vermischt und gelinde abgedampft, wobei sich *Cremor tartari* niederschlägt; oder auch es wird mit kieselhaltiger Flufssäure vermischt, welche *Fluo-silicat* von Kali niederschlägt. Es kann auch mit salzsaurem Platinaoxyd, welches das Doppelsalz von Platina und Kali mit Salzsäure niederschlägt, gefällt werden. Wenn keins von diesen eintrifft, hat das Salz Natron zur Basis.

Wenn beide Alkalien zufälligerweise vorkommen, ist die Schwierigkeit, sie quantitativ zu trennen, nicht unbedeutend. Von mehreren Methoden, die ich versucht habe, ist folgende am besten gelungen: Das erhaltene Salz wird mit $3\frac{1}{4}$ Mal seines Gewichts krystallisirtem Doppelsalze von salzsaurem Natron und salzsaurem Platinaoxyd vermischt, welches gerade hinreichend wäre, um das Kali gegen das Natron im Doppelsalze zu vertauschen, im Fall das zu prüfende Salz nur aus salzsaurem Kali bestünde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0370-9 DFG

Das Gemenge wird in ein Wenig Wasser aufgelöst und bei sehr gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, worauf man es mit Alkohol behandelt, welcher salzsaures Natron und dieses Doppelsalz mit Platina auflöst, aber das Doppelsalz mit Kali unaufgelöst zurückläfst, welches dann, nach dem Waschen mit Alkohol, getrocknet und gewogen wird. 100 Th. davon entsprechen 30,73 Th. salzsaurem Kali. Was nun in dem Gewicht des angewandten Salzes fehlt, war salzsaures Natron. Der Alkaligehalt der salzsauren Salze wird nach den Tafeln berechnet.

Anmerkung. Man kann salzsaures Platina allein nicht so gut anwenden, wenn man im Ueberschufs davon etwas vom Kalisalze in Alkohol auflöslich macht. Dieses Doppelsalz ist aufserdem in Wasser so auflöslich, dafs man Alkohol nicht entbehren kann; das einfache Platinasalz ist aber sehr geneigt, von diesem zersetzt zu werden.

Viertes Beispiel. Wenn ein alkalihaltiges Mineral von Säuren nicht aufgelöst wird, mufs es als geschlämmtes Pulver mit dem 5fachen seines Gewichts reiner kohlensaurer Baryterde geglüht werden (welche durch Fällung aus unkrystallisirter salpetersaurer Baryterde mit kohlensaurem Ammoniak erhalten wurde). Das Glühen geschieht im Platinatiegel bei einer sehr hohen Temperatur. Man bekommt einen zusammengesinterten, ungeschmolzenen Klumpen, der in sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst wird, wobei die Kieselerde gewöhnlich als ein flockiges Pulver gröfstentheils unaufgelöst zurückbleibt. Die Auflösung wird eingetrocknet und zum Abscheiden der Kieselerde nach dem Glühen mit Alkali behandelt. Will man auch die Menge anderer Bestandtheile als die des Alkali bestimmen, so werden sie mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, man verfährt damit, wie schon früher beschrieben ist, und schlägt darauf die Baryterde mit Schwefelsäure nieder. Das beste ist jedoch, durch Behandlung mit Alkali die übrigen Bestandtheile auszumitteln und durch eine besondere Probe das Alkali mit kohlensaurem Baryt auszuziehen. Man versetzt dann, nach dem Abschei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0371-4 DFG

den der Kieselerde, die Auflösung mit einem Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und einer hinreichenden Menge kaustischem Ammoniak, wovon Thonerde, Eisenoxyd und schwefelsaure Baryterde zusammen niedergeschlagen werden, und sie bilden dabei einen weit weniger voluminösen, und folglich weit leichter auszuwaschenden Niederschlag, als die Thonerde allein würde gegeben haben; (wünscht man hierauf noch die übrigen Bestandtheile zu prüfen, so können sie aus diesem gemeinschaftlichen Niederschlage mit Salzsäure ausgezogen werden). Die filtrirte Flüssigkeit kann noch Kalkerde enthalten; diese muſs mit kleesaurem Ammoniak niedergeschlagen, abfiltrirt und gewaschen werden. Die Flüssigkeit und das Waschwasser werden zur Trockne abgedampft, in einen gewogenen, mit einem nach innen gekrümmten Deckel versehenen Platinatiegel gelegt und sehr behutsam erwärmt. Die Masse wird mit einigem Kochen zersetzt, es entweichen Ammoniak und schweflichtsaures Ammoniak, und es bleibt endlich eine flüssige Masse von saurem schwefelsaurem Kali zurück, die langes Glühen aushalten kann, ehe sie neutral wird. Ich pflege, um den letzten Ueberschuſs von Schwefelsäure wegzubringen, auf einem kleinen Platinalöffel ein Stück kohlensaures Ammoniak hineinzubringen, den Deckel darüber zu legen und den Löffel so lange darin zu lassen, bis alles Ammoniak verdampft ist. Das Ammoniak kann aber erst dann hineingebracht werden, wenn die Masse vollkommen erstarrt ist, weil das flüssige Salz sonst in Aufwallen geräth und den Löffel bespritzt, und es ist beschwerlich, das Gewicht des sich am Löffel angesetzten Salzes zu bestimmen. Es entweicht dabei die Schwefelsäure mit dem Ammoniakgase und das Salz wird neutral.

Um zu erkennen, welches Alkali man mit der Schwefelsäure in Verbindung hat, wird das Salz aufgelöst und der Krystallisation überlassen, wobei schwefelsaures Kali von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Lithion leicht unterschieden wird, wenn sie sich allein vorfinden; aber sind die Alkalien gemischt, oder erkennt man die Kry-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0372-0 DFG

Krystallform des Salzes nicht bestimmt, so muſs eine gewogene Menge des geglüheten Salzes in Wasser aufgelöst und mit essigsaurer Baryterde niedergeschlagen werden, worauf es zur Trockne abgedampft und die Essigsäure durch Glühen zerstört wird. Das Alkali wird darauf mit Wasser ausgezogen, wobei die überschüssig zugesetzte Baryterde unaufgelöst zurückbleibt. Die Auflösung wird dann mit Salzsäure gesättigt und zur Trockne abgedampft. Zerflieſst das Salz, so ist es salzsaures Lithion. Zerflieſst es nicht, so wird es auf vorher angeführte Art mit dem Doppelsalze von Platina geprüft.

Wenn ein Mineral Talkerde enthält, so bekommt man diese immer in Verbindung mit dem schwefelsauren Alkali als schwefelsaure Talkerde. Man entdeckt ihre Anwesenheit, wenn man die concentrirte Auflösung des Salzes mit einem groſsen Ueberschuſs von concentrirtem kaustischen Ammoniak versetzt, wovon die Talkerde zum Theil niedergeschlagen wird. Wenn dieses der Fall ist, wird das Ammoniak wieder abgedampft und das Salz, wie eben angeführt ist, mit essigsaurem Baryt behandelt, wobei, nach dem Verbrennen der Essigsäure, die Talkerde unaufgelöst zurückbleibt, wenn man das Alkali mit Wasser auszieht.

Anmerkung. Man bediente sich ehemals zum Zerlegen alkalihaltiger Mineralien der salpetersauren Baryterde. Diese ist jetzt nicht mehr im Gebrauch, weil sie Platinatiegel oxydirt und also nur in Tiegeln von Silber angewandt werden kann, die auch etwas davon angegriffen werden, wodurch man in der Kieselerde Silber bekommt. Auſserdem schmilzt und kocht die salpetersaure Baryterde während der Zersetzung, und man hat durch Umherspritzen einen Verlust zu befürchten. Gehlen schlug den Gebrauch von kohlensaurer Baryterde zuerst vor. Später hat Eggertz, bei der Analyse des Albits, Bleioxyd anzuwenden versucht, und Berthier hat neulich vorgeschlagen, in Platinatiegeln salpetersaures Bleioxyd und in Tiegeln von Thon nur Bleioxyd, zur Analyse aller alkalihaltigen Mineralien, anzuwenden. Obgleich das Bleioxyd wirklich hierzu angewandt werden kann, so hat es

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0373-6 DFG

doch verschiedene Unbequemlichkeiten, wovon die vorzüglichste die Gefahr ist, daſs sich Blei reducirt und den Tiegel zerstört; es wird noch dazu in Salzsäure nur schwer aufgelöst. Man muſs sich zur Auflösung der geglühten Masse der Salpetersäure bedienen, und man bekommt endlich, nachdem alle darin aufgelösten Stoffe mit Ammoniak niedergeschlagen sind, eine groſse Einmischung von salpetersaurem Ammoniak, welches während des Einkochens zur Trockne sich immer aufbläht und umherspritzt, und man hat endlich ein salpetersaures Alkali, wovon man nicht mit gleicher Sicherheit als von einem schwefelsauren oder salzsauren Salze das Gewicht berechnen kann. Bei einer quantitativen Untersuchung ist ein bestimmtes Resultat von so groſsem Werthe, wenn man es mit dem Geldwerthe der Reagentien vergleicht, daſs es nie eine Ersparung werden kann, das beste Reagens nicht anzuwenden, wenn man es sich verschaffen kann.

Endlich kann auch der Gehalt von Alkali quantitativ bestimmt werden, wenn man sich auf die vorher angeführte Art der Fluſsspathsäure oder des reinen Fluſsspaths und der Schwefelsäure bedient, um die Bestandtheile eines sonst unauflöslichen Minerals auflösbar zu machen, und darauf das erhaltene schwefelsaure Salz nach der jetzt gegebenen Vorschrift untersucht.

Fünftes Beispiel. Wir haben einen brennbaren Körper zu untersuchen, z. B. eine Verbindung von Kupfer, Eisen und Zink, alle drei im geschwefelten Zustande. *a)* Die Probe wird pulverisirt und in einem gläsernen Kolben mit Königswasser übergossen. Die Metalle lösen sich bald unter Zurücklassung des Schwefels auf; man setzt jedoch die Digestion fort, bis der Schwefel in runden Tropfen zurückbleibt, worauf man, um die Arbeit zu beschleunigen, diese abfiltriren und sie wohl waschen kann, indem man zusieht, daſs sie nichts von der Auflösung in sich enthalten. Sie werden bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Die Auflösung wird mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, und der Schwefelgehalt in dem getrockneten und geglühten Niederschlage nach den Tabel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0374-1 DFG

len berechnet. Die überschüssig zugesetzte Baryterde wird mit Schwefelsäure niedergeschlagen, oder, was besser ist, man löst einen andern Theil der Probe auf, um die Quantität der Metalle zu bestimmen. Das Kupfer wird durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, welches in die stark saure Flüssigkeit geleitet wird, abgeschieden. Der Niederschlag ist das Bisulfuretum des Kupfers. Er wird in Salpetersäure aufgelöst, vom Schwefel abfiltrirt und entweder mit überschüssig zugesetztem kaustischen Kali niedergeschlagen, oder es wird auch die überschüssige Säure abgedampft und die Flüssigkeit mit gerade so viel Ammoniak, als nöthig ist, um das Kupferoxyd wiederaufzulösen, versetzt, worauf eine Auflösung von kaustischem Kali zugesetzt wird, bis das Kupferoxyd niedergeschlagen ist und die Flüssigkeit ihre Farbe verloren hat. Dieses geschieht um so besser, je mehr die Flüssigkeit concentrirt ist; wenn sie verdünnt ist, so vergehen einige Stunden, ehe das Kupfer gänzlich ausgefällt ist. Das blaue Kupferhydrat wird auf ein gewogenes Filtrum genommen. Ohne Zusatz von Ammoniak ist der Niederschlag schleimig und läſst sich nur langsam auswaschen, aber auf die letztere Art fällt er körnig und schwer nieder und ist leicht auszuwaschen. Er wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und (ohne Filtrum) geglüht. Der Kupfergehalt wird vom Oxyd berechnet.

b) Die mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagene Flüssigkeit wird mit Salpetersäure vermischt und zum Kochen erhitzt, theils um das Eisen zu oxydiren, theils um den überflüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen; man läſst es darauf klar werden, scheidet den niedergeschlagenen Schwefel ab und spült ihn mit Wasser aus. Die klare Flüssigkeit wird mit Ammoniak gesättigt, so daſs sich ein Theil des Eisenoxyds ausscheidet, worauf der ganze Eisengehalt mit bernsteinsaurem Natron, und endlich, nachdem dieser abfiltrirt ist, der Zinkgehalt mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen wird, womit man die Flüssigkeit zur Trockne abdampft. Nach Verjagen des ganzen Gehalts von Ammoniak, muſs die trockene Masse alka-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0375-7
DFG

lisch sein, wenn der ganze Zinkgehalt ausgefällt sein soll. Das Zinkoxyd bleibt unaufgelöst zurück, wenn man Wasser zusetzt. Es wird gewaschen, getrocknet und geglüht, und der Zinkgehalt nach dem Gewicht des Oxyds berechnet.

Anmerkung. Klaproth schlug das Kupfer immer durch Eisen nieder und wog es, getrocknet und gewaschen, in metallischer Form. Aber dieses ist nur eine Annäherung, denn das Kupfer oxydulirt sich während des Trocknens und Theile des niederschlagenden Eisens mischen sich öfters als ein schwarzer Rufs darin ein, so dafs das Gewicht nie genau werden kann. Ich habe diese Methode sehr anwendbar gefunden, wenn man auf folgende Art verfährt: Die Kupferauflösung wird mit Schwefelsäure versetzt, und wenn sie Salpetersäure enthielt, wird sie zum völligen Verjagen dieser Säure abgedampft, worauf man sie mit Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt. Sobald die Flüssigkeit kocht, stellt man eine blankgefeilte Eisenscheibe, oder am besten einen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten, etwas breiten Streifen von Eisenblech ein, und setzt die Digestion fort, bis das Kupfer ausgefällt ist. Das Kupfer wird vom Eisen abgenommen, darauf mit Wasser ausgekocht, getrocknet und in einen passenden Glasapparat gelegt, erst in einem Strom von atmosphärischer Luft, um die vom Eisen abgesetzte Kohle zu verbrennen, und dann zur Reduction des entstandenen Kupferoxyds in Wasserstoffgas geglüht, nachher in diesem der Abkühlung überlassen und dann gewogen. Wäscht man das Kupfer auf dem Filtrum und verbrennt letzteres nachher mit dem, was sich nicht abnehmen läfst, so erhält man ein Wenig von einem Kupfersilicat, welches vom Wasserstoffgas nicht vollständig reducirt wird, und welches man, mit Abzug der Asche des Papiers, am besten als Kupferoxyd in Berechnung aufnimmt. Man kann das Gewicht des Kupfers vom Gewicht des mit Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Niederschlages nicht beurtheilen, weil sich das Schwefelkupfer während des Trocknens zum Theil oxydirt und sauer wird; aber wenn man eine bestimmte Menge davon in eine kleine, vor

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0376-3 DFG

der Lampe ausgeblasene Retorte, die davon gefüllt wird, legt und die Masse so lange erhitzt, bis der überschüssige Schwefel mit der Feuchtigkeit und der Schwefelsäure entwichen ist, und nur die niedrigste Schwefelungsstufe des Kupfers zurückbleibt, so kann man vom Gewicht dieser Masse das des Kupfers berechnen.

Sechstes Beispiel. Die Natur bringt oft Gemenge mehrerer metallischer Massen hervor, die zwar nicht als chemische Verbindungen angesehen werden können, aber deren Bestandtheile zu bestimmen oft von grofsem Interesse werden kann. Stellen wir uns eine solche vor als bestehend aus Schwefel, Arsenik, Antimon, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei und Silber. Es ist hier von grofser Wichtigkeit, die elektronegativen Bestandtheile von den elektropositiven abzuscheiden, was sich durch Auflösung in Säure mit voller Genauigkeit nicht thun läfst. Um diesen Zweck zu erreichen, bedienen wir uns der Eigenschaft der elektronegativen Körper, mit dem Salzsäure-Superoxydul (Chlor) flüchtige Verbindungen zu bilden. Man bläst an der Mitte einer 8 Zoll langen gläsernen Röhre eine Kugel aus, in welcher die gepulverte Probe abgewogen wird. Hierauf wird, mittelst einer passenden Anstalt, Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, welches noch vor seinem Eintritt in die Röhre über salzsauren Kalk getrieben worden, in die Röhre geleitet. Die Röhre mufs vorher, an dem Ende woraus das Gas entweichen soll, ausgezogen und nach unten hin gebogen sein, so dafs sie in eine mit Wasser gefüllte Flasche gestellt werden kann. Nachdem so viel Salzsäure-Superoxydul durch die Röhre gegangen ist, dafs sich keine atmosphärische Luft mehr darin befindet, wird die Kugel über der Flamme einer Lampe sehr gelinde erhitzt, wobei sich die Metalle mit dem Gase zu verbinden anfangen, Schwefel, Arsenik und Antimon abdestilliren und sich in der Flüssigkeit sammeln. Die Operation geht langsam und es ist nöthig, sie mehrere Stunden lang fortzusetzen; aber man braucht nicht die Zersetzung der ganzen Probe abzuwarten, denn es findet keine partielle Zerlegung statt; das Unzersetzte ist von gleicher

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0377-8
DFG

Beschaffenheit als vor der Operation, und sein Gewicht kann abgezogen werden.

a) Wir werden das in der Kugel Zurückgebliebene erst zersetzen. Die Masse wird, vermittelst Wasser, in ein Glas gebracht und es wird ein Wenig Salpetersäure zugesetzt, um das sich gebildete salzsaure Blei besser aufzulösen. Nachdem das Wasser und die Säure nichts mehr davon auflösen, ist der Rückstand ein Gememge von salzsaurem Silber und unzersetzter Probe. α) Ersteres wird mit kaustischem Ammoniak ausgezogen, woraus es mit Salzsäure niedergeschlagen, gewaschen, getrocknet und gewogen wird. Die Auflösung enthält jetzt Eisen-, Nickel-, Kupfer- und Bleioxyd mit Salzsäure verbunden. β) Das Blei wird mit Schwefelsäure niedergeschlagen und die Auflösung zum Verjagen der freien Säure mit dem Bleiniederschlage abgedampft, weil sie sonst Blei in der Auflösung zurückhält. Wasser läſst dann das schwefelsaure Blei unaufgelöst zurück. Die Quantität des Blei's wird darnach berechnet. γ) Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt und das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Natron niedergeschlagen. δ) Die Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure stark sauer gemacht, das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen und so, wie ich es im fünften Beispiele angeführt habe, behandelt. ε) Die rückständige Flüssigkeit wird zum Verjagen des Schwefelwasserstoffs gekocht, mit Ammoniak übersättigt, worauf kaustisches Kali zugesetzt wird, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Man filtrirt dann die Flüssigkeit und läſst das Nickeloxyd auf dem Filtrum, wäscht, trocknet und glüht es. ζ) Die rückständige Flüssigkeit ist roth oder farbenlos. Sie wird abgedampft, bis sich alles Ammoniak verflüchtigt hat, wobei es Kobalt-Superoxyd absetzt, welches, aufs Filtrum genommen, wohl gewaschen und stark geglüht, Kobaltoxyd giebt. Nach dem Gewicht der Oxyde des Nickels und des Kobalts wird die Quantität dieser Metalle berechnet.

b) Die saure Flüssigkeit, in welcher das Gas aufgefangen wurde, wird erhitzt, bis daſs der Ueberschuſs

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0378-4
DFG

von Salzsäure-Superoxydul entwichen ist. Am Boden liegt ein Gemenge von antimonichter Säure und Schwefel, welches abgeschieden wird. In der Auflösung sind Salzsäure, Schwefelsäure und Arseniksäure enthalten. Man sättigt sie mit kaustischem Ammoniak, um sich zu überzeugen, dafs die Säuren nichts Aufgelöstes enthalten, welches von Alkali niedergeschlagen werden kann. Man setzt darauf wieder einen Ueberschufs von Säure zu, und die Schwefelsäure wird mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, wobei der arseniksaure Baryt in der überschüssigen Säure aufgelöst bleibt. Die überflüssig zugesetzte Baryterde wird mit Schwefelsäure gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und die Quantität der Arseniksäure auf folgende Art bestimmt: Nachdem die Quantität der übrigen Bestandtheile gefunden ist und man also vom Verlust zur Quantität des Arseniks schliefsen kann, löst man $1\frac{1}{2}$ bis 2 Mal so viel reines Eisen (z. B. gewöhnlichen Eisendrath) in Salpetersäure auf, mischt diese Auflösung mit der eben erwähnten Flüssigkeit und fällt sie mit kaustischem Ammoniak. Der Niederschlag enthält dann die Arseniksäure in Verbindung mit dem Eisenoxyd. Wenn 100 Th. Eisen, mit Abzug von $\frac{1}{2}$ pC. Kohlenstoff, 143,5 Th. Eisenoxyd geben, so ist alles, was der gewaschene und geglühete Niederschlag mehr wiegt, Arseniksäure, aus deren Quantität das Arsenik berechnet wird *).

c) Das Gemenge von Schwefel mit antimonichter Säure wird auf die Art zerlegt, dafs man letztere in concentrirter Salzsäure auflöst, und den Schwefel, welcher unaufgelöst zurückbleibt, erst mit Salzsäure, dann mit Wasser wäscht und darauf wiegt. —

Die saure Flüssigkeit wird mit Wasser niedergeschlagen. Die antimonichte Säure wird aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und geglüht, und das Durchgegangene wird zum geringeren Volumen abgedampft, wor-

*) Eine ausführlichere Beschreibung der in diesem Beispiele angeführten Methode findet man in Schweigger's und Meinecke's Journal, B. 32. p. 156.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0379-3
DFG

auf die noch darin rückständige Menge Antimon durch blankes Eisen gefällt, gewaschen, getrocknet und gewogen wird. Sein Gewicht zu dem in der antimonichten Säure enthaltenen addirt, macht den Antimongehalt aus. Man kann auch gleich alles Antimon aus der sauren Flüssigkeit mit Eisen fällen.

Ich habe in den hier angeführten Beispielen alle die Fälle, welche am gewöhnlichsten eintreffen, zusammenzustellen gesucht. Für diejenigen, welche hier nicht aufgenommen sein können, oder für verwickelte Fälle, wobei die hier angegebenen Methoden nicht passen dürften, muſs ein jeder die Eigenschaften der Körper, deren Anwesenheit er ausgemittelt hat, und sein individuelles Vermögen, eigene Methoden zu ihrer Abscheidung auszufinden, zu Rathe ziehen, wobei die Regel zum Grunde liegen muſs: daſs die beste analytische Methode diejenige ist, deren Precision von der Geschicklichkeit des Operators in der Ausführung am wenigsten abhängt.

Bei einer jeden Analyse entsteht, durch die Mannigfaltigkeit der Prozesse, ein Verlust, dem man nicht entgehen kann, welcher bei geübteren Chemikern selten zu 2 pC. geht und gewöhnlich zwischen 1 und $1\frac{1}{2}$ pC. variirt, aber welcher, wenn man nur 2 oder 3 Körper zu trennen hat, nicht zu $\frac{1}{2}$ pC. gehen muſs. Man darf nicht nach Gutdünken diesen Verlust mit einem proportionalen Zusatze zu allen Bestandtheilen corrigiren; denn er trifft oft einen Stoff mehr als den anderen, und eine Analyse, deren Resultat der Menge der angewandten Probe gerade entspricht, ist öfters weniger zuverläſsig, als diejenige, wo ein gröſserer Verlust aufrichtig angegeben ist.

Geht der Verlust über 2 pC. und keine Umstände während der Operation geben Anlaſs, diesen von einem Fehler in der Analyse herzuleiten, so hat man einen Gehalt von Alkali und bisweilen eine Säure, die dann gewöhnlich Fluſssäure ist, im untersuchten Stoffe zu vermuthen. Im letzteren Fall leidet das Fossil durch Glühen immer einen groſsen Verlust, welcher sich durch eine noch länger fortgesetzte Hitze vermehrt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0380-4 DFG

Ein anderer Umstand, bei der Zusammenstellung des Resultats der Analyse, ist ein vermehrtes Gewicht. Bei ungeübten Chemikern zeigt dieses unvollkommenes Auswaschen der Präcipitate an, und ist ein gröſserer Fehler als der Verlust. In den Händen erfahrener Chemiker rührt ein vermehrtes Gewicht davon her, daſs, wenn ein Fossil Oxydule von Eisen, Mangan, Kobalt u. s. w. enthalten hat, so giebt das Resultat der Analyse gewöhnlich die Quantität Oxyd an, welche davon gebildet worden ist, dessen Ueberschuſs von Sauerstoff dann abgerechnet werden muſs. Dieser Umstand ist oft versäumt worden und hat nicht selten beigetragen, gröſsere Verluste zu verbergen. Noch eine Ursache kann eine im Resultate fehlerhaft vermehrte Menge bewirken, wenn sich nämlich, beim Niederschlagen eines Oxyds oder einer Erde, ein basisches Salz, z. B. von Schwefelsäure, Salzsäure oder irgend einer anderen beim Versuch zugesetzten Säure, gebildet hat, die sich in der Glühung entweder nicht zersetzt oder erst bei einer Temperatur, bis zu welcher man die Glühhitze der zum Wiegen bestimmten Körper gewöhnlich nicht erhöht. Man kann ziemlich sicher sein, daſs sich beim Niederschlagen mit kaustischem Ammoniak solche basische Salze bilden, wenn das Ammoniak nicht überschüssig zugesetzt und die Flüssigkeit nicht mit dem Niederschlage eine Weile macerirt wird. Ich habe schon angeführt, daſs, wenn thonhaltige Mineralien mit Kali behandelt werden, man gewöhnlich einen Ueberschuſs im Gewicht der Thonerde durch einen Rückhalt von Kali erhält.

Bei der Zusammenstellung des Resultats der Analyse muſs man vorzüglich auf die Uebereinstimmung desselben mit den Gesetzen der chemischen Proportionen seine Aufmerksamkeit richten *). Wenn diese Uebereinstimmung fehlt, ist es ein Beweis, daſs das Resultat der Analyse fehlerhaft ist, und giebt dann Anlaſs nachzusuchen, wo der Fehler liegt. Wenn das Resultat mit diesen Gesetzen in Wi-

*) Der Leser findet die hier angeführten Proportionsgesetze im vierten Theil.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0381-0
DFG

derspruch steht, es sogleich als eine Ausnahme oder als ein Beweis gegen die Richtigkeit dieser Gesetze zu erklären, zeigt nur Unbekanntschaft mit den Schwierigkeiten, immer genaue Resultate zu erhalten, an. Es kann endlich auch eine solche fehlende Uebereinstimmung mit den chemischen Proportionen theils davon herrühren, daſs man zur Analyse keine reine Probe oder nur ein mechanisches Gemenge anwandte; theils von der Zusammenkrystallisirung isomorpher Körper, die unter sich keine bestimmte chemische Verbindung bilden.

Die quantitative Bestimmung gasförmiger Bestandtheile in den Mineralien oder anderen festen Körpern geschieht auf mehrere Art: Entweder wird das Gas auf dem nassen Wege durch eine Säure ausgetrieben, z. B. kohlensaures Gas mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, oder durch Glühen. Im ersteren Fall wird ein gläserner Kolben mit einem Theil verdünnter, von salpetrichter Säure befreiter Salpetersäure gewogen, und man wiegt darauf die Probe, am liebsten in dichten gröſseren Stükken, ab, die in den Kolben behutsam eingelegt werden, so daſs kein Umherspritzen statt findet. Man stellt den Kolben auf die Neige, und in seinen Hals wird eine, gleichfalls vor dem Versuche gewogene, mit geglühetem, salzsaurem Kalk gefüllte gläserne Röhre angebracht. In dieser Röhre setzt das Gas alles mitgeführte Wasser ab, und man kann gegen das Ende der Operation die letzten Rückstände des Gases durch Wärme austreiben, ohne einen Verlust an Wasser zu befürchten. Was jetzt der ganze Apparat weniger wiegt, als das zusammengenommene Gewicht des Kolbens, der Säure, der Probe und der Röhre, ist entwichenes Gas.

Wenn ein Gas durch Glühen ausgetrieben wird, geschieht es in einem solchen kleinen Destillations-Apparate, worin man, um den Wassergehalt zu bekommen, Mineralien glüht. Wenn sowohl Gas als Wasser auf einmal von der Hitze ausgejagt werden, verfährt man folgendermaſsen. Eine gläserne Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen und daselbst zu einer kleinen Kugel von passender Gröſse

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0382-6
DFG

ausgeblasen. In dieser Kugel wird die Probe gewogen. Die Röhre wird darauf, in geringem Abstande von der Kugel, vor einer Lampe zu einer schmäleren Röhre ausgezogen und zugleich so umgebogen, dafs das Ganze die Gestalt einer kleinen Retorte mit schmalem Halse erhält. Sie wird nun wieder gewogen, wodurch, nachdem das Gewicht der Probe bekannt ist, das Gewicht der kleinen Retorte auch ausgemittelt wird. Zu dieser Retorte wird eine in beiden Enden offene Vorlage geblasen, von welcher man das eine durch eine Cautschuksröhre mit der Retorte, deren Mündung darin eingeführt wird, verbindet; das andere aber endigt sich in einer kleinen, mit salzsaurem Kalke gefüllten Röhre *). Die Vorlage und die Röhre mit salzsaurem Kalk werden gewogen. Das Gas und das Wasser werden zusammen ausgetrieben, aber nur das Gas hat Gelegenheit zu entweichen; was also der Apparat nachher weniger als vor dem Versuche wiegt, ist das Gewicht des Gases, und was die kleine Retorte weniger als vorher wiegt, ist das gemeinschaftliche Gewicht des Gases und des Wassers. Es bleibt gewöhnlich ein Wassertropfen in der Röhre der Retorte zurück, diese wird dann aufserhalb der Vorlage abgeschnitten und mit dieser gewogen, wonach sie herausgenommen, getrocknet und ihr Gewicht abgezogen wird. Was die Vorlage und die Röhre mit salzsaurem Kalk mehr als vor dem Versuche wiegen, ist Wasser, dessen Gewicht, zu dem des entwichenen Gases gelegt, demjenigen, was der mit dem abgeschnittenen und getrockneten Ende zusammengewogene Apparat verloren hat, entsprechen mufs, wenn sonst der Versuch richtig ausgeführt ist. Ist das auszutreibende Gas Ammoniak, so mufs die Röhre mit geschmolzenem und krystallwasserfreiem Kalihydrat gefüllt werden, weil das Ammoniakgas vom Kalksalze absorbirt wird. Diese Art analytischer Versuche sind bei Analysen von Braunsteinsarten, kohlensauren Metallsalzen u. s. w. nöthig.

---

*) Man findet diesen Apparat abgebildet und beschrieben in Schweigger's und Meinecke's Journal, B. 31. S. 264.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0383-1 DFG

2. Allgemeine Regeln für die Untersuchung der Gase.

Gasförmige Stoffe, die man untersuchen will, werden am besten über Quecksilber aufgefangen, aber wenn dieses für Manche zu kostbar sein kann, so begnügt man sich, sie über Wasser aufzufangen, und man kann dabei ziemlich richtige qualitative Resultate erhalten, obgleich sie in quantitativer Hinsicht nicht auf völlige Genauigkeit Anspruch machen können. Mit einer kleinen Uebung im Rechnen, kann man jedoch zu einem ziemlich zuverlässigen Resultate gelangen, wenn man das gefundene Resultat nach dem corrigirt, was ich im ersten Theil über die Quantität von Wassergas in einer damit gesättigten Luft angeführt habe. Dieses ist jedoch weit weniger sicher als die Behandlung der Gase über Quecksilber, welches in den meisten Fällen beim Anstellen genauer Versuche unumgänglich nothwendig ist.

Bei der Untersuchung von Gasgemengen hat man zu bestimmen: *a)* Das Volumen des ganzen Gemenges und *b)* die Qualität und das relative Volumen der Bestandtheile. Das Volumen wird in einem schmalen, cylindrischen, gradirten, am besten nach den Decimalabtheilungen des Cubikmeters eingetheilten gläsernen Gefäfse bestimmt, mit Beobachtung, dafs die Flüssigkeit, sei sie Wasser oder Quecksilber, aufserhalb und innerhalb des Gefäfses, gleich hoch stehe, mit Beobachtung der Barometerhöhe und des Thermometerstandes, und dafs das Thermometer eine Weile am Messungsgefäfse aufgehängt war. Man mufs dabei, wenn das Maafs des Gasvolumens bestimmt wird, das Volumen des gefundenen Barometer- und Thermometerstandes zu einem gewissen Barometer- und Thermometerstande reduciren, z. B. 0,76 Meter Barometerhöhe und zu 0° Temperatur, und es wäre zu wünschen, dafs alle Chemiker ihre Angaben auf diesen fixirten Punkt reduciren wollten, damit man, ohne Mühe, sogleich zwischen verschiedenen Versuchen eine Vergleichung anstellen könnte. Ich habe übrigens im vierten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0384-7
DFG

Theil, in dem Artikel Messen, näher beschrieben, was hierbei beobachtet werden muſs.

Man untersucht die qualitative Zusammensetzung eines Gasgemenges mit folgenden Reagentien: *a)* Im Wasserstoffgas-Eudiometer, entweder mit Wasserstoffgas, wenn man glaubt, daſs es Sauerstoffgas enthält, oder mit Sauerstoffgas, wenn man glaubt, daſs es brennbare Gasarten enthält. Enthält es nun so kleine Beimischungen von Sauerstoff oder Wasserstoff, daſs sie allein nicht verpuffen, so führt man darauf ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ein, worin nach Bedarf die Menge des einen oder des anderen vorwaltet und dessen relative Quantitäten genau bestimmt sind, läſst dann einen elektrischen Funken durchschlagen, und bemerkt, ob die Condensation gröſser ist, als sie von diesem Gemenge hätte sein sollen. In diesem Fall wäre auch ein Theil des Probegases verbrannt. *b)* Eine Auflösung von neutralem schwefelsauren oder noch besser von salzsaurem Eisenoxydul. Es löst nitröses Gas sehr schnell und mit schwarzer oder schwarzbrauner Farbe auf. *c)* Eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd; sie wird von Schwefel und phosphorhaltigen, brennbaren Gasen schwarz. *d)* Baryt- oder Kalkwasser saugt kohlensaures Gas mit Trübung, aber Schwefelwasserstoffgas ohne Trübung ein. *e)* Braunes Blei-Superoxyd absorbirt schweflichtsaures Gas. *f)* Kali- oder Natronhydrat saugen alle saure Gase ein. Von Cyanogène werden sie schwarz. *g)* Borax absorbirt alle sauren Gase, auſser kohlensaures Gas und Schwefelwasserstoffgas. *h)* Salzsaures Silberoxyd absorbirt Ammoniakgas, Schwefelwasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas, und entwickelt mit den beiden letzteren salzsaures Gas, ohne auf andere Gase zu wirken. *i)* Geschmolzene salzsaure Kalkerde und krystallisirte Boraxsäure absorbiren Ammoniakgas, mit Hinterlassung der meisten anderen Gasarten. *k)* Krystallisirte Boraxsäure entzieht das kieselhaltige Fluſsspathsäuregas anderen sauren Gasen, womit es gemischt sein kann. *l)* Salzsäure-Superoxydul (Chlor) condensirt im Finstern ölbildendes Gas und die Dämpfe von brenzlichem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0385-3 DFG

Oel, und läſst Kohlenwasserstoffgas im Minimum zurück, zu dessen Condensation nachher Tageslicht erforderlich ist. Am Sonnenlicht explodirt es heftig; das überschüssige Superoxydul wird mit Kalihydrat weggenommen. *m)* Kalium scheidet Kohlenoxydgas von Kohlenwasserstoffgas ab, wenn es im Gase erhitzt wird. Es wird auf Kosten des Kohlenoxyds oxydirt, condensirt es gänzlich und läſst das Kohlenwasserstoffgas zurück. *n)* Unverbrennlichkeit und Abwesenheit aller Reaction, zeigt Stickstoffgas an. *o)* Man pflegt auch durch Einführung verschiedener mit Reagentien bestrichener Papiere, die im Gas aufgehängt werden, ihre Zusammensetzung zu erforschen, z. B. blaues oder geröthetes Lackmuspapier, wenn man sehen will, ob das Gas sauer oder alkalisch ist; in eine Auflösung von Eisenvitriol getauchtes Papier, wenn man sehen will, ob das Gas Blausäure enthalte u. s. w.

Für die quantitative Untersuchung kann schwerlich eine andere Regel angegeben werden, als daſs man sich dieser Reagentien, jedes für sich, auf eine solche Art bedient, daſs die von ihnen verursachte Absorbtion die Menge eines jeden Gases für sich bestimmen kann.

Die Untersuchung gasförmiger Stoffe, von einer mit ihrer Ausführung hinreichend bekannten Person angestellt, giebt die sichersten aller Resultate, weil, bei der Vergleichung der relativen Volume der Gase, die Fehler schwerlich so groſs werden können, daſs nicht das rechte Verhältniſs, nach den Gesetzen der chemischen Proportionen, sogleich eingesehen wird. Aber wenn man bei einer Analyse einen Bestandtheil nach dem Gewichte und den anderen durch Messung in Gasform und Reduction auf Gewicht bestimmt, so können gröſsere Fehler begangen werden, als wenn die Bestimmung beider nach Gewicht geschieht. Es treten jedoch bisweilen Fälle ein, in denen dieses geschehen muſs, und dabei ist die gröſste Genauigkeit nöthig. Hierbei ist es nothwendig, eine richtige Kenntniſs des eigenthümlichen Gewichts des Gases zu haben, dessen Gewicht man bestimmen will.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0386-8
DFG

3. Untersuchung der Mineralwasser.

Durch den Gebrauch in der Medezin, welchen man von gewissen salzhaltigen Quellen gemacht hat, haben diese Analysen, besonders für die medizinische Chemie, ein bedeutendes Interesse gewonnen. Diejenigen Stoffe, welche man gewöhnlich in den Wassern schwedischer Quellen aufgelöst findet, sind: salzsaures Natron mit salzsaurem Kali gemischt, salzsaure Kalkerde und Talkerde (seltener ein kleiner Gehalt von schwefelsaurem Alkali oder von Gyps), kohlensaures Alkali, kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, kohlensaures Eisenoxydul, dann und wann kohlensaures Manganoxydul, und in allen ein Gehalt an Kieselerde, die ohne Einwirkung einer Säure oder eines Alkali's aufgelöst ist. Zu diesen kann man für das Wasser gröſserer Städte salpetersaures Kali, salpetersaure Kalkerde und salpetersaure Talkerde legen.

Wenn diese Wasser bisweilen auf freie Säure reagiren, enthalten sie eine geringe Quantität Kohlensäure, welche dann das Auflösungsmittel kohlensaurer Erden ist. Einige Wasser enthalten auch Schwefelwasserstoffgas, aber in so geringer Menge, daſs seine Anwesenheit auf keine andere Art entdeckt werden kann, als daſs man ein Glas zur Hälfte mit Wasser füllt, es mit der Hand bedeckt und das Wasser stark umschüttelt, worauf man das geöffnete Glas schnell unter die Nase hält, worauf man einen schwachen Geruch von Schwefelwasserstoffgas zu bemerken pflegt.

Alle schwedischen Wasser enthalten zugleich einen Theil des auflöslichen Stoffes im Humus, welchen wir Extractivstoff zu nennen pflegen; die meisten enthalten so wenig, daſs ihre Farbe nicht dadurch leidet, aber das eingekochte Wasser nimmt immer gegen Ende der Operation davon eine gelbbraune Farbe an. Einige, z. B. Porla, enthalten so viel davon, daſs das Wasser eine weingelbe Farbe hat. Unsere Gesundbrunnen enthalten übrigens Stickstoffgas ohne Sauerstoffgas, welches letztere unter ihren Lauf durch die Quellader von Eisen oder

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0387-4

Extractivstoff absorbirt worden ist, und gewöhnlich ist der Stickstoffgehalt gerade so groſs, wie er in einem Wasser sein muſs, welches mit atmosphärischer Luft imprägnirt ist, aber dessen Sauerstoffgehalt in einem verstopften Gefäſse verzehrt worden ist, ohne daſs sein Platz von mehr Stickstoffgas hätte ersetzt werden können. Je längere Zeit das Wasser auſserhalb der Ader gewesen ist, desto mehr ist dieses Verhalten verändert.

Uebrigens variirt der Gehalt aufgelöster Stoffe in diesem Wasser gar sehr; z. B. die Heilquelle von Loka enthält gewiſs das reinste bisher bekannte Quellwasser. Die Brunnen in Stockholm enthalten eine bedeutende Menge Salpeter; die Heilquelle in Runnaby enthält schwefelsaures Eisenoxydul; unsere gewöhnlichen Mineralbrunnen, z. B. Medevi, Sätra, Ramlösa, Porla u. a. m., enthalten kohlensaures Eisenoxydul, einige mit und einige ohne Alkali. Die Heilquellen um Stockholm, eben so wie vermuthlich die St. Ragnildoquelle bei Söderköping, sind nur als Springquellen anzusehen, deren Gehalt an kohlensauren Erden etwas gröſser ist als in den gewöhnlichen.

Ausländische Heilquellen, besonders die deutschen, sind öfters mit fremden Stoffen stark beladen. Viele davon enthalten eine Quantität kohlensaures Gas, die dem Volumen des Wassers entspricht, z. B. das Selter-, Pyrmonter- und Fachingerwasser; andere wieder enthalten groſse Quantitäten Schwefelwasserstoffgas, mit Kohlensäure und Stickstoffgas gemischt, z. B. das Aachener Wasser.

Die Quantität von Salzen ist in diesen Wassern gegen die in den unsrigen befindlichen sehr bedeutend. Das Fachinger-, das Geilennauer- und das Selterwasser enthalten sehr viel kohlensaures Natron. Das Pyrmonter-, das Meinberger- und das Spaawasser enthalten bedeutende Mengen an kohlensaurem Eisenoxydul. Die Seidlitzer und Seidschützerbrunnen groſse Mengen schwefelsaurer und salzsaurer Talkerde u. s. w.

Man theilt die Wasser der Heilquellen gewöhnlich in eisenhaltige, alkalische, salzige und hepatische oder schwe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0388-0 DFG

schwefelhaltige ein. Verschiedene Wasser können zu mehreren dieser Klassen auf einmal gehören; aber man stellt sie nach dem vorherrschenden Charakter auf. Die schwedischen und die bei uns gebräuchlichsten ausländischen Mineralwasser sind folgende:

1) Eisenhaltige, welche wieder in: *a)* rein eisenhaltige, wie z. B. Medewi, Pyrmonter; und in *b)* eisenhaltige alkalische, wie z. B. Porla, Sätra, Ramlösa, Adolfsberg, Spaa, Eger und Marienbad, eingetheilt werden.

2) Alkalische: z. B. Carlsbad, Marienbad, Bilin, Fachinger und Selter. Hierher können wir auch die Heilquellen bei Stockholm, in Ansehung ihres Gehalts an kohlensauren Erden, welche darin den Hauptbestandtheil ausmachen, rechnen.

3) Salzige: z. B. das Seidschützer, Seidlitzer, salziges Pyrmonter und Epsomer Wasser.

4) Hepatische: z. B. das Aachener.

Wenn man einige auf Salzkochen versuchte Brunnen, und einige neulich wieder aufgeräumte Quellen, wo lange liegen gebliebene organische Stoffe durch ihre Verwesung einen geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff bilden, welcher binnen einigen Jahren meistens verschwunden ist, ausnimmt, so kennen wir in Schweden keine Quellen der zwei letzteren Klassen.

Ich werde hier einige Vorschriften zur Untersuchung der Mineralwasser geben, so wie man sie zu machen nöthig hat und so wie ich sie bei den vielen schwedischen Mineralwassern, die ich zu analysiren Gelegenheit hatte, ausgeübt.

Diese Untersuchung geschieht, so wie die vorher erwähnten, qualitativ und quantitativ. Erstere wird mit Reactionsproben gemacht, durch welche man ohne bedeutende Mühe einigermafsen entdeckt, welche Stoffe ein Wasser enthält, und ein gewohntes Auge beurtheilt von der Stärke der Reaction die gröfsere oder geringere Reichhaltigkeit des Wassers.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0389-8 DFG

Die Untersuchung der Mineralwasser mit reagirenden Mitteln.

Man beobachtet: *a)* die Farbe und die Klarheit des Wassers; *b)* seinen Geruch auf die schon angeführte Art, um Schwefelwasserstoffgas zu entdecken; *c)* seinen Geschmack, welcher dintenartig, salzig oder bitter sein kann. Dabei muſs man erinnern, daſs der unangenehme Nebengeschmack, den mehrere Heilquellen des Morgens zu haben scheinen und den man am Tage nicht entdeckt, nur der verschiedenen Disposition des Geschmacksorgans nach verschiedenen Tageszeiten gehört, und nichts beweiset. *d)* Ob das Wasser eine gröſsere Menge flüchtiger Stoffe enthält, wird auf folgende Art entdeckt: Eine Bouteille wird mit dem zur Prüfung bestimmten Wasser gefüllt, die Hälfte davon wird ausgegossen. Man setzt den Daumen vor die Oeffnung und schüttelt die Bouteille stark einige Minuten lang, kehrt sie dann mit dem Halse nach unten, und ziehet den Daumen so viel zurück, daſs man sehen kann, ob etwas Wasser ausflieſsen will, welches man dann in ein Glas fallen läſst, um seine Menge ungefähr zu bestimmen. Man muſs dabei beobachten, daſs die Bouteille so gehalten wird, daſs sie während des Schüttelns so wenig als möglich von der Hand erwärmt wird, damit nicht eine bloſse Erweiterung der in der Bouteille eingeschlossenen Luft eine Irrung in dem Resultat bewirken möge. Die einzige schwedische Quelle, welche mir auf diese Art irgend ein bemerkenswerthes Zeichen von entwickelten gasförmigen Stoffen gegeben hat, ist Porla.

Nachdem diese Proben, wenn es möglich ist, bei der Quelle gemacht sind, stellt man die eigentlichen Reactionsproben auf folgende Art an:

Man nimmt 13 Weingläser, von welchen 10 mit frischem, zur Prüfung bestimmtem Wasser und 3 mit Probewasser, welches wenigstens eine halbe Stunde gekocht hat und nach dem Abkühlen durch Löschpapier filtrirt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0390-4 DFG

wurde, gefüllt werden. Man tröpfelt folgende Reagentien, jedes in ein Glas, ein:

1) Lackmustinktur (von warmen Branntwein und Lackmuskuchen gemacht. Der Branntwein bewirkt, dafs sie sich nicht verändert und lange aufbewahrt werden kann). Wenn das Wasser von einigen wenigen Tropfen einen Stich ins Rothe bekommt, so zeigt es freie Säure an; nimmt es, mit mehr Tinktur versetzt, eine blauere Farbe an, so ist die Quantität der Säure geringe, und wenn das geröthete Wasser nach 12 bis 24 Stunden wieder blau wird, und man in einem der Gläser, die gekochtes Wasser enthalten, keine rothe Farbe von der Lackmustinktur bewirkt wird, so war die Säure Kohlensäure. Eine dunkele Röthe, die nicht vergeht, zeigt ein Metallsalz an.

2) Kalkwasser, sättigt die freie Kohlensäure und wird zu neutraler, kohlensaurer Kalkerde niedergeschlagen, wobei die in der Kohlensäure aufgelösten Erden und Metalloxyde zugleich niedergeschlagen werden. Enthielt das Wasser freie Kohlensäure, so wird der Niederschlag wieder aufgelöst, wenn man eine hinreichende Quantität des Probewassers zugiefst, welches man am leichtesten auf die Art sieht, dafs man anfängt, ein Paar Tropfen Kalkwasser einzutröpfeln, welche dann eine sogleich verschwindende Trübung verursachen. Enthält das Wasser im Gegentheil nur saure, kohlensaure Erden (Bicarbonate) und keine freie Kohlensäure, so bleibt die vom Kalkwasser erzeugte Trübung, man mag noch so viel vom Probewasser zusetzen. Dieses ist mit den meisten schwedischen kohlensäurehaltigen Wassern, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, der Fall.

3) Fernambucktinktur, wird gelbbraun bis schön hochroth, wenn das Wasser ein Alkali oder eine kohlensaure Erde enthielt.

4) Salzsaure Baryterde, schlägt schwefelsaure Baryterde nieder. Ein alkalisches Wasser mufs, ehe die Barytauflösung zugesetzt wird, mit Säure gemischt werden, um die Reaction des Alkali's auf das Barytsalz zu verhindern.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0391-9 DFG

Wenige schwedische Wasser enthalten schwefelsaure Salze in einer etwas bedeutenden Menge.

5) Salpetersaures Silberoxyd, zeigt salzsaure Salze an, von welchen es als eine dünne, weifse Wolke niedergeschlagen wird. Ist der Niederschlag im ersten Augenblick schwarz oder braun, so zeigt es Schwefelwasserstoff an, bisweilen nimmt die überstehende Flüssigkeit nach einer Weile eine weinrothe Farbe an und behält ihre Durchsichtigkeit; dieses rührt von einem Stoffe her, welcher, nach Hermbstädts Versuchen, sauer und flüchtig sein soll; er muthmafst, es sei Schwefel- oder Phosphorwasserstoff. Hermbstädt hat diesen Stoff sowohl im Wasser der Ostsee, als in dem daraus durch Destillation erhaltenen Wasser, gefunden.

6) Kleesaures Ammoniak oder saures kleesaures Kali, schlägt kleesaure Kalkerde nieder, die sich nur langsam zu Boden setzt.

7) Die filtrirte Flüssigkeit wird mit basischem phosphorsauren Ammoniak versetzt, welches die Anwesenheit von Talkerde entdeckt.

8) Kaustisches Alkali, schlägt Erd- und Metallsalze nieder. Ein weifser Niederschlag, der nach einer Weile gelb wird, zeigt einen Eisengehalt an, oder auch eine Menge Extractivstoff, welcher die niedergeschlagene Erde färbt.

9) Neutrales kohlensaures Kali, schlägt diejenigen Erd- und Metallsalze, worin die Säure nicht Kohlensäure ist, nieder.

10) Cyan-Eisen-Kalium, giebt in eisenhaltigen, alkalischen Wassern der Flüssigkeit eine grüne Farbe, und es setzt sich ein blaugrüner Niederschlag nach einigen Stunden ab. Enthielt das Wasser nicht Alkali, oder wird dieses zuerst mit einer Säure gesättigt, so nimmt der Niederschlag sogleich eine blaue Farbe an. — Im gekochten Wasser reagirt das Cyan-Eisen-Kalium nicht, wenn das Eisen in Kohlensäure aufgelöst war. Das rothe Cyan-Eisen-Kalium ist noch empfindlicher als das gelbe, weil das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0392-5
DFG

Eisen in den Quellwassern nur als Oxydul enthalten ist, und daher mit jenem sogleich Blau erzeugt.

11) Neutrales salzsaures Goldoxyd, wird, nach Ficinus, von eisenhaltigen Wassern getrübt und setzt reducirtes Gold ab, welches auch in den Wassern, die für Blutlauge und Galläpfel nicht reagiren, sichtbar ist. Die freie Säure muſs jedoch erst mit kohlensaurem Natron gesättigt sein.

12) Galläpfelsäure oder, in Ermangelung davon, eine spirituöse Infusion von Galläpfeln, bringt in eisenhaltigem, eben aus der Quelle geschöpftem Wasser im ersten Augenblick keine Veränderung hervor, aber es färbt sich das Wasser allmählig immer mehr und mehr. Helle Purpurfarbe, die sich nach mehreren Stunden nicht vermehrt, zeigt einen sehr geringen Eisengehalt an. Unsere gewöhnlichen eisenhaltigen Wasser geben einen dunkelen Purpur, und die stärkeren eine schwarzbraune Farbe. Diejenigen Wasser, welche viel Alkali enthalten, geben eine schmutzige Farbe, zwischen grün und dunkelbraun. Wasser, welches so wenig Eisen enthält, daſs es von der Galläpfeltinktur allein nicht entdeckt wird, reagirt, nach Phillips, dann merkbar, wenn ein wenig Kalkwasser oder noch besser, wenn eine Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser zugesetzt wird.

Wenn die Galläpfelsäure im gekochten Wasser keine Purpurfarbe hervorbringt, so war das Eisenoxydul in Kohlensäure aufgelöst, und wenn das gekochte Wasser nach einigen Stunden mit der Galläpfelsäure eine meergrüne Farbe annimmt, so enthielt es Alkali. Diese Reaction ist so empfindlich, daſs die kleinsten Quantitäten Alkali davon entdeckt werden. Es ist für diese Probe nöthig, das Wasser lange gekocht zu haben, weil sonst ein Gehalt von kohlensaurer Talkerde die Ursache zur alkalischen Reaction sein kann.

Man hat auſserdem eine Menge anderer Reagentien vorgeschrieben, aber ich habe von ihrem Gebrauch keinen Auſschluſs gewonnen, und nie mehr, als die jetzt aufge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0393-1 DFG

zählten, nöthig gehabt. — Wenn man nun die durch die Reaction gefundenen Stoffe zusammenstellt, so findet man leicht, welche davon mit einander hätten verbunden sein können, und da man sie nach den bekannten stärkeren Verwandtschaften zusammenpaart, so wird man in den Stand gesetzt, ungefähr anzugeben, welche Salze das Wasser enthält.

Probe auf die festen Bestandtheile des Wassers.

In einer Schale von ächtem Porzellan oder Glas, die man mit Papier bedeckt hat, dampft man bei einer gelinden Wärme, die niemals bis zum Kochen kommen darf, genau abgemessene oder gewogene Quantitäten des Probewassers ab, bis die Masse fast bis zur Trockene gekommen ist. Enthielt das Wasser viel Gas, so muſs es entweder 48 Stunden in der Luft gelassen werden, oder die Schale wird während des Anfangs der Abdampfung mit einem Glase bedeckt, von welchem das während des Aufbrausens Umhergespritzte abgespült werden kann. Man braucht sich nicht zu bemühen, es völlig einzutrocknen, um sein Gewicht zu bestimmen, welches, in Ansehung der Schwierigkeit, es ohne Verlust aus der Schale herauszunehmen, fruchtlos ist, wenn die Schale nicht von einer so abgepaſsten Gröſse ist, daſs sie erst mit der darin befindlichen trockenen Masse, und dann allein gewogen werden kann. Aber hierbei gewinnt man nicht viel, da die Masse noch viel Feuchtigkeit enthält, und nicht, ohne den Extractivstoff zu zerstören, getrocknet werden kann, wodurch das Resultat der Wiegung keinen Aufschluſs giebt.

1. Die Art, diese trockene Masse zu untersuchen, ist verschieden, je nachdem sie freies Alkali oder Erdensalze enthält. Ich werde dieses letztere zuerst voraussetzen.

A. Die Masse wird dann mit Alkohol übergossen, während einiger Stunden macerirt, durch ein gewogenes Filtrum filtrirt, und vermittelst Alkohol, mit Beihülfe einer Feder, so viel, wie man aus der Schale bringen kann, her-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0394-7 DFG

ausgebracht, worauf sie auf dem Filtrum mit siedendheifsem Alkohol, so lange dieser etwas auflöst, gewaschen wird. Die Auflösung in Alkohol enthält salzsaures Kali und Natron, salzsaure Kalkerde und Talkerde, Extractivstoff, wovon sie mehrentheils eine rothe oder braungelbe Farbe hat, und aus einigen Wassern ein Harz, welches nach verschiedenen Quellen zu variiren scheint. Man dampft den Alkohol auf einer gewogenen, gläsernen Schale ab und wiegt den Rückstand. Er wird in Alkohol aufgelöst, wobei das Harz zurückbleibt. Enthielt das Wasser salzsaure Erdensalze, welches beinahe immer der Fall ist, wenn es kein Alkali enthält, so werden diese durch Kochen mit koklensaurem Natron niedergeschlagen. Ehe dieses geschieht, thut man am besten, ein Paar Tropfen kaustischen Ammoniaks zuzusetzen; bewirken diese einen Niederschlag, so kann dieser entweder phosphorsaure Kalkerde oder irgend eine eigentliche Erde sein und mufs untersucht werden. Sind diese Erden Kalkerde und Talkerde, so trennt man sie nach der oben im zweiten Beispiel gegebenen Vorschrift. Die mit Natron niedergeschlagene Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filtrum genommen, gewaschen und strenge getrocknet. Er zeigt den Gehalt von Salzsäure an. Die mit Silber niedergeschlagene Flüssigkeit wird jetzt auf Kali geprüft; das Silber wird mit ein Wenig Kochsalz oder Salzsäure niedergeschlagen, die Flüssigkeit filtrirt, bis zur angehenden Krystallisation abgedampft, und so, wie ich es oben im dritten Beispiel gezeigt habe, mit dem Doppelsalze von Natron und Platinaoxyd vermischt. Man hat jetzt die Quantität von Kali, von Kalkerde, von Talkerde und von Salzsäure gefunden. Man rechnet die zur Sättigung der Erden erforderliche Menge von Säure ab. Die dann rückständige Säure ist mit Natron verbunden gewesen; auf diese Art findet man also den Natrongehalt, und kann dadurch die Quantität eines jeden dieser 4 Salze in wasserfreiem Zustande bestimmen. Der in Alkohol aufgelöste Extractivstoff geht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0395-2 DFG

bei dieser Untersuchung verloren; aber es ist nicht möglich, seine Menge mit Genauigkeit zu bestimmen, denn er mischt sich überall ein und seine Bestimmung ist überdies bis jetzt von wenigem Interesse.

B. Das in der Schale Zurückgebliebene wird mit lauwarmen Wasser ausgespült, welches darauf über den im Filtrum (in *A.*) zurückgelassenen, in Alkohol unauflöslichen Rückstand gegossen wird, und man fährt fort warmes Wasser zuzugiefsen, so lange das Durchgegangene etwas Aufgelöstes enthält. Das sich nun auflösende besteht gewöhnlich in schwefelsauren Salzen von Kalkerde, Talkerde und Natron, selten von Kali. Diese werden auf die Art getrennt, dafs erst ein Tropfen Ammoniak zugesetzt wird, um zu sehen, ob sich ein Niederschlag bildet, welcher dann für sich untersucht werden mufs; hierauf werden die Erden mit kohlensaurem Natron und die Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, worauf die Berechnung nach den so eben angeführten Grundsätzen gemacht wird.

C. Enthält die in Alkohol auflösliche Salzmasse zugleich salpetersaure Salze, so wird die Analyse verwickelt. Hat man die Quantitäte der Basen und der Salzsäure bestimmt, so kann man annehmen, dafs der Gehalt an Salpetersäure so grofs ist, dafs er gerade hinreicht, um den gefundenen Ueberschufs der Basen zu sättigen. Eine andere Methode, die Menge der Säure auszumitteln, wäre, ein gegebenes Gewicht der in Alkohol und Wasser auflöslichen Salze mit Kupferfeilspähnen und Salzsäure zu mischen, und entweder das sich bildende Stickstoffoxydgas aufzufangen, um von dessen Volumen das Gewicht der Salpetersäure zu berechnen, oder die Menge des aufgelösten Kupfers zu bestimmen und daraus die Menge der zerlegten Salpetersäure zu finden. Wenn sich in der Alkoholauflösung salpetersaure Salze finden, ist immer salpetersaures Kali unter den in Alkohol Unauflöslichen enthalten, worauf dann eine spezielle Rücksicht genommen werden mufs.

D. In den Wassern, worin man Gyps findet, mufs

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0396-8 DFG

man den in kaltem Wasser unaufgelösten Theil eine gute Weile mit dem 300fachen seines Gewichts Wasser am liebsten in kleinen Theilen auf einmal kochen. Das Wasser löst dann den Gyps auf. Die Auflösung wird abgedampft und das Salz in einem offenen Platinatiegel geglüht. Der Gyps hat gewöhnlich vor dem Glühen von einer Portion Extractivstoff eine gelbliche Farbe.

E. Dasjenige, was weder mit Alkohol, noch durch nachher zugegossenes Wasser von der Schale abgespült werden kann, wird mit ein Wenig Salzsäure abgelöst, womit man den in Wasser unauflöslichen, auf dem Filtrum in *B.* gebliebenen Theil auflöst. Es pflegt oft nützlich zu sein, noch vor der Auflösung dieser Masse den darin zurückgebliebenen Extractivstoff durch Glühen zu zerstören. Die Auflösung in Salzsäure enthält Eisen, Mangan, Kalkerde und Talkerde, welche nach schon früher gegebenen Vorschriften getrennt werden. In einigen Wassern findet man kohlensaure Strontianerde, flufssaure und phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Thonerde, wovon die im Ellenbogener Kreise in Böhmen befindlichen Mineralwasser bei Carlsbad, Königswart und Eger, Beispiele sind. Man bekommt die Strontianerde in der Analyse mit der Kalkerde zugleich, und sie wird von dieser getrennt, wenn sie in Salpetersäure aufgelöst und zur völligen Trockne abgedampft werden, wonach der Rückstand in absolutem Alkohol, welcher salpetersaure Strontianerde unaufgelöst zurückläfst, aufgelöst wird. Die Anwesenheit der Flufssäure wird entdeckt, wenn die in überschüssiger Salpetersäure aufgelöste Erden in einem mit einem reinen Uhrglase bedeckten Platinatiegel abgedampft werden, worauf nach dem Eintrocknen der Masse Zeichen dieser Säure auf dem Glase sichtbar werden; aber es ist unmöglich, den Gehalt an Flufssäure mit einiger Sicherheit zu bestimmen, besonders da er gewöhnlich äufserst geringe ist, und die Anwesenheit der Kieselerde das Bestimmen verwickelt macht. Wenn die Menge der Flufssäure nicht aufserordentlich geringe ist, so kann sie folgendergestalt bestimmt werden. Der in Wasser unauflös-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0397-4 DFG

liche Rückstand wird in nicht sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst, filtrirt und mit recht wenigem Wasser ein oder ein Paar Mal ausgespült, worauf man der sauren Flüssigkeit, die man nicht durch Abdampfen concentriren darf, einige Tropfen von aufgelöstem Kali-Hydrat zusetzt, mit der Vorsicht, dafs die Säure nicht gesättigt werde; nach einer Weile setzt sich ein gallertartiger Bodensatz ab, den man auf ein gewogenes Filtrum nimmt und mit Spiritus wäscht. Stark getrocknet, enthält das so gewonnene kiesel-flufssaure Kali 29,4 pC. Flufssäure und 28,47 pC. Kieselerde. Die phosphorsauren Erden werden mit dem Eisenoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Die Thonerde wird mit Kali, welches auch seine Phosphorsäure aufnimmt, ausgezogen, und der phosphorsaure Kalk wird erhalten, wenn das Eisen entweder nach Herschels Methode, oder mit einer Auflösung von Cyan-Eisen-Kalium, wie vorher angeführt, abgeschieden wird. Salzsäure läfst Kieselerde, die oft genug den gröfsten Bestandtheil unserer Quellwasser ausmacht, unaufgelöst zurück.

2. Die Analyse alkalischer Wasser ist einfacher. Man raucht die in Wasser aufgelösten Salze bis zur Trockne ab, glüht und wiegt sie, worauf das Salz mit Essigsäure gesättigt und durch essigsauren oder salpetersauren Baryt, und, nachdem der Niederschlag abgeschieden ist, mit schwefelsaurem Silberoxyd gefällt wird. Hiebei ist jedoch zu bemerken, dafs man vor dem Niederschlagen mit salpetersaurem Silber Salpetersäure zusetzen mufs, damit kein essigsaures Silber niederfalle. Setzt man freie Salpetersäure vom Anfange zu, so hält es schwer, die niedergeschlagene schwefelsaure Baryterde von salpetersaurer Baryterde zu befreien. Man berechnet hiernach den Gehalt an schwefelsaurem und salzsaurem Salz; der Ueberschufs ist kohlensaures Alkali. Diese Wasser enthalten bisweilen phosphorsaure Salze. Man entdeckt diese, wenn das Silber mit Salzsäure niedergeschlagen, die Auflösung filtrirt und in einer zugepfropften Flasche mit kaustischem Ammoniak übersättigt wird, wobei sich basische phosphor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0398-0 DFG

saure Baryterde niederschlägt. Will man nachher auf Kali prüfen, so wird die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und das Salz in einer Auflösung von kohlensaurem Baryt aufgelöst, die den Baryt unaufgelöst läfst, worauf das Ammoniak abgedampft und das geglühete Salz nach bereits gegebener Vorschrift mit Platinaauflösung behandelt wird.

Ehe ich die Probe durch Abdampfung verlasse, werde ich eines Bestandtheils schwefelhaltiger Wasser erwähnen, welcher in dieser Aufstellung nicht vorgekommen ist, aber den man dann und wann antrifft. Basse und Westrumb entdeckten ihn im Jahr 1805 in den schwefelhaltigen Quellen von Hameln, und nannten ihn Stinkharz. Man kocht das Wasser in einer mit Vorlage versehenen Retorte ein; übergiefst die bis nahe zur Trockne gebrachte Masse mit Alkohol, welcher dieses Stinkharz, nebst den in Alkohol auflöslichen Salzen, auflöst. Die Alkoholauflösung wird abgeschieden, mit ein Wenig Wasser gemischt und abdestillirt. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt dieses Harz als ein gelbliches Oel auf dem Wasser schwimmend zurück. Dieses Oel zersetzt sich in der freien Luft, wird in eine harzartige, kohlenhaltige Substanz verwandelt und setzt Schwefel ab. Sie hat einen höchst unangenehmen, stinkenden Geruch, wird aus ihrer Auflösung in Alkohol von Wasser nicht niedergeschlagen, aber ist in reinem Wasser höchst schwerauflöslich. Die Auflösung in Alkohol reagirt wie eine Säure.

Dieses Stinkharz besteht aus einer harzartigen, mit Schwefel und Schwefelwasserstoff verbundenen Masse, die ihrer Natur nach derjenigen gleicht, welche man erhält, wenn Oele oder Harze mit Schwefel zusammengeschmolzen werden. Man soll es auch erhalten, wenn man Schwefelkali in kochendem Alkohol auflöst, das Kali und den Schwefel mit der zur Sättigung des Alkali's erforderlichen Menge Schwefelsäure niederschlägt, und dann die filtrirte Auflösung mit sehr wenigem Wasser mischt und sie abdestillirt; der Alkohol wird zersetzt, und es bildet sich eine ähnliche schwefelhaltige Harzmasse. Man glaubt, dafs

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0399-8 DFG

sie in der Erde von dem Schwefel des Schwefeleisens und von Bergtheer gebildet werde.

Untersuchung der gasförmigen Bestandtheile der Mineralwasser.

Man füllt eine runde Bouteille, die 100 bis 200 Cubikzoll fassen kann, mit einer bestimmten Quantität Probewasser so weit im Halse hinauf, dafs nur 2 Cubikzoll übrig bleiben. In die Mündung der Bouteille wird ein guter Korkstöpsel eingesetzt, wodurch eine gläserne Röhre zum Ableiten des Gases geht, welche in eine zu $\frac{4}{5}$ mit Kalkwasser und kaustischem Ammoniak angefüllte Flasche, die 50 Cubikzoll fassen kann, hinuntergeführt wird. Die Röhre mufs nahe gegen den Boden der Flasche reichen und alle Luftwechselung zwischen der Röhre und der Oeffnung der Flasche durch einen lose eingesetzten Kork verhindert werden.

Die Bouteille wird, auf einer Sandkapelle, ein Paar Zoll tief in den Sand gestellt und langsam erhitzt, so dafs das Wasser in Kochen kommt, worin es eine ganze Stunde erhalten wird. Wenn das Wasser dem Siedpunkt nahe kommt, fängt das Gas an ausgetrieben zu werden, und das Kalkwasser absorbirt dann unter Fällung von kohlensaurer Kalkerde das kohlensaure Gas. Das Ammoniak hindert das kohlensaure Gas mit den Dämpfen unabsorbirt zu entweichen. Nachdem kein Gas den Wasserdämpfen mehr zu folgen scheint, die nun gänzlich condensirt werden, wird die Flasche weggenommen und zugepfropft, und nachdem sich der kohlensaure Kalk niedergeschlagen hat, wird das meiste Kalkwasser mit einem Siphon weggenommen. Die niedergeschlagene kohlensaure Kalkerde wird auf ein Filtrum genommen, und wenn ein Theil davon, welches öfters geschieht, an der innern Seite der Flasche krystallisirt hat, so mufs er, nachdem das Kalkwasser von der Flasche abgespült ist, mit Salzsäure aufgelöst und aus der neutralisirten Auflösung mit kleesaurem Ammoniak niedergeschlagen, und dieser Niederschlag auf dasselbe Filtrum mit dem Uebrigen genommen werden. Er wird ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0400-5 DFG

waschen, getrocknet und gelinde geglüht, und die Menge der Kohlensäure, dem Gewicht und Volumen nach, wird aus dem Gewicht der kohlensauren Kalkerde berechnet.

Um die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff zu finden, versetzt man das Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd, welches vorher mit kaustischem Ammoniak ist gesättigt worden. Ein schwarzer Niederschlag giebt Schwefelwasserstoff zu erkennen, und von der Quantität des Schwefelsilbers berechnet man diejenige des Schwefelwasserstoffs.

Den Gehalt an atmosphärischer Luft oder an Stickstoffgas findet man, wenn der vorige Versuch dahin abgeändert wird, dafs die Bouteille und die Ableitungsröhre beide so mit Probewasser gefüllt werden, dafs keine Luft darin zurückbleibt und das sich während des Kochens entwickelnde Gas in einer umgestürzten Flasche, die Kalkwasser oder eine schwache Lauge von kaustischem Kali enthält, aufgesammelt wird. Das erhaltene Gas wird, über Wasser, in ein Messungsgefäfs eingelassen, sein Volumen wird gemessen und seine Natur nach den, bei der Behandlung der Gase schon angeführten Regeln geprüft.

Die meisten schwedischen Wasser, die ich untersucht habe, enthielten kohlensaures Gas und gerade so viel Stickstoffgas, als das Wasser gewöhnlich zu enthalten pflegt. Porla-Quelle macht jedoch davon eine Ausnahme, weil sie so mit Stickstoffgas, ohne eine Spur von Sauerstoffgas, imprägnirt ist, dafs es, so wie das Wasser in der Ader dem Boden der Quelle näher kommt und der Druck verringert wird, in Gasform aufsteigt und gröfsere oder kleinere Blasen bildet, die ein Gemenge von 7 Th. Stickstoffgas gegen 1 Th. kohlensaures Gas, nebst ein Wenig Kohlenwasserstoffgas enthalten. Das kohlensaure Gas ist jedoch wahrscheinlich nur im Stickstoffgase während seines Aufsteigens abgedampft, weil das Wasser nicht so viel kohlensaures Gas enthält, als es bei seiner Temperatur vom reinen Gase behalten kann, was doch der Fall sein müfste, wenn reines kohlensaures Gas schon vom Boden der Quelle aus in Gasblasen aufsteigen sollte.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0401-1
DFG

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0402-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0403-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0404-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0406-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-34831-p0407-5
DFG