

G e s c h i c h t e

der

Alkalien, Erden und Metalle.

Geschichte der einzelnen Alkalien.

In dem dritten Theile, Seite 23 bis 61, wurden bereits die wichtigsten Angaben darüber mitgetheilt, welche Ansichten über die fixen Alkalien im Allgemeinen den jetzigen vorausgingen. Nachzutragen ist jetzt noch, wie sich die Kenntniß jedes einzelnen fixen Alkali's und seiner wichtigsten Verbindungen, sofern darüber nicht schon in dem Vorhergehenden gehandelt wurde, ausgebildete.

Die Erkenntniß des Kaliums und seiner Verbindungen leitete sich aus den Versuchen über das kohlensaure Kali ab; über die frühesten Wahrnehmungen hinsichtlich des letzteren haben wir hier zuerst zu berichten.

Kali.
Kohlenf. Kali.

Bei den Israeliten scheint die Asche als ein Reinigungsmittel angewandt worden zu sein, ohne daß indeß die Kenntniß einer besonderen, in der Auflösung der Asche mit Wasser enthaltenen, Substanz für jene Zeit bestimmt nachgewiesen werden kann. Eine Kenntniß unreiner Pottasche findet sich zuerst bei den Griechen ausgesprochen. Aristoteles, wo er in seinen meteorologischen Schriften die verschiedenen Arten von Wassern bespricht, theilt, ehe er zu dem Gehalte der Quellen an Salz übergeht, Folgendes mit: *Τοιοῦτον δ' ἕτερον γίνεται καὶ ἐν Ὀμβρικοῖς ἔστι πᾶσι τις τόπος ἐν ᾧ πεφύκασι κάλαμος καὶ σχοῖνος. Τοῦτον οὖν κατακαίουσι, καὶ τὴν τέφραν ἐμβάλλοντες εἰς ὕδωρ ἀφένουσιν ὅταν δὲ λιπώσι τι τοῦ ὕδατος, τοῦτο ψυχθὲν, ἀλῶν γίνεται πλήθος.* (Anderes in der Art hat auch Statt bei den Umbriern [in Mittelitalien]; denn es ist ein Ort, wo Rohr und Binsen wachsen.

Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung.

Kohlens. Kali.
Kenntnisse der Al-
ten über seine Zer-
teilung und An-
wendung.

Diese verbrennen sie, werfen die Asche in Wasser, und kochen ein, bis sie noch etwas von dem Wasser zurückgelassen haben, dieses erkaltet wird eine Menge Salz.)

Bei Dioskorides wird die aus Holzasche auszulaugende Substanz nur als Auflösung in Wasser beschrieben; er erwähnt nicht ihrer Darstellung in fester Gestalt. Die darauf bezüglichen Stellen finden sich bei ihm, da wo er von den arzneilichen Wirkungen der Pflanzen handelt. *Γίνεται δὲ καὶ κονία ἀργίας συκῆς καὶ ἡμέρου, καέντων τῶν κλάδων, ἐκ τῆς τέφρας πολύβροχον δὲ αὐτὴν δεῖ ποιεῖν καὶ παλαιοῦν.* — — *Παρέχουσι δὲ τὰ αὐτὰ καὶ αἱ λοιπαὶ κονία, μάλιστα δὲ ἡ δρυῖνη.* (Es entsteht auch Lauge aus dem wilden Feigenbaum und aus dem zahmen, nach Verbrennung der Zweige, aus der Asche; man muß sie aber stark und lange benezen. — — Die gleichen Eigenschaften haben auch die übrigen Laugen, besonders die aus Eichen gemachte.) Nachdem Dioskorides später das *νίτρον* (siehe unten die Geschichte des Natrons) abgehandelt hat, und zu einigen diesem verwandten Stoffen übergeht, spricht er auch von der Asche des Weinstockes, und daß auch aus dieser eine Lauge gemacht werde. Eben daselbst erwähnt er auch des Productes, welches durch Verbrennung des Weinsteins erhalten wird, denn dieser ist ohne Zweifel hier unter *τροῦξ οἴνου* zu verstehen. Ueber Zubereitung, Eigenschaften und Aufbewahrung sagt er Folgendes: *Τρούγα δὲ παραληπτέον μάλιστα μὲν τὴν ἀπὸ οἴνου παλαιοῦ ἰταλικοῦ· εἰ δὲ μὴ, ἀπὸ ἄλλου ὁμοίου· καυστέον δὲ προεξηραμένην ἐπιμελῶς.* — — *Σημεῖον δὲ τῆς δεούσης καύσεως ἡγητέον τὸ λευκὸν ἢ ἀερόχρονον τοῦ χρώματος· καὶ τὸ προενεχθεῖσαν τῇ γλώσσει, οἶονεὶ φλέγειν αὐτήν.* — — *Χρηστέον δὲ τῇ τρούγῃ προσφάτω οὔσῃ· ταχὺ γὰρ διαπνεῖται ὅθεν οὐδὲ ἀσκέπαστον, οὐδὲ χωρὶς ἄγρους αὐτὴν ἀποθετέον.* (Der Weinstein ist besonders von altem italischen Wein zu nehmen, wo nicht, von anderem ähnlichen; er ist zu verbrennen, wenn er vorher sorgfältig getrocknet ist. — Das Zeichen einer richtigen Verbrennung ist, daß er eine weiße oder luftfarbige Farbe bekommt, und auf die Zunge gebracht sie gleichsam brenne. — — Zu gebrauchen aber ist der Weinstein frisch, denn schnell verdunstet er; weshalb er weder unbedeckt, noch außerhalb eines Gefäßes aufzubewahren ist.) — So viel wußten die Griechen von dem kohlensauren Kali; das aus Weinstein bereitete wird mit dem aus Asche erhaltenen nicht als iden-

tisch betrachtet; daß es eine Veränderung an der Luft erleidet, wird beobachtet, aber schlecht bezeichnet.

Kohlens. Kali.
Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung.

Die gleiche Bereitung des vegetabilischen Laugensalzes, wie sie Aristoteles mittheilt, findet sich bei den römischen Schriftstellern beschrieben. Bei ihnen gilt die Soda (nitrum) als der eigentliche Anhaltspunkt zu der Betrachtung alkalischer Substanzen, und die Pottasche wurde davon nicht unterschieden; diese letztere wurde zu Plinius' Zeit wenig dargestellt, während früher sie statt Soda verkauft worden war; Plinius selbst hielt die Bereitung der Pottasche (aus Eichenholz) für eine Verfertigung künstlicher Soda; die erstere zeichnete sich durch ihre schmutzige Farbe aus. Minus (nitri fit) etiam in Thracia juxta Philippos, sordidum terra, quod appellant agrium (ἄγριον so viel als sylvestre). Nam quercu cremata nunquam multum factitatum est, et jam pridem in totum omissum. Uebrigens wußte man damals, daß die Holzasche einen ähnlichen Stoff einschließt wie die Asche des Weinstein, daß beide der Soda ähnlich sind. Von dem gebrannten (sehr unreinen) Weinstein sagt Plinius: Faex vini siccata recipit ignes, ac sine alimento per se flagrat. Cinis ejus nitri naturam habet, eademque vires. Und von der Eichenholzasche: Cremati roboris cinerem nitrosum esse certum est.

Den Begriff einer alkalischen Lauge bezeichneten die Römer und die Griechen gerade so, wie die Asche selbst. *Kovla* heißt Asche und Lauge; *lixivium* kommt von *lix*, Asche, und wird noch von Plinius als mit dem letzteren Worte gleichbedeutend gebraucht; *Columella* versteht aber unter dem ersteren schon das mit Asche behandelte und durchgeseigte Wasser, die eigentliche Lauge.

Das vegetabilische Alkali wurde bei den Römern vorzüglich in der Arzneikunst angewandt, außerdem noch besonders zur Seifenbereitung. Varro berichtet, daß einige Völkerschaften, welche an dem Rheine wohnen, aus Mangel an Salz sich der Holzasche als Zuthat zu den Speisen bedienen. Dieser Zustand findet sich noch jetzt bei einigen wilden Volksstämmen in Brasilien wieder, welche gleichfalls nach v. Martius statt des Kochsalzes eine unreine Pottasche anwenden.

Den arabischen Chemikern war die Bereitung des vegetabilischen Alkali's aus Weinstein und aus Holzasche gleichfalls bekannt. Geber giebt in seiner Schrift *de investigatione magisterii* die Vorschrift: *Sal tartari fit ex faecibus vini calcinatis, vel ex tartaro calcinato, dissoluto*

Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

Kohlens. Kali.
 Spätere Bereit-
 ungsmethoden
 und Ansichten.

et congelato; et est praeparatum. Ebenso verfahren die abendländi-
 schen Chemiker des 13. Jahrhunderts. Raymund Lull beginnt seine
 Experimenta damit, daß er den Weinstein durch Brennen zubereiten lehrt.
 Er schreibt vor, den Weinstein von rothem oder weißem Wein zu wa-
 schen, ihn in einer Retorte zu erhitzen, den Rückstand in einem irdenen,
 nicht glasierten, Gefäße zu brennen, wozu man einen Reverbir- oder
 Glasofen anwenden müsse, den weißgebrannten Rückstand aufzulösen,
 durch ein feines leinenes Tuch zu filtriren, wieder zur Trockne abzu-
 dampfen, und mit dem Auflösen, Filtriren und Abdampfen fortzufahren,
 bis die Lösung auf dem Filter keine erdigen Stoffe mehr hinterlasse. Er
 lehrt auch in seinem Tractat de lapide et oleo philosophorum den
 Rückstand, der bei der Destillation des Weins bleibt, brennen, aber warnt,
 statt dessen Weinhefen und Nebenholz anzuwenden, welches nur nach der
 Meinung Unwissender durch Verbrennung ein gleiches Product gebt.
 Auch aus Pflanzenasche lehrt er in seinen Experimentis das sal vegeta-
 bile darstellen; man soll die Asche mit Wasser, das mit etwas Essig an-
 gesäuert ist, ausziehen, abdampfen und den Rückstand verbrennen. Aber
 die Substanzen, welche sich aus allen diesen Operationen ergeben, hält er
 für durchaus verschieden; von dem in dem letzten Proceß erhaltenen Kör-
 per glaubt er z. B., daß er noch die Eigenschaften des Essigs, womit das
 Wasser zu seiner Ausziehung angesäuert war, habe (virtutem et ace-
 tositatem ipsius aquae accepit et secum retinuit). Diese Ansicht er-
 hielt sich sehr lange, daß die auf verschiedene Weise bereiteten Arten von
 vegetabilischem Alkali verschieden seien; Basilius Valentinus erkennt
 z. B. zwar in allen etwas Gemeinsames an, schreibt aber doch jedem ein-
 zelnem auch noch eine besondere Wirksamkeit zu. In seiner »Wiederho-
 lung vom großen Stein der uralten Weisen« sagt er: »Dreierlei Art des
 Salzes wird gefunden. Das erste Salz steckt im Nebenholz; so das zu
 Aschen gebrannt, und danach eine Lauge davon gemacht, daß sein Salz
 ausgezogen wird, und coagulirt, das ist das erste Salz. Das andere Salz
 wird im Tartaro gefunden, so derselbe auch geäschert wird; darnach zeuch
 ihm sein Salz aus, resolvirs und coagulirs zu etlichen Malen, bis es ge-
 nugsam clarificirt worden. Das dritte Salz ist dieses, da der Wein de-
 stillirt wird, so läßt er Feces dahinten; die zu Pulver gebrannt, so kann
 man mit warmem Wasser auch sein Salz ausziehen. Und hat gleichwohl
 ein jedes Salz seine sonderliche Eigenschafft und efficaciam, im Centro

aber stehen sie in einer Concordanz, denn sie kommen alle aus einer Kohlens Kali.
 Wurzel. Spätere Bereitungen erhoben und Ansichten.

Uebrigens bemerkte man schon früh, daß die verschiedenen Theile eines Gewächses ungleich viel Asche und Salz geben, und daß faules Holz mehr giebt, als frisches. Schon Albertus Magnus im 13. Jahrhundert schrieb zur Bereitung der Aeslauge vor, Asche von faulem Eichenholz zu nehmen (vergl. unten über die Darstellung des Aeskali's). Palissy, in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts, sagt in seinem *Traité des sels divers et du sel commun* ausdrücklich, daß die Rinde an alkalischem Salz reicher sei, als das innere Holz, und Kunkel drückt sich in seiner *Epistola contra spiritum vini sine acido* (1681) ganz bestimmt aus: »Wenn ein Pfund faul Holz oder verwesenes Kraut verbrannt wird, so giebt solches mehr Alkali, als fünf Pfund frisch Holz«. Daß aber auch viele Chemiker diese Wahrheiten nicht erkannten, sondern im Gegentheil aus der Beobachtung, daß (unter Zufluß von Wasser) gefaultes Holz weniger Alkali giebt, auf eine Erzeugung des Alkali's durch das Feuer schlossen, haben wir in der Geschichte der Ansichten über die Entstehung der Alkalien (Theil III. Seite 42 ff.) gesehen.

Die Bereitung des vegetabilischen Alkali's durch Verpuffen des Weinstein's mit Salpeter findet sich schon im 16. Jahrhundert. Libavius giebt in seiner *Alchymia* (1595) unter mehreren Vorschriften, den *Liquorem tartari* zu bereiten, auch folgende: *Tartari libra, salis nitri selibra pulverata in olla vel testa vitrata super prunis locentur, donec incipiant crepare; semoveantur et agitentur, versenturque crebro, donec satis albeant.* Dann soll man die Mischung anfeuchten und zerfließen lassen; *liquor effluit, qui sane compositus est.* — Die Darstellung durch Erhitzen von Salpeter mit Kohle lehrte Glauber. Er beschrieb die Operation in dem zweiten Theil seiner *Furni novi philosophici* (1648): »Wenn man guten geläuterten Salpeter mit guten Kohlen destilliret, so verbrennet sich der Egyptische Sonnenvogel. Seine verbrannte Asche ist aber einem calcinirten Tartaro gleich«. Er nannte die so erhaltene Substanz *nitrum fixum*, und ob er gleich sie dem Weinstein'salz verglich, schrieb er ihr doch eine Menge besonderer und wunderbarer Eigenschaften zu. Keine Beachtung fand Boyle's in mehreren seiner Schriften deutlich ausgesprochene Ansicht, daß zwischen dem *Nitrum fixum*, dem Weinstein'salz, der gewöhnlichen Pottasche und dem aus Kräuter- und

Kohlenf. Kali.
Säurere Bereit-
ungsmethoden
und Ansichten.

Holzasche zu ziehenden Salz kein wesentlicher Unterschied stattfindet. Die Meinung, daß jedes verschieden bereitete Laugensalz der Art wirklich verschiedene Eigenschaften habe, wurde besonders noch durch Tachenius' Autorität bestärkt, nach welchem sogar die aus verschiedenen Pflanzen nach der Verbrennung ausgezogenen vegetabilischen Salze in ihren medicinischen Wirkungen ganz verschieden sein sollten. Was er hierüber in seinem Hippocrates chymicus (1666) mittheilte, wurde bald allgemein geglaubt, und namentlich seine Methode in viele Pharmacopöen aufgenommen, die verschiedenen Pflanzensalze in der Art zu bereiten, daß man die Vegetabilien nicht rasch verbrennen, sondern in einem unvollständig verschlossenen Gefäße ohne Flamme verkohlen ließ. Die aus einem solchen Rückstande ausgelaugten Salze hießen *Salia Tacheniana*. Kunkel bestritt (in seinen »Anmerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen«, 1676, und den »Anmerkungen von denen principiis chymicis«, 1677) diese falschen Meinungen zuerst nachdrücklich, und bewies, daß durch das Einäschern der Pflanzen die Eigenthümlichkeit derselben gänzlich zerstört werde, und das aus der Asche zu ziehende Salz stets unter sich und mit Weinstein Salz übereinstimme, namentlich in Beziehung auf die Verbindungen mit Säuren; man erhalte stets denselben *Tartarus vitriolatus*, möge man nun Weinstein Salz oder irgend eine Art Pottasche mit Schwefelsäure verbinden.

Benennungen.

Mit dieser Beweisführung fielen die bisher unter so vielen verschiedenen Namen bezeichneten Arten von kohlen-saurem Kali unter den Begriff Einer Substanz zusammen; während bisher das *sal tartari* (kohlen-saures Kali aus Weinstein), das *sal vegetabile* oder die *cineres clavel-lati* (die eigentliche Pottasche), das *nitrum fixum* oder *alcalisatum* (aus Salpeter mit Kohle, seiner schnellen Darstellung wegen auch *alcali extemporaneum* benannt), und viele andere unterschieden worden waren, begann man im Anfange des 18. Jahrhunderts, sich im Allgemeinen für alle diese des Ausdrucks *alcali fixum* zu bedienen. Dieser Namen wurde unzureichend, nachdem man das *Natron* als eine eigenthümliche Art feuerbeständigen Laugensalzes erkannt hatte; seit 1759, wo Marggraf das *Natron* als mineralisches Laugensalz unterschied, benannte man das Kali ausschließlich als vegetabilisches. Daß dieses letztere indeß nicht lediglich in dem Pflanzenreiche vorkommt, zeigte zuerst Lavoisier 1797, welcher es damals in dem *Leucit*, und nachher in noch mehreren anderen Mineralien nachwies. (Hinsichtlich der früheren Beobachtungen, welche

Vorkommen.

auf eine Anwesenheit des Kali's in dem Mineralreiche hätten schließen lassen können, vergl. bei Maun; hinsichtlich der späteren Benennungen des Kali's vergl. bei Natron.)

Das zweifach kohlen saure Kali stellte zuerst Fr. A. Cartheuser dar; er beschrieb 1757 in den Schriften der Erfurter Academie eine Methode, das Gewächslaugensalz in krystallinische Form zu bringen; wenn man kohlen saures Ammoniak darüber abdestillire, gebe der noch wässerige Rückstand Krystalle. Diese waren das zweifach kohlen saure Kali, dessen wahre Natur Cartheuser indeß noch nicht kannte. Nachdem Black die Constitution der milden Alkalien dargethan, und G. F. Rouelle gezeigt hatte, daß sich eine Basis in mehreren Verhältnissen mit einer Säure verbinden kann, stellte Cavendish das zweifach kohlen saure Kali durch Sättigen einer Auflösung von Pottasche mit Kohlen säure dar; diese Methode der Darstellung wurde bekannter, als Bergman 1774 sie nochmals beschrieb. Berthollet, welcher sich mit der Untersuchung des zweifach kohlen sauren Kali's beschäftigte, und ihm den Namen neutrales kohlen saures Kali gab, kam auf Cartheuser's Methode zurück, welche er zu verbessern glaubte, indem er den Rückstand von der Destillation der Pottasche mit mildem flüchtigen Laugensalz zur Trockne abzdampfen, wieder aufzulösen und krystallisiren zu lassen vorschrieb. — In der Entdeckung des zweifach kohlen sauren Kali's fand auch die Erscheinung Erklärung, auf welche schon Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) aufmerksam gemacht hatte: daß Essigsäure, allmählig zu kohlen saurem Kali gegossen, erst dann Brausen hervorbringt, wenn schon beträchtlich viel von der Säure zugefetzt worden ist.

Doppelt kohlen saures Kali.

Es wurde schon im III. Theile (Seite 27 ff.) weitläufiger besprochen, als in welchem Verhältniß zu einander stehend man lange die kohlen sauren und die ägenden Alkalien betrachtete. Hier haben wir nur noch einige auf die Geschichte des kausitischen Kali's specielleren Bezug habende Angaben nachzutragen.

Kali.

In den älteren Schriftstellern werden keine bestimmte Vorschriften darüber gegeben, wie die Lauge von Holzasche durch Behandlung mit gebranntem Kalk ägender gemacht werde; doch wurde ein solches Verfahren wahrscheinlich angewandt, da seine Ausführung sich in Beziehung auf die Aegendmachung der Soda (vergl. S. 26) nachweisen läßt, und zudem von

kali.

Galenus über den Gebrauch des Kalkes mit der Asche bei der Seifenbereitung berichtet wird. Paulus Aegineta (ein griechischer Arzt, den Beinamen von seinem Vaterlande, der Insel Aegina, führend, welcher in der Mitte des 7. Jahrhunderts sieben Bücher über Arzneiwissenschaft schrieb) drückt sich bestimmter aus: *Κοιλία, τό οἶον περίπλυμα τῆς τέφρας ὀνομάζεται· εἰ δὲ προσλάβοι καὶ τιτάνου ἢ τέφρα, κανστικὴν ἐργάζεται τὴν κοιλίαν.* (Lauge, so wird das Waschwasser von der Asche genannt. Wenn aber die Asche von dem Kalk an sich gezogen hat, so giebt sie kaustische Lauge.) Bei den Arabern finden sich indeß zuerst ausführliche Vorschriften gegeben, wie man Pflanzenalkalien ähend machen soll. In seiner Schrift *de investigatione magisterii* sagt Geber: *Sal Alkali apud aliquos sic praeparatur: Accipiunt cineris clavellati pondera quinque vel duo, calcis vivae pondus unum, et trahunt totum lixivium, et distillant (durch ein Filter) et congelant (bringen es in feste Form), et hoc reiterant semel, et est praeparatum.* In dieser Weise bereiteten auch die abendländischen Chemiker das Aetzkali, nur daß einige von ihnen gleich bei dem Auslaugen der Asche Aetzkalk zusetzten, wofür sich schon bei Albertus Magnus eine Vorschrift findet. Diese giebt er in seiner Schrift *compositum de compositis* wie folgt: *Recipe cineres quercus putridae in magna quantitate, et contere minutissime, et accipe sextam partem de calce viva, et misce simul, et pone pannum spissum super tinam, et desuper pone cinerem cum calce mistum, et funde desuper aquam ferventem, et cola in lixivium. — Habita autem tota aqua, mitte residere in eodem vase usque mane, et distilla per filtrum; tum decoque eam in caldario donec tota aqua evanescat et non det fumum; tum permitte infrigidari, et erit lapis durus quod dicitur alcali.* Basilius Valentinus war damit bekannt, daß der Weingeist das Weinsalzsatz nach vorgängiger Behandlung mit Aetzkalk auflöst; wenigstens kann ich folgender Stelle aus seiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen« keinen anderen Sinn unterlegen: »Der lebendige Kalk wird gestärkt, feuriger und hitziger gemacht durch den reinen, unverfälschten Weingeist, welcher öfter von neuem darauf gegossen und wieder abgezogen wird; darnach das weiße Salz vom Tartaro darunter gerieben, sammt seinem Zuschlage, welcher doch todt und für sich nichts halten muß, so bekommst du einen sehr höllischen Geist, dahinter viel Kunst verborgen und begraben liegt.« Auf die Unlöslichkeit

des kohlensauren Kali's in Weingeist gründete Berthollet 1783 die Darstellung des reineren Kalkkali's, der sogenannten Potasse à l'alcool.

Daß sich salpetersaures Kali in der Hitze zu Kali brennt, zeigte zuerst van Helmont an: Sal petrae, clauso liquatum vase, acidum liquorem pro parte dat aqueum, pro altera vero parte in fixum alcali mutatur.

Daß das ägende Kali Krystallgestalt annehmen könne, wurde lange für unmöglich gehalten; seine Krystallisation beobachtete zuerst Berthollet (1783), zunächst nach ihm beschrieb sie L o w i g (1796). Daß diese Krystalle Wasser enthalten, wußte man damals, aber lange glaubte man irrtümlich, das im glühenden Fluß geschmolzene Kali sei wasserfrei, bis durch die Entdeckung des Kalimetalls die Darstellung des wasserfreien Dryds veranlaßt wurde, wo man denn den Wassergehalt des geschmolzenen Kalkkali's genauer bestimmte. Es ist hier der Ort, das Nähere über die Metallisirung des Kali's anzugeben.

Ich habe im III. Theile (S. 56 — 60) angeführt, welcher Art die früheren Ansichten über die Constitution des Kali's waren; wir sahen dort, wie die richtige Vermuthung aus Lavoisier's Zeit, die Alkalien und die Erden möchten Metalloryde sein, später hintangesezt wurde, und wie man dafür die gewagtesten Behauptungen über einen Gehalt der ersteren an Stickstoff oder Wasserstoff aufstellte. Wenige Chemiker nur dachten um das Ende des vorigen Jahrhunderts daran, ob eine Desoxydation der Alkalien möglich wäre, und besonders trug dazu bei, daß Kuprecht's und L o n d y 's Versuche über die Metallisirung der Erden (vergl. S. 57 f. des III. Theils) sich zuletzt als ganz falsch erwiesen hatten; nicht weiter verfolgt wurde L a m p a d i u s ' Bemerkung (1800), daß bei dem Eintragen von reiner Kohle in schmelzende Alkalien ein lebhaftes Geräusch und eine Lichtentwicklung entstehe, was ihn vermuthen ließ, daß hier eine Desoxydation der Alkalien und ein Wiedezurückgehen derselben in ihren vorigen Zustand statthabe. — Erst durch H u m p h r y D a v y wurde 1807 die Reduction der Alkalien ausgeführt, und die Constitution dieser Körper außer Zweifel gesetzt.

In der berühmten Vorlesung, welche H. D a v y über die chemischen Wirkungen der Electricität (vergl. Theil II, S. 333 f.) im November 1806 vor der Royal Society zu London hielt, sprach er bereits aus, daß

Kali.

Kali.

Entdeckung.

Kalium.
Entdeckung.

die ungemaine Kraft der galvanischen Elektrizität, als Zersetzungsmittel zu dienen, wohl zur Kenntniß der wahren Elemente der Körper hinführen müsse, und daß man dadurch Substanzen in ihre weiteren Bestandtheile zerlegen könne, welche sich für die gewöhnlichen chemischen Mittel als unzerlegbar zeigen. Diesen Ansichten gemäß stellte er im Laufe des Jahres 1807 Versuche an über die Einwirkung der galvanischen Elektrizität auf die Alkalien, und die erste Mittheilung über seine Resultate machte er in zwei Vorlesungen, welche er am 12. und 19. November 1807 vor der Royal Society hielt.

Davy versuchte zuerst, die Alkalien in der Weise zu zersetzen, daß er auf ihre gesättigten Auflösungen in Wasser die galvanische Elektrizität einwirken ließ. Unter diesen Umständen wurde indeß nur das Wasser zersetzt. Er brachte hierauf in glühendem Flusse schmelzendes Kali in den Kreis der galvanischen Batterie; er bemerkte, daß da, wo der negative Pol des Apparates das geschmolzene Kali berührte, eine starke Verbrennungsercheinung dauernd statthatte, gleichsam als ob hier eine sehr verbrennliche Substanz fortwährend aus dem Kali ausgeschieden werde.

Man glaubte damals noch allgemein, glühend geschmolzenes Aeskali enthalte keine fremdartige Substanz, namentlich kein Wasser; in dieser Meinung schloß Davy, die verbrennliche Substanz, welche sich in dem letzten Versuche entwickelte, könne nur aus dem Kali herkommen. Er suchte nun diese verbrennliche Substanz zu isoliren, allein lange ohne Erfolg. Trocknes festes Aeskali zeigte sich als Nichtleiter der Elektrizität, und wenn er geschmolzenes anwandte, so verbrannte die gesuchte Substanz gleich bei ihrer Abscheidung. Endlich versuchte er schwach befeuchtetes Aeskali anzuwenden, und darauf die Elektrizität gleichzeitig als Schmelzungs- und als Zersetzungsmittel einwirken zu lassen, und nun nahm er an dem negativen Polarbraht das Entstehen kleiner Kügelchen von vollkommenem Metallglanze wahr. — Gleiche Resultate gab ihm Aeknatron unter denselben Umständen. Mit den so erhaltenen Alkalimetallen stellte Davy seine ersten Versuche an, über welche wir gleich nachher genauer berichten wollen, wenn wir zuvor die nöthigen Angaben über die Bereitung dieser Substanzen vollständiger mitgetheilt haben; als das beste Mittel, dieselben aufzubewahren, befand Davy die rectificirte Naphtha (Steinöl).

Die Resultate, welche Davy in den genannten zwei Vorlesungen

(November 1807) mittheilte, wurden erst in der Mitte des Jahres 1808 dem größeren wissenschaftlichen Publikum genauer bekannt. Kurze Privatnachrichten verbreiteten Anfangs December nach Deutschland und Frankreich die Neuigkeit, daß es jenem Gelehrten gelungen sei, aus den fixen Alkalien metallische Körper auf galvanischem Wege darzustellen. Die bisher stets mißlungenen Versuche einer Zerlegung der Alkalien, und Davy's wohlbegründeter Ruf als eines sehr sicheren Forschers gaben diesem Gegenstande ein ungemeines Interesse, aus unseren Zeiten etwa dem bei Daguerre's Entdeckung rege gewordenen vergleichbar; die naturwissenschaftlichen wie die politischen Zeitungen sammelten eifrig jede Nachricht darüber, die Naturforscher des Continents beeilten sich, Davy's Versuche zu wiederholen. In Deutschland geschah dies zuerst durch Erman und Simon zu Berlin, und durch Jacquin den jüngeren, Schreibers, Tihavsky und Bremser zu Wien im Januar 1808, zu derselben Zeit durch Gay-Lussac und Thénard in Paris, denen bald viele Andere sich anreiheten. Alle diese bestätigten, daß unter der Einwirkung starker galvanischer Apparate aus den fixen Alkalien metallähnliche Substanzen entstehen. Die geringe Menge, in welcher die letzteren Körper auf diesem Wege erhalten werden, ließ indeß bald nach Methoden forschen, auf andere Weise, als durch die galvanische Electricität, sie zu gewinnen. Gay-Lussac und Thénard zeigten anfangs März 1808 dem Nationalinstitut an, daß es ihnen gelungen sei, die Alkalimetalle durch rein chemische Mittel darzustellen, nämlich durch Zersetzung des Aeskali's mittelst Eisens. Eine genauere Beschreibung ihres Verfahrens veröffentlichten sie im Mai 1808. Nach den unvollkommenen Angaben, welche darüber vorlagen, wurden in der Zwischenzeit von vielen Chemikern Versuche angestellt, die indeß keine befriedigenden Resultate gaben. Es hatte dies zur Folge, daß man auch mittelst anderer Substanzen, als durch Eisen, die Verwandlung der Alkalien in Metalle auf rein chemischem Wege zu bewerkstelligen suchte. Die Anwendung von Kohle war zwar von Gay-Lussac und Thénard bei ihren ersten Mittheilungen (März 1808) verworfen worden, weil man bei ihr nur eine schwarze Masse erhalte, welche, in Wasser geworfen, sich entzündet, und auch später noch, weil die zu gewinnenden Producte Kohle enthalten würden. Doch theilte Couraudau schon im April 1808 dem Nationalinstitut zu Paris mit, daß aus einer Mischung von kohlensaurem Alkali mit Kohle und etwas Leinöl in starker Hitze sich

Kalium.
Entdeckung.

Alkalimetall entwickle. Seine Versuche wurden vielfach wiederholt und bestätigt gefunden, doch zeigte sein Verfahren sich wenig ergiebig. *Curaudau* erhitzte das Gemenge in eisernen Röhren, und ließ das sich entwickelnde Alkalimetall an eisernen Stäben, die er in die Röhren brachte, sich condensiren. *Trommsdorff* und *Bucholz* wandten eiserne Retorten an, erhitzten darin das ägende Alkali mit Kohle und Eisen, und sammelten das sich entwickelnde Metall in einer mit Steinöl gefüllten Vorlage. Die Verbesserungen, welche später noch an der Darstellung der Alkalimetalte angebracht wurden, können wir hier unmöglich aufzählen.

Daß Antimon und andere Metalle, mit alkalischem Flusse reducirt, sich mit einer kleinen Menge Alkalimetalls legiren, weshalb sie, in Wasser geworfen, Wasserstoffgas entwickeln, entdeckte *Vauquelin* 1818. Doch hatte schon *C. J. Geoffroy* 1736 bei dem aus Spießglaskalk und schwarzer Seife reducirten Antimon das Aufbrausen in Wasser bemerkt, und daß auf diese Art ein wahrer Phosphor dargestellt werden könne.

Während von Anfang an über die Richtigkeit von *Davy's* Entdeckung, daß aus den fixen Alkalien metallähnliche Substanzen erhalten werden können, kein Zweifel war, herrschte größere Unsicherheit einige Zeit hindurch darüber, ob diese Substanzen als desoxygenirte oder als hydroxygenirte Alkalien zu betrachten seien.

Ansichten über
seine Constitution.

In seinen ersten Vorlesungen (November 1807) über die Zersetzung der Alkalien stellte *Davy* schon die Ansicht auf, daß die ägenden Alkalien die Dryde darstellbarer Metalle seien. (Dieser Ansicht gemäß schlug *Davy* schon damals für die letzteren als unzerlegbare Körper die Namen *Potassium* und *Sodium* vor; *Gilbert* gab diese im Deutschen durch *Kalium* und *Matronium* wieder; statt des letzteren Wortes bediente sich zuerst *Berzelius* 1811 der kürzeren Bezeichnung *Natrium*.) Er gründete diese Ansicht darauf, daß ägendes Alkali, wenn es nur so viel Feuchtigkeit enthalte, als nöthig sei, um es die Elektrizität leitend zu machen, in dem Strome der galvanischen Säule geradezu in Metall und Sauerstoff zerfalle; ferner darauf, daß das Alkalimetall in Sauerstoff unter Absorption dieses letzteren, und ohne etwas abzuscheiden, sich in ägendes Alkali verwandle. Metallische Eigenschaften zeigen die Substanzen aus den Alkalien nach ihm, was Farbe und Glanz, was Leitungsfähigkeit für Elektrizität und Wärme und was Legirbarkeit mit anderen Metallen betrifft. — Die Eigenschaften der Metalle von *Kali* und *Natron* bestimmte

Davy mit Sorgfalt, und daß schon die meisten seiner ersten Angaben darüber sich stets als sehr annähernd richtig erwiesen, ist um so mehr zu bewundern, da er, bei der geringen Ausbeute an Alkalimetallen auf galvanischem Wege, nur mit fast unglaublich kleinen Gewichtsmengen dieser Substanzen arbeiten konnte. (Das specif. Gewicht des Kaliums annähernd zu bestimmen, gelang ihm z. B. wegen Mangels an Material nur so, daß er das Gewicht eines Kaliumkugelhens mit dem eines anscheinend gleich großen Quecksilberkugelhens verglich, und in diesen Versuchen wog das Kaliumkugelchen höchstens 0,03 Centigramm etwa.) Besonders hob er noch die Zersetzung des Wassers durch das Kalium unter Feuererscheinung hervor. Das Mischungsverhältniß des Kali's bestimmte Davy zu 6 Kalimetall auf 1 (richtig ist 4,9 : 1), das des Natrons zu 7 Natronmetall auf 2 Sauerstoff (richtig ist 5,8 : 2).

Vollständig lag diese Mittheilung Davy's erst nach der Mitte des Jahres 1808 den Chemikern des Continents vor; zu Ende des Jahres 1807 waren nur einzelne Resultate und die besonders merkwürdig scheinenden Eigenschaften der Alkalimetalle (daß Kalium im Wasser eine Feuererscheinung giebt, und daß es ein specifisches Gewicht von 0,6 haben solle) bekannt. Dessenungeachtet nahmen im ersten Augenblick alle Chemiker Davy's Ansicht an; und auch Thénard und Gay-Lussac sprachen sich damals dahin aus, daß man von nun an die Alkalien als aus Metall und Sauerstoff zusammengesetzt anzusehen habe. Noch im Januar 1808 äußerten dieselben indeß, durch Davy's Entdeckung werde die Annahme, die Alkalien seien einfache Körper, keineswegs geradezu umgestoßen, und bald darauf äußerten sie, daß man die Alkalimetalle auch als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff, und den Wasserstoff, den sie mit Wasser entwickeln, als nicht aus dem Wasser, sondern aus dem Metall abgeschieden betrachten könne. Davy selbst hatte bei Gelegenheit seiner Vorlesung von 1807 schon geäußert, daß viele Erscheinungen sich auch nach dieser letzteren Ansicht erklären lassen (seinen Ausspruch habe ich S. 167 des III. Theils mitgetheilt); doch war dies im Anfang des Jahres 1808 noch nicht allgemein bekannt, sondern nur, daß Davy die Alkalien als Dryde der neu dargestellten Metalle betrachte. Der eine seiner Beweise hiersür, daß die Alkalimetalle desoxydirte Alkalien seien, weil die ägenden Alkalien, welche er für wasserfrei hielt, unter dem Einfluß der Electricität sich in Metall und Sauerstoff zerlegen, war aber jetzt durch d'Arce't's des jüngeren Entdeckung (Januar

Kalium.
Ansichten über
seine Constitution.

1808) wankend geworden, wonach die glühendgeschmolzenen ägenden Alkalien immer noch einen beträchtlichen Wassergehalt haben. — Gay=Lussac und Thénard entschieden sich indeß vorerst noch nicht; doch traten der Ansicht, daß die Alkalimetalle hydrogenirtes Alkali seien, bald mehrere Gelehrte bei; so Ritter in München (April 1808), welcher besonders die Eigenschaft, mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas zu entwickeln, als gegen die Natur eines wahren Metalls sprechend betrachtete, und Curaudau in Paris (April 1808), welcher später gar auch noch Kohlenstoff als einen Bestandtheil jener Substanzen nachweisen zu können glaubte. Im Mai 1808 sprachen sich Gay=Lussac und Thénard bestimmter dafür aus, daß die Alkalimetalle nichts Anderes als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff seien, und sie betrachteten das Verhalten des Kalimetalls zu Ammoniakgas als dies besonders deutlich beweisend. In trockenem Ammoniakgas erhitzt, absorbire das Metall das erstere Gas, und entwickle dabei so viel Wasserstoffgas, als es in Berührung mit Wasser gegeben haben würde; das Metall verwandle sich dabei in eine olivengrüne Substanz, welche Kali mit Ammoniakgas verbunden sei; das letztere könne man vollständig wieder gewinnen durch Erhitzen und durch Befeuchten des Rückstandes mit etwas Wasser; es bleibe dann nur kaustisches Kali zurück. Der Wasserstoff, der sich bei der Einwirkung des Kalimetalls auf das Ammoniakgas entwickle, könne also nur aus dem ersteren herrühren; aus dem Ammoniakgas rühre er gewiß nicht her, denn mittelst derselben Menge Ammoniakgas könne man aus vielem Kalimetall in einzelnen Operationen eine große Menge Wasserstoff entwickeln, wenn man aus der entstandenen grünen Verbindung immer wieder, wie oben angegeben, das Ammoniakgas austreibe, und mit neuem Kalimetall handle.

H. Davy replicirte hierauf zuerst bei Gelegenheit einer im Junius 1808 vor der Royal Society gehaltenen Vorlesung. Er hob hier hervor, daß Kali für sich gar keine Verwandtschaft zum Ammoniak habe, und doch solle nach Gay=Lussac's und Thénard's Meinung das Ammoniak eine Verbindung von Kali und Wasserstoff zersetzen, um sich mit dem Kali zu vereinigen. Davy, der von dem Wassergehalt des geschmolzenen Aegkali's noch keine Kenntniß hatte, fügte hinzu, daß auch die Bildung des Kalimetalls aus Aegkali mit Eisen in der Hitze gegen Gay=Lussac's und Thénard's Ansicht spreche, denn hier sei doch nicht abzusehen, wo der Wasserstoff herkomme,

mit welchem das Kali den metallähnlichen Körper bilden solle. Im December 1808 machte Davy weitere Versuche über die Einwirkung des Kalimetalls auf Ammoniakgas bekannt, welche die von Gay-Lussac und Thénard auf die Natur des Kalimetalls gezogenen Schlussfolgerungen widerlegen sollten; er gab hier die genauere Beschreibung der olivengrünen Substanz, welche Gay-Lussac und Thénard entdeckt hatten (des Amidkaliums) und des Rückstandes, welcher beim Glühen derselben bei abgehaltener Luft bleibt (des Stickstoffkaliums). Von dem letzteren schloß er, er enthalte Kalium, Stickstoff und sehr wenig Sauerstoff, und die Entwicklung von Ammoniak, welche bei dem Benetzen desselben mit Wasser stattfindet, gehe durch Zerlegung des Wassers vor sich; nicht aber enthalte er noch unzersetztes Ammoniak, welches durch das zukommende Wasser nur frei werde.

Kalium.
Ansichten über
seine Constitution.

Diese Verschiedenheit in der Ansicht über die Constitution der Alkalimetalle zwischen Gay-Lussac und Thénard einerseits und Davy andererseits dauerte während des Jahres 1809 fort; sie trug sich auf eine Menge anderer Ansichten über, auf eine Menge einzelner Fragen, was das Statthaben bestimmter Thatfachen angeht. Davy beklagte sich, daß Thénard und Gay-Lussac in die ganze Untersuchung auf eine Art eingetreten seien, als ob der Gegenstand noch von keinem Anderen bearbeitet worden sei, und daß sie von seinen Angaben ausschließlich die hervorhoben, an welchen sie etwas auszusetzen fanden. Die Meinung der französischen Chemiker über die Constitution des Kaliums gewann indeß dadurch eine Stütze, daß sie für den im Ammoniumamalgam (vgl. S. 247 f. des III. Theils) enthaltenen metallischen Stoff fanden, er bestehe aus Ammoniak und Wasserstoff, sei also hydrogenirtes Alkali. Doch waren die Ansichten der Chemiker im Allgemeinen zu Gunsten der Davy'schen Meinung; so z. B. sprach sich Berzelius 1810 dafür aus, ehe noch die gleich folgenden Versuche Thénard's und Gay-Lussac's bekannt waren. Diese Letzteren verharren in ihrer Meinung bis zu dem Juni 1810, wo sie Beobachtungen über die Absorption des Sauerstoffs durch Kali- und Natronmetall mittheilten. Sie fanden, daß diese beiden Metalle mehr Sauerstoff in der Wärme aufnehmen, als nöthig ist, um sich in ägende Alkalien zu verwandeln, und zwar ohne Wasserstoff dabei abzuscheiden; daß dieser Ueberschuß an Sauerstoff in sauren Gasen, in Kohlensäure z. B., austritt, ohne daß man zugleich eine Bildung von Wasser oder von Wasserstoff wahr-

nimmt. Sie betrachteten es somit als nicht wahrscheinlich, daß in den Alkalimetallen Wasserstoff als Bestandtheil enthalten sei, und traten der Ansicht bei, welche Davy von dem Anfang seiner Untersuchungen an als die allein wahre vertheidigt hatte.

Kaliumhyperoxyd.

Es wurde hiermit ein Irthum berichtigt, welchen Davy zuerst ge-
hegt, und den nach ihm in der ersten Zeit nach der Entdeckung der Alkali-
metalle alle Chemiker begangen hatten, die Ansicht nämlich, daß diese
Substanzen in Sauerstoff zu ägenden Alkalien verbrennen. Davy gab
zwar im November 1809 an, die so dargestellten vollkommen trocknen
Alkalien zeichneten sich dadurch aus, daß sie kein Wasser anziehen, allein
er hielt sie dessenungeachtet noch für die in den gewöhnlichen ägenden Alka-
lien enthaltenen Dryde. — Gay-Lussac und Thénard gaben gleich
bei ihrer ersten Mittheilung die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser
Superoxyde an, und daß sie sich auch bei dem Glühen des Kali's und Na-
trons in Sauerstoffgas und bei dem Erhitzen der salpetersauren Salze bilden.

Wasserfreies Kali.

Mehrmals wurde in dem Vorhergehenden der Entdeckung erwähnt,
daß in den glühend geschmolzenen ägenden Alkalien doch noch Wasser ent-
halten sei. D'Arcet der jüngere suchte zuerst im Januar 1808 darzu-
legen, daß die nach Berthollet's Methode gereinigten Aetzalkalien noch
nach dem Glühen einen fremdartigen Bestandtheil enthalten, was er dadurch
angezeigt glaubte, daß die Menge von Alkali, welche in einer gewissen
Quantität kohlen-sauren Alkali's enthalten ist, mehr Säure sättigen kann,
als eine gleiche Gewichtsmenge geschmolzenen ägenden Alkali's. D'Arcet
äußerte bei seiner ersten Mittheilung, daß er die Natur der hier noch bei-
gemischten Substanz nicht mit Sicherheit habe bestimmen können, daß er
aber glaube, ein Gehalt an Wasser sei hier sehr in Betracht zu ziehen.
Zu derselben Zeit hatte sich auch Berthollet schon überzeugt, daß das
glühend geschmolzene Aetzkali noch Wasser zurückhält. Die Quantität
desselben bestimmten bald Gay-Lussac und Thénard und H. Davy
genauer.

Was die Geschichte der übrigen Kaliverbindungen betrifft, so haben
wir in dem III. Theile die des salpetersauren (Seite 219 ff.) und chlor-
sauren (S. 362 f.) Kali's bereits abgehandelt; wir wollen hier noch einige
historische Notizen über das Chlorkalium, das schwefelsaure Kali und das
Schwefelkalium hersetzen.

Ueber das Chlorkalium ist hier nur zu bemerken, daß es lange Zeit als von dem Kochsalz nicht wesentlich verschieden betrachtet wurde. Besondere medicinische Eigenschaften glaubte an ihm Sylvius de le Boë zu finden, nach welchem es lange als sal febrifugum oder digestivum Sylvi bezeichnet wurde; Otto Tachenius empfahl es gleichfalls, und betrachtete bereits als seine Bestandtheile Salzsäure und Kali. Eine der frühesten Darstellungsarten war die, den Rückstand von der Bereitung des flüchtigen Laugensalzes aus Pottasche oder Weinsteinalz und Salmiak aufzulösen und krystallisiren zu lassen; diese Methode schreibt z. B. N. Lemeroy in der 3ten Ausgabe seines Cours de chymie (1681) vor, und bemerkt dabei: le sel fixe febrifuge n'est autre chose qu'un mélange du sel de tartre et de la partie fixe et acide du sel armoniac. — Aus Pottasche und Salzsäure bereitet, hieß jenes Salz auch sal marinum regeneratum; seltener wurde es als sal diureticum oder spiritus salis marini coagulatus bezeichnet. Von dem Kochsalz wurde es in chemischer Beziehung erst unterschieden, als die eigenthümliche Basis des ersteren erkannt war.

Die Darstellung des schwefelsauren Kali's läßt sich bis in das 14. Jahrhundert zurückverfolgen, sofern die dem Isaac Hollandus beigelegten Opera mineralia bereits die Vorschrift enthalten, aus dem Rückstande der Scheidewasserbereitung (durch Erhitzung von Salpeter mit Vitriol) ein besonderes Salz auszuziehen. In dem 16. Jahrhundert scheint Paracelsus dasselbe arzneilich angewandt zu haben, wenigstens wird es von Croll in seiner Basilica chymica (1608) mit dem Namen specificum purgans Paracelsi bezeichnet, wenn es durch Erhitzen des Eisenvitriols mit Weinsteinalz dargestellt ist; tartarus vitriolatus heißt es schon bei Croll, wenn es durch Sättigen des Weinsteinalzes mit Schwefelsäure bereitet ist. Diesen Darstellungsweisen fügte Tachenius in seinem Hippocrates chymicus (1666) noch die hinzu, daß man Eisenvitriol durch Weinsteinalz zersetzt und das Filtrat abdampft, und das so bereitete Präparat hieß noch lange tartarus vitriolatus Tachenianus. Glaser, in seinem Traité de chymie (1663), lehrte es durch Auftragen von Schwefelblumen auf schmelzenden Salpeter bereiten; durch Zusatz von wenig Schwefel auf eine große Menge Salpeter bereitete man eine Mischung aus salpetersaurem und schwefelsaurem Kali, welche als Prunelle-Salz unterschieden wurde; durch Zusatz von mehr Schwefel stellte Glaser

Schwefelsaures
Kali.

schwefelsaures Kali dar, welches so zubereitet nach ihm *sal polychrestum Glaseri* genannt wurde. Glauber erhielt dasselbe Salz als Rückstand bei der Destillation des Salpeters mit Vitriolöl; das so erhaltene hieß *nitrum vitriolatum*. Der Holstein-Gottorp'sche Leibarzt Georg Busenius verkaufte seinem Fürsten 1673 das alte Verfahren von Isaac Hollandus als Geheimniß für 500 Reichsthaler; das so zubereitete Heilmittel erhielt nun den Namen *panacea holsatica* oder *arcanum holsteiniense*.

Das schwefelsaure Kali war eine der ersten chemischen Verbindungen, deren nähere Bestandtheile erforscht wurden; Glauber, Tachenius, Boyle und ihre Zeitgenossen kannten seine Zusammensetzung. Als eine der ersten Verbindungen, worin zwei Salze, ein alkalisches und ein saures, nachgewiesen waren, hieß das schwefelsaure Kali seit dem Ende des 17. Jahrhunderts auch *arcanum* oder *sal duplicatum*, oder *panacea duplicata*, bei Stahl doppeltes Salz (vgl. Seite 63 des III. Theils). Dieses Salz in seine Bestandtheile zu zerlegen, galt im Anfange des 18. Jahrhunderts für eine schwere Sache, und die Aufgabe, welche Stahl durch Neumann gegen 1720 den Pariser Chemikern mittheilen ließ: den vitriolisirten Weinstein in einem Augenblick und in der hohlen Hand zu zerlegen, konnte damals Keiner lösen, so viel Mühe sich auch St. F. Geoffroy gab. 1724 theilte Stahl's Sohn an Boulduc mit, daß man diese Zerlegung mit salpetersaurem Silber vollbringen könne; die Vitriolensäure trenne sich dadurch augenblicklich vom Weinstein Salz. Pott zeigte dann 1737, daß auch salpetersäurer Kalk statt der Silberlösung genommen werden könne. — Das waren damals große Aufgaben für die Chemiker.

Saures schwefel-
saures Kali.

Ueber die Entdeckung des sauren schwefelsauren Kali's habe ich schon im III. Theile (S. 71) das Nöthige mitgetheilt.

Schwefelkalium
(Schwefelleber).

Die Vereinigung des Schwefels mit fixem Alkali scheint schon frühe versucht worden zu sein; Plinius macht mehrere Angaben, welche nur auf die Darstellung einer Art Schwefelleber gehen können. Von dem *nitrum* der Alten (unreinem fixen Alkali) sagt er: *frequentius liquant cum sulphure coquentes in carbonibus*, und: *sal nitrum sulphuri concoctum in lapidem vertitur*. — Die Bereitung der Schwefelleber auf trockenem Wege kommt bei den arabischen Chemikern nicht vor, wohl aber wußte Geber im 8. Jahrhundert, daß der Schwefel sich in Aetz-

lauge auflöst (vergl. Theil III., S. 301). Im 13. Jahrhundert erwähnt Albertus Magnus in seiner Alchymia des Zusammenschmelzens von Schwefel mit Alkali, und beide Vereinigungsarten, auf trockenem und auf nassem Wege, scheint Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu haben, der schon von der Bereitung der Schwefelleber (er bedient sich dieser Bezeichnung) als einer gewöhnlichen Sache spricht. Libavius giebt in seiner Alchymia (1595) nur für die Auflösung des Schwefels in wässerigem Alkali eine Vorschrift, läßt aber die so gewonnene Schwefelleberlösung zur Trockne eindampfen: Sulphur vivum miscetur cum pari aqua salis tartari. Coquantur donec coloretur aqua. Filtratur, coagulatur in sanguineam massam. Bestimmt kannte die Auflösung des Schwefels in kochendem wässerigen und in schmelzendem trockenem Alkali Boyle, in seinen Experiments and considerations touching colours (1663) und in seinen Short memoirs for the natural experimental history of mineral waters (1685).

Schwefellalium
(Schwefelleber).

In einer andern Schrift, den Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1669), giebt Boyle auch an, daß die Verbindungen der Schwefelsäure mit Laugensalzen durch Glühen mit Kohle sich zersetzen und röthlich werden; Glauber beschreibt bereits in seiner Schrift »von denen dreien Anfängen der Metalle« u. s. w., daß man aus Glaubersalz, das mit Kohle erhitzt war, Schwefel abscheiden kann. Stahl erkannte, daß bei dem Erhitzen mit Kohle das schwefelsaure Salz in eine wahre Schwefelleber übergeht, und erklärte die Bildung derselben seiner Theorie gemäß (vergl. Theil III, Seite 111 und 307); in seinem Specimen Becherianum (1702) drückt er sich darüber aus: Alkali adhibitum erat pro acido ligando; hoc acidum vero cum inflammabili e carbonibus abit in sulphur; fit itaque hepar sulphuris.

Von den Eigenschaften der Schwefelleber erwähnt Basilius Valentinus zuerst, daß ihre Auflösung Silber schwarz färbt, wenigstens glaube ich, daß er ohne diese Wahrnehmung nicht die Schwefelleberlösung mit der Auflösung des Schwefels in Del zusammengestellt hätte, welche letztere er destilliren läßt. Sehr unklar sagt er in seinen Schlußreden: »Vom gelben Schwefel wird mit Leinöl eine Leber gemacht und mit sal alcali Raugen gesotten und putrificirt, alsdann destillirt, das Wasser geuß auf Ziegelsteine, welche erst aus dem Ofen kommen, laß es in sich saufen, das distillir per retortam, fiet aqua flava wie ein aqua fort, das färbet Lu-

Schwefelsalium
(Schwefelleber).

nam«. Daß sich Metalle in geschmolzener Schwefelleber auflösen, wußte Glauber, und sagt in seiner Schrift *de natura salium* (1658): »Mein sal mirabile solviret (mit Kohle) nicht allein alle Metalle, sondern auch alle Steine und Beine, ja selbst die Kohlen«. Daß sich Spießglanz in Schwefelleber auflöst, wußte Boyle, und auch daß die Schwefelleberlösung das Silber schwärzt. Von einer sehr schwefelreichen Schwefelleber sagt Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718): »Wenn man nun von diesem übersättigten geschwefelten Salz, soviel man nun will, fließen (schmelzen) läßt, und von einigem Metalle, welches es auch (außer Quecksilber) seye, darein wirft, so solviret es sich darinnen mit einer Helligkeit während des Angriffes«. Stahl bemerkt auch noch: »Wenn man nicht mehr Schwefel zu dem Alkali« (bei der Bereitung der Schwefelleber) »mischet, als es eben vor sich halten kann, und sodann die Metalle dergestalt damit tractiret, so greifet es solche äußerst wenig oder gar nicht an«. — Daß sich in Schwefelleberlösung an der Luft allmählig Schwefelsäure bildet, hatte schon Mayow, in seinem *Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo* (1669), bemerkt.

Ueber die Constitution der Schwefelleber scheint man die am nächsten liegende Ansicht schon sehr früh gehabt zu haben, dieser Körper sei eine Verbindung von Schwefel mit Alkali; doch finde ich sie erst bei Stahl klar ausgesprochen. In dem *Specimen Becherianum* (1702) definiert er: *Hepar sulphuris, i. e. sulphur alcalico sali annexum*; in seiner Schrift von dem sulphure (1718) nennt er sie auch sulphurirtes Alkali oder geschwefeltes Salz. Die Chemiker aus der Zeit der Phlogistontheorie halten sich viel dabei auf, wie das Alkali sich mit dem (vermeintlich aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehenden) Schwefel vereinige, ohne sein Phlogiston zu verjagen. Boerhave erklärt sich den Vorgang in seinen *Elementis Chemiae* (1732) folgendermaßen: *Alcali fixum, igne actuosum, sulphuri, per ignem fuso, per intima mistum, extrahit inde acidum, sibi unit. Mox natura sulphuris resoluta in sua duo separata principia. Atque oleum (das Brennbare, Phlogiston) hic non manet seorsum, sed unitum intime sali alcalino et acido, ut ortus ita sit subito mirus sapo; acido, alcali et oleo constans.* (Die Schwefelleber heißt auch in dem 18. Jahrhundert manchmal Schwefelseife.) Auch bei den ersten Antiphlogistikern galten die Schwefellebern als Verbindungen von Schwefel mit Alkalien oder Erden; in der antiphlogistischen

Nomenclatur (1787) erhielten sie die Namen sulfures alcalins oder terreux. Daß sich durch Säuren aus ihnen nicht bloß Schwefel, sondern auch Schwefelwasserstoff abscheide, erklärte man sich durch die Annahme, es werde auch Wasser zerlegt. Berthollet namentlich behauptete in seiner Statique chimique (1803), die Verbindungen des Schwefels mit Alkalien können nur im wasserfreien Zustande bestehen, mit Wasser aber bilde sich hydrothionsaures und schwefelsaures Alkali. Nach der Entdeckung, daß die Alkalien Dryde seien (1807), wurde es von Interesse zu wissen, ob in der Schwefelleber Schwefelkalium oder Schwefelkali enthalten sei; die Frage blieb lange ohne ernstliche Beantwortung, bis Bauquelin (1817) es wahrscheinlich zu machen suchte, daß in den bei hoher Temperatur gebildeten Schwefelalkalien das Metall des Alkali's, und nicht das Alkali selbst, enthalten sei. In demselben Jahre untersuchte Gay=Lussac, wie die Einwirkung des Schwefels auf Alkali dieses theilweise desoxydirt; Berzelius' Untersuchung über diesen Gegenstand (1821) vollendete sodann die Begründung unserer jetzigen Ansichten darüber.

Schwefelkalium.
(Schwefelleber).

Die wissenschaftliche Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen Laugensalzes geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus, aber lange vorher war man bereits mit der Soda bekannt, die viele Jahrhunderte hindurch von der Pottasche nicht unterschieden wurde. Was man von der Soda in früheren Zeiten wußte, haben wir hier zuerst zu untersuchen.

Natron.

Der älteste Namen, unter welchem diese Substanz Erwähnung findet, ist der, aus welchem durch wenig Veränderung unsere heutige Bezeichnung Natron hervorgegangen ist. In den Büchern des alten Testaments wird eine Substanz unter dem Wortlaute neter genannt, welche zum Reinigen diente, und schwerlich etwas Anderes als unser Natron war. Dieses Wort ist es, womit Salomo einen Körper bezeichnet, der mit Essig aufbraust, und welches Luther im Deutschen durch Kreide wiedergegeben hat (vergl. Seite 8 des III. Theils). Dieselbe Substanz wird ausführlicher von griechischen Schriftstellern als *νίτρον*, von lateinischen als *nitrum* beschrieben.

Kohlensaures
Natron.
Früheste Kenntniß
desselben.

Ueber das Nitrum
der Alten.

Man ist jetzt darüber einig, daß unter dem letzteren Namen, womit wir seit längerer Zeit schon den Salpeter bezeichnen, dieses Salz von den Alten nicht gemeint wurde, obgleich viele frühere Ausleger des Plinius,

Ueber das nitrum
der Alten.

welcher hauptsächlich über die Eigenschaften des nitrum berichtet, dies behaupteten, und die Abweichungen in den Eigenschaften einfach dadurch zu erklären suchten, der Salpeter der Alten sei noch etwas besser gewesen, als der unstrige. Nitrum nostrum, quod sal petrae nominamus, le Salpêtre, idem plane est cum veterum nitro, sed aliquando tamen inferioris notae, meinte Hardouin. — Wir wollen die Eigenschaften des nitrum der Alten etwas genauer durchgehen.

Dioskorides handelt in seiner Schrift über die Arzneistoffe, nachdem er die Salze im Allgemeinen besprochen hat, von folgenden Substanzen nach einander: *περὶ ἀνθους ἄλος* (über die Blume des Salzes, und Plinius nennt diesen Körper eben so *florem salis*), *περὶ νίτρου* (vom Nitrum), *περὶ ἀφροῦ νίτρου* (über den Schaum des Nitrum, *spuma nitri* sagt Plinius wieder in wörtlicher Uebersetzung), sodann über gebrannten Weinstein, gebrannten Kalk, Gyps und Asche vom Weinstock. Er spricht also von den alkalischen Substanzen in Einer Zusammenstellung. — Plinius spricht von den drei ersteren Substanzen gleichfalls in dem Abschnitte, wo er die Salze abhandelt.

Am kürzesten ist Dioskorides über die von ihm ausschließlich als *νίτρον* bezeichnete Substanz: *Νίτρον προκριτέον τὸ κοῦφον, καὶ ῥοδωπὸν ἢ λευκὸν τὴν χροῖαν, κατατετρομημένον, οἶονεὶ σπογγώδες τι τοιοῦτον δὲ ἐστὶ ἐκ τῶν Βουνῶν. Δύναμιν δὲ ἔχει μετασυγκριτικὴν.* (Vorziehen ist das Nitrum, wenn es leicht und röthlich oder weiß von Farbe ist, löchrig, schwammig. So ist das von den Bunern [*Βουνῶν* ist ein Wort, über dessen Bedeutung man ungewiß ist; nach Plinius wohnte in Syrien eine Völkerschaft dieses Namens]. Es hat eine metasynkritische Wirkung.) Plinius beginnt seinen Bericht über das nitrum damit, daß er sagt, es unterscheide sich nicht viel von dem Salz, aber er fügt auch gleich hinzu, daß die Meisten nichts Rechtes über das nitrum wissen. Nach ihm wird es in geringer Menge in Thracien aus Holzasche gemacht (vergl. bei Pottasche Seite 5), das beste und meiste aber komme aus Macedonien, wo ein *lacus nitrosus* sei, auf welchem das nitrum zur Zeit der größten Hitze aufschwimme. Mehreres, aber schlechteres, werde in Aegypten gemacht, gerade wie das Kochsalz, nur daß man zur Bereitung des nitrum Nitwasser, zur Bereitung des Kochsalzes Meerwasser anwende. — Dies Alles läßt sich sehr wohl verstehen, wenn man annimmt, das nitrum sei Soda oder Pottasche ge-

wesen. Dioskorides' Mittheilung erinnert an die illyrische Pottasche, Hebet das nitrum der Alten. Plinius spricht von den Natronseen, und erzählt einen falschen Bericht nach, worin statt des Wassers aus den ägyptischen Natronseen Nilwasser genannt wird. Nur für Soda konnte die künstlich gewonnene Pottasche ausgegeben werden.

Ganz dasselbe wird von Dioskorides über die Herkunft der Substanz berichtet, die bei ihm als *ἄνθος ἄλος*, bei Plinius als *flos salis* bezeichnet wird. *Ἄλος δὲ ἄνθος καταρρεῖ μὲν τῷ Νείλῳ ποταμῷ ἐπίσταται δὲ λίμναις τίσιν*, sagt der erstere (die Blume des Salzes fließt auf dem Nil herab; sie schwimmt aber auch auf einigen Gewässern). Dasselbe theilt Plinius mit, der indeß hinzu fügt, *flos salis* sei von dem gewöhnlichen Salze ganz verschieden. Der Schaum des *nitrum*, *ἀφρός νίτρον*, *spuma nitri*, hatte nach Dioskorides' ausdrücklicher Aussage mit dem *nitrum* gleiche Eigenschaften, und Plinius bezeichnet damit nur die beste Sorte *nitrum*.

Es stellt sich klar heraus, daß *nitrum*, *flos salis* und *spuma nitri* verschiedene Arten Einer Substanz oder mindestens im höchsten Grade ähnliche Substanzen waren; als charakteristische Eigenschaften, welche über die Natur des fraglichen Körpers keinen Zweifel lassen, werden folgende angegeben.

Zuerst, daß das *nitrum* kein Salpeter war, beweist Plinius' Angabe, daß es im Feuer kein besonderes Verhalten zeigt; *igni non exsilit nitrum*, das *nitrum* zerknistert nicht im Feuer, sagt er in Beziehung darauf, daß ihm das Zerknistern des Kochsalzes bekannt war, allein die Feuererscheinung, welche hätte beobachtet werden müssen, wenn *nitrum* Salpeter gewesen wäre, hätte sicher Erwähnung gefunden.

Dem *nitrum* wurde manchmal Pottasche substituirt, mit welcher also das erstere gleiche Eigenschaften gehabt haben muß. Dies geht auch noch daraus hervor, daß *nitrosus* bei Plinius genau das bedeutet, was wir jetzt mit alkalisch ausdrücken; z. B.: *Cinis (saecis vini, gebrannter Weinstein) nitri naturam habet eademque vires*, oder: *Cremati roboris cinerem nitrosam esse, certum est*. Deshalb sind *aguae nitrosae* bei den Alten nicht als salpeterhaltige Wasser, sondern als alkalische zu verstehen (vergl. II. Theil, Seite 52).

Die als *flos salis* und als *nitrum* benannten Substanzen fühlten (in Wasser gelöst) sich fettig an. Dioskorides sagt, das *ἄνθος ἄλος* sei vorzuziehen, wenn es *ὑπολίπαρον*, etwas fett, sei; Plinius,

Ueber das nitrum
der Alten.

dasjenige sei das beste, welches sich wie Del anföhle (optimum, quod olei quamdam pinguitudinem reddit. Est enim etiam in sale pinguitudo, quod miremur). Und ebenso sagt er von dem nitrum, seine fettige Beschaffenheit, olei natura, wirke bei Hautkrankheiten (olei natura intervenit, ad scabiem animalium utilis). Die Fettigkeit im Anföhlen wurde sogar als ein Kennzeichen der Güte betrachtet, wie aus Plinius' Angabe hervorgeht: Cinis (faecis vini) nitri naturam habet, eademque vires, hoc amplius, quo pinguior sentitur. Dieselbe Eigenschaft, sich fettig anzuföhlen, welche den ägenden Alkalien noch in weit höherem Grade zusteht, leitete noch siebzehn Jahrhunderte später zu der Annahme eines besonderen Bestandtheils in ihnen, welchen man fast ebenso bezeichnete, wie Plinius in seiner Stelle: Est in sale (nitroso) pinguitudo. (Vergl. die Ansichten über das acidum pingue, Seite 35 des III. Theils.)

Die charakteristischen Eigenschaften des nitrum ließen sich durch Behandlung mit Kalk verstärken, so daß man hierdurch verfälschtem nitrum die Wirksamkeit von reinem geben konnte. Plinius' Stelle: Adulteratur in Aegypto calce; deprehenditur gustu. Sincerum enim facile resolvitur, adulteratum pungit (beißt auf der Zunge), erklärt sich so sehr genügend; reine Soda löst sich vollständig und leicht, solche aber, die verfälscht (mit erdigen Substanzen verschlechtert und durch Behandlung mit Kalk wieder wirksamer gemacht) wurde, nur theilweise, und ist ägend.

Was als flos salis und als nitrum bezeichnet wird, verbindet sich mit Del; die Salbenfabrikanten bedienten sich nach Plinius des ersteren vielfach, wie dieser irrtümlich meint, nur zur Färbung (Unguentarii propter colorem eo maxime utuntur), wobei er dem Dioskorides nachschreibt (άλος άνθος μίγνυται και εμπλάστροις και μύροις εις χρωσιν). Ebenso wurde die als nitrum bezeichnete Art nach Plinius' wiederholten Aussagen mit Del verbunden angewandt, aber auch ohne Zusatz von Del brauchte man das nitrum in den Badeanstalten (in balneis utuntur [nitro] sine oleo). Eine Confusion in Beziehung darauf, wie sich flos salis mit Del verbindet, hat Plinius verursacht, indem er (offenbar auf des Dioskorides' Stelle: ετι το άκέραιον [άλος άνθος] έλαιω συνανίεται μόνον· το δεδολωμένον δε εκ μέρους και υδατι sich beziehend) sagt: verus (flos salis) non nisi oleo resolvatur, das reine flos salis löse sich nur in Del auf. Mit ihm in Uebereinstimmung haben denn die Späteren des Dioskorides Stelle so ausgelegt, als ob

das *ἄνθος ἄλός* sich nur in Del, und nur das verfälschte theilweise (so weit es verfälscht sei) in Wasser löse. Hätte Dioskorides dies gesagt, und wäre es richtig, so wäre eine Bestimmung dessen, was *ἄλός ἄνθος* sei, unmöglich. Allein seiner Mittheilung, obwohl sie gerade nicht die allerbestimmteste ist, scheint mir vollkommen ungezwungen der Sinn untergelegt werden zu können: Außerdem löst sich allein das unverfälschte *ἄνθος ἄλός* in Del; das verfälschte auch theilweise in Wasser. Die beiden Aussprüche sind alsdann ganz wahr; das in Rede stehende Alkali war die einzige unter den ihm irgend vergleichbaren Substanzen, womit die Griechen bekannt waren, welches sich mit Del vereinigt, und das unreine löst sich allerdings theilweise in Wasser. Sonderbar ist allerdings die Sazfügung, in welcher ein Gegensatz gefunden werden kann, der nicht, ohne daß der Sinn vernichtet würde, zugelassen werden darf, allein solches Zusammenfügen und Gegeneinanderstellen nicht zusammengehöriger Angaben ist bei diesem Schriftsteller nicht selten, und bei der Unvollkommenheit seiner Kenntnisse, die ihm die Bedeutung eines solchen Gegensatzes nicht klar sein lassen konnte, sehr erklärlich.

Als sonstige Eigenschaften werden bei Plinius noch folgende angegeben: *Flos salis* ist anwendbar, um die Haare zu vertilgen. Das ägyptische (wie oben bemerkt, verfälschte) *nitrum* wird in verschlossenen Gefäßen verschickt, weil es sonst zerfließt (*Aegyptium in vasis picatis* [affertur], *ne liquescat*). Es wird viel zur Glasbereitung gebraucht. In Aegypten wird es zur Einbalsamirung benutzt. Es erhöht die grüne Farbe der Küchenpflanzen (*olera viridiora reddit*, sagt Plinius, und der bald nach ihm lebende Apicius: *Omne olus smaragdinum fiet, si cum nitro coquatur*). Es läßt sich mit Schwefel vereinigen (vergl. bei Schwefelleber, Seite 20).

Nach allem diesem war das *nitrum* wie der *flos salis* und die *spuma nitri* Nichts als Soda oder Pottasche; vornehmlich scheint es die erstere gewesen zu sein, da stets bei der Angabe seiner Herkunft die Gewinnung aus (Natron-) Seen in erster Linie erwähnt, von der Bereitung aus Holzasche aber immer als von einer Erfindung gesprochen wird. Nehmen wir dies an, daß das *nitrum* der Alten Soda oder Pottasche war, so erklärt sich Alles, was uns darüber von ihnen zugekommen ist, auf das Befriedigendste, und viele Anwendungen, welche noch jetzt gemacht werden, wurden schon damals versucht. Wie z. B. jetzt noch Manche die

Ueber das *nitrum*
der Alten.

Ueber das Nitrum
der Alten.

(sehr alkalische) Tabaksasche als Zahnpulver benutzen, so wurde schon damals das Nitrum zum Reinigen der Zähne angewandt (*nigréscentes dentes crematum dentifricio ad colorem reducit*, sagt Plinius).

Noch in dem 4. Jahrhundert bedeutete Nitrum nur kohlensaures Alkali; Hieronymus, welcher damals Commentarien zu der heiligen Schrift schrieb, erwähnt desselben: *Nitrum a Nitria provincia (in Aegypten), ubi maxime nasci solet, nomen accepit. — — Hanc (speciem salis) indigenae sumentes servant, et ubi opus exstiterit, pro lomento utuntur. — — Crepitat autem in aqua quomodo calx viva, et ipsum quidem disperit, sed aquam lavationi habilem reddit, cujus natura cui sit apta figurae, cernens Salomon ait: Acetum in nitro, qui cantat carmina cordi pessimo. Acetum quippe si mittatur in nitrum, protinus ebullit. Synesius, welcher zu derselben Zeit lebte, stellt in seinem Commentar zu des angeblichen Demokrit's Werken die Auflösung von Nitrum mit der Auflösung von gebranntem Weinstein zusammen: τὰ γὰρ λυτικὰ τῶν σωμάτων προσεισήνεγκεν ὕδωρ νίτρον καὶ ὕδωρ φέκλης (als Auflösungsmittel der Körper hat er [Demokrit] das Wasser von Nitron und das Wasser von Weinstein beigebracht).*

Verwechslung
des Natrons
mit dem Kali.

Die Soda war also, unter dem Namen Nitrum, den Alten bekannt, allein sie wurde von der Pottasche nicht als eine verschiedene Substanz getrennt. Lange Zeit hindurch hielt man diese beiden Alkalien für identisch, höchstens für unterschieden als Varietäten, wie man auch das kohlen saure Kali aus dem Weinstein als verschieden von dem aus Holz asche bereiteten ansah. So sagt Geber, außerdem auch noch den milden Zustand mit dem kaustischen verwechselnd, in seiner Schrift *de investigatione magisterii: Sal Alkali fit ex soda dissoluta, et per filtrum distillata et cocta ad tertiam, et descendet sal in tempore ad fundum vasis in modum cristalli, et est praeparatum. Similiter Sal Alkali apud aliquos sic praeparatur. Accipiunt cineris clavellati u. s. w.,* und hier giebt er die Seite 10 mitgetheilte Vorschrift für die Bereitung des Aegkali's. So verwechseln alle Chemiker bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts die Soda mit der Pottasche, und noch Boerhave in seinen *Elementis chemiae* (1732) unterscheidet sie nicht, obgleich er sehr wohl weiß, daß Salze verschieden sind, welche derselben Säure und seiner Meinung nach demselben Alkali ihre Entstehung verdanken. Er hebt die Verschiedenheit zwischen dem Glaubersalz und dem tartarus vitriolatus hervor, quum ta-

men utriusque nati supponantur ex eodem acido et alcali. Er erklärt sich das in der Art, daß ein Unterschied sei zwischen den künstlich gebildeten Salzen, und den natürlich vorkommenden, aus welchen man die Säuren und Alkalien gewinnen könne, welche zur Hervorbringung der ersteren Anlaß geben; insignem semper esse diversitatem inter sales ita (künstlich) natos, et inter naturales illos sales, qui praebuerant illa acida (welche mit den Alkalien Salze bilden).

Verwechslung
des Natrons
mit dem Kali.

Die Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen, von dem in der Pottasche enthaltenen verschiedenen, Alkali's geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus. Ueber die Geschichte dieser Substanz würde bereits gehandelt bei der Berichterstattung über die Erkenntniß der Chlorverbindungen (Seite 345 des III. Theils), welche sich gleichfalls von dem Kochsalz ableitet; hier habe ich nur Einiges über die Untersuchungen der Basis des Kochsalzes anzugeben. Mit der Wahrnehmung, daß durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen (vergl. Seite 61 ff. des III. Theils), kam man auf die Vermuthung, auch in dem Kochsalz müsse neben der Salzsäure, welche man schon früher auszutreiben gelernt hatte, ein alkalischer Körper enthalten sein. N. L e m e r y meinte 1675, das Kochsalz entstehe durch die Einwirkung einer Säure auf steinige Substanzen (vergl. Seite 75 des III. Theils), und das Steinige verhalte sich hier wie ein Alkali (or la pierre est un alkali). Boerhave im Gegentheil lehrte 1732 ganz bestimmt, in dem Kochsalz sei kein Alkali; de sale marino nemo mortalium hucusquam per ullum experimentum cognitum dedit vel unum granum Alkali fixi. Erhize man Kochsalz stark mit Thon, so werde Salzsäure ausgetrieben, aber aus dem Rückstande ziehe Wasser kein Alkali aus.

Natron.
Erkenntniß eines
eigenthümlichen
Alkali's
im Kochsalz.

Dieser Gegenstand schwebte lange im Dunkeln, obgleich man verschiedene Salze des Natrons, welche aus Kochsalz dargestellt waren, und ihre Abweichung von den Salzen, zu deren Bereitung Pottasche verwendet worden war, kannte. Der würfelförmige Salpeter, welcher bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, war von dem gewöhnlichen, das Glaubersalz von dem tartarus vitriolatus, das sal febrifugum Sylvii in arzneilicher Beziehung von dem Kochsalz unterschieden worden, ohne daß das in dem letzteren enthaltene Alkali erkannt worden wäre. Großen Antheil daran, daß

Na^{tron}.
Erkenntnis eines
eigenthümlichen
Alkali's
im Kochsalz.

so lange über diesen Gegenstand Nichts bekannt wurde, hatte die Unsicherheit in Bezug darauf, was eine chemische Verbindung eigentlich ist, was man als ihre Bestandtheile anzusehen hat, der irrige Glaube vieler Chemiker noch im 17. Jahrhundert, Bildung einer Verbindung sei Schaffung eines neuen Körpers, in welchem nähere Bestandtheile nicht anzunehmen seien, Ausziehen eines Bestandtheils sei Schaffung eines neuen Körpers, der in der früheren Verbindung noch nicht existirt habe. Nach der Aufklärung dieses Gegenstandes, mit dem Eindringen richtigerer Begriffe über Verbindung und Bestandtheile, wurde auch der alkalische Bestandtheil des Kochsalzes bald genauer erforscht.

Derjenige Chemiker, welcher zuerst in dem Kochsalz einen Gehalt an Alkali erkannte, welches von dem gewöhnlichen Kali verschieden ist, war Stahl. Die ausführlichste Mittheilung, die er darüber gemacht hat, findet sich in dem Specimen Becherianum (1702). Er sagt hier: *Nativum alcali (solches, welches nicht erst durch Verbrennung entstanden ist) nusquam datur, nisi in sale communi, nempe materia illa, quae huic corpus praebet. Demonstratur, si sal commune miscetur cum spiritu bono vitrioli aut nitri. Utrique prodit spiritus salis; residuum in retorta est sal novum ex acido vitrioli aut nitri et hoc corpore fixo conflatum. Unde, si acidum illud vitrioli aut nitri ab hoc corpore iterum avellatur, remanet alcalinum salinum corpus. Coincidit hoc cum alcali puro artificiali, 1) quod in aquis et per deliquium solvatur, 2) in igne quoque prompte fluat, 3) sulphur minerale solvat, 4) tam in igneo quam in aqueo fluore, pingua etiam alia pari modo solvat. Differt ab isto 1) quod nativum sit, 2) quod cum acidis aliam figuram crystallorum pariat, et aliam solubilitatem in aqua, alium quoque habitum ad fusionem in igne inferat.*

Hiernach hat Stahl die Basis des Kochsalzes als ein eigenthümliches Alkali recht wohl gekannt; er scheint es im ägenden Zustande gesehen zu haben, da er davon spricht, daß es Feuchtigkeit aus der Luft anziehe. Die Methode, das Kochsalz mittelst Schwefel- oder Salpetersäure zu zerlegen (das Natrium erhielt er wahrscheinlich durch starkes Erhitzen des salpetersauren Natrons) wird von den zunächst folgenden Chemikern, welche die Untersuchung der Kochsalzbasis beschäftigte, gleichfalls angewandt. Aber Stahl giebt in keiner Weise an, wie man die Schwefel- oder Salpetersäure von der Basis, mit welcher sie sich unter Austreibung

der Salzsäure verbinden, wieder trennen soll. Diese Basis unterscheidet er von der aus Holzasche zu gewinnenden richtig in Beziehung darauf, daß ihre Salze eine Verschiedenheit in der Krystallform, Löslichkeit und Schmelzbarkeit haben; er scheint bei diesen Angaben besonders schwefelsaures Kali und Glaubersalz, gewöhnlichen Salpeter und salpetersaures Natron vor Augen gehabt zu haben.

Natron.
Erkenntnis eines
eigenhümlichen
Alkali's
im Kochsalz.

Diese Mittheilung blieb indeß ganz unbeachtet, und Stahl selbst kam später nie wieder darauf weitläufiger zurück. In seiner 21 Jahre später, als das Specimen Becherianum (1723), gedruckten »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, äußerte er über diesen Gegenstand nur ganz kurz, daß »in dem Kochsalz eine bisher wenig bedachte salzichte Art alkalischen Geschlechts« enthalten sei.

Bald darauf bewies D u h a m e l durch offen mitgetheilte Versuche, welche einem jeden Chemiker die Prüfung seiner Aussprüche möglich machten, die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis. Er sprach zuerst 1735, bei Gelegenheit einer Abhandlung über den Salmiak, aus, daß er die Basis in dem Kochsalze für ein Alkali halte. Was ihn zu dieser Ansicht führte, war die Betrachtung, daß diese Basis nicht wohl eine Erde sein könne, da sie sonst wohl, wie die Basis des Alauns, durch Pottasche niedergeschlagen werden müsse. In dem folgenden Jahre, 1736, legte er der Akademie eine vollständige Arbeit sur la base du sel marin vor, in welcher zuerst die besondere alkalische Natur dieser Substanz für jeden Unbefangenen außer Zweifel gesetzt wurde. D u h a m e l's Untersuchung beginnt damit, festzusetzen, ob die Basis erdiger Natur sei. Er verneint dies; zwar erhalte man, wenn man eine Auflösung von Weinstein Salz zu einer Lösung von käuflichem Kochsalz setze, einen weißen erdigen Niederschlag, aber dieser könne nicht die Base sein, denn er gebe, mit Salzsäure wieder vereinigt, kein Kochsalz, und sei in zu geringer Menge vorhanden; die durch Zusatz von Weinstein Salz gereinigte Salzlösung gebe aber bei dem Abdampfen ein sehr schönes Kochsalz, welches von Neuem aufgelöst, nun nicht mehr durch den Zusatz von Weinstein Salz getrübt werde. In dem Glaubersalz, welches man durch Destillation des Kochsalzes mit Vitriolöl erhalte, müsse dieselbe Basis wie in dem ersteren enthalten sein; auch dieses, und namentlich das Epsomer Glaubersalz (war größtentheils Bittersalz), gebe mit Weinstein Salz einen erdigen Niederschlag, allein dieselben Gründe

Natron.
Eigenschaften eines
eigenhümlichen
Alkali's
im Kochsalz.

wie vorhin beweisen auch hier, daß dieser Niederschlag nicht die Basis des Glaubersalzes sei. Er versuchte diese Basis von der Salzsäure zuerst durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen zu befreien, und glühte Kochsalz mit Kohle, Eisenfeile und thierischen Substanzen, aber ohne Erfolg. Darauf schlug er einen anderen sehr sinnreichen Weg ein, der vielleicht auch schon von Stahl versucht worden war, und in ähnlichen Fällen später noch oft befolgt wurde. Er verwandelte das Kochsalz in Glaubersalz, und suchte nun die Basis von der jetzt mit ihr verbundenen Schwefelsäure zu befreien. Zu dem Ende glühte er das Glaubersalz mit Kohle, und erhielt ein hepar sulphuris; dieses zerlegte er mit Essig, filtrirte den niedergeschlagenen Schwefel ab, dampfte das Filtrat ein, und calcinirte es. Der Rückstand mußte die Basis des Kochsalzes sein, car en effet, fragt Duhamel, que pourrait il m'être resté autre chose?

Er versuchte darauf, die Basis auf einem weniger umständlichen Wege darzustellen. Er behandelte also Kochsalz mit Salpetersäure, bis es ganz in cubischen Salpeter verwandelt war. Diesen verpuffte er mit Kohlenpulver, laugte den Rückstand aus, und erhielt dasselbe Alkali, wie nach der vorhergehenden Methode.

Von der Substanz, welche er so dargestellt hatte, urtheilte er, sie sei ein Alkali, aber doch von dem Weinstein Salz verschieden. Von den Erden unterscheide sie sich durch ihre Löslichkeit in Wasser, und dadurch, daß sie nicht durch Weinstein Salz gefällt werde, von dem letzteren dadurch, daß sie krystallisire, und daß sie nicht zerfließe, sondern im Gegentheil verwittere. Sie sei dagegen identisch mit dem (ägyptischen) Natrum und der (spanischen) Soda, welche beide letzteren Körper indeß gewöhnlich noch Kochsalz enthalten. Duhamel wirft hier noch die Frage auf, ob der Gehalt der Natrum- und Sodapflanzen, die so nahe an der See wachsen, nicht auf einer Zerlegung des Seesalzes beruhen möge, ohne indeß damals schon sie positiv zu bejahen. — Dasselbe Alkali findet sich indeß nach ihm auch in dem Borax, denn aus diesem könne man mittelst Schwefelsäure Glaubersalz machen, und Spuren davon habe er auch in dem Blut und in dem Urin entdeckt.

Diese schätzbare Arbeit von Duhamel war hier weitläufiger zu besprechen, denn der Gang der Untersuchung, den er einschlug, ist wirklich für die damalige Zeit ein ausgezeichneteter. Es zeigt sich dies namentlich, wenn man zusieht, wie Chemiker, die zu den besseren Scheidekünstlern ih-

rer Zeit zu rechnen sind, und welche später als Duhamel sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, über ihn urtheilten. So meinte Pott in den Denkschriften der Berliner Akademie 1740, die Basis des Kochsalzes sei kein Alkali, und Duhamel's Beweisführung unrichtig. Pott war durch die vorgefaßte Meinung verblindet, daß Alkali nur durch Verbrennung entstehen könne, und durch die falsche Ansicht, was Alkali sei, müsse Kali sein. So bewies er denn sehr richtig, daß in dem Kochsalz kein Kali enthalten ist, allein er glaubte damit zugleich die Abwesenheit von Alkali bewiesen zu haben. Er meinte, Duhamel's angebliche Zerlegungen beweisen nicht, daß das zuletzt dargestellte Alkali wirklich in dem Kochsalz enthalten war, denn sie seien zu complicirt. Pott hielt für die Basis des Kochsalzes die Erde, welche man aus der Mutterlauge dieses Salzes durch Kali niederschlagen könne. Diese Erde gebe nämlich mit Vitriolsäure ein eben solches Glaubersalz, wie das Kochsalz. Diese Verwechslung des Bittersalzes mit dem Glaubersalz war damals sehr gewöhnlich, und täuschte noch lange die Chemiker in Hinsicht auf die Natur der Basis des letzteren. Auch von denjenigen, welche ein Alkali im Kochsalz anerkannten, gestanden damals mehrere zu, auch eine Erde sei noch als wesentlicher Bestandteil darin; so H. Brandt in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1743.

Pott's Behauptungen widerlegte Marggraf, welcher seine Versuche über die Darstellung und die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis 1758 und 1759 der Berliner Akademie mittheilte. Seine Methoden der Darstellung sind die schon von Duhamel angewandten, mit der Abänderung der einen, daß er das salpetersaure Natron nicht aus Kochsalz mit Salpetersäure, sondern durch Vermischen von Glaubersalzlösung mit salpetersaurem Kalk bereitete. Als unterscheidende Merkmale des Kali's und der Kochsalzbasis betrachtete auch Marggraf das verschiedene Verhalten gegen die Feuchtigkeit der Luft, und die Verschiedenheit der Salze; als neue fügte er hinzu, daß die Kochsalzbasis der Flamme eine gelbe, das gewöhnliche Alkali aber eine bläuliche Farbe mittheile. Im Uebrigen sei die Uebereinstimmung zwischen ihren chemischen Wirkungen fast vollkommen.

Die besseren Chemiker überzeugten sich jetzt allmählig von der Natur der Kochsalzbasis; einige zwar ließen sich noch durch den gewöhnlichen Gehalt des Salzes an Bittererde und durch die Verwechslung der Krystall-

Natron.
Erkenntniß eines
eigenthümlichen
Kali's
im Kochsalz.

Natron.
Erfenntniß eines
eigenhümlichen
Alkali's
im Kochsalz.

gestalt des Bittersalzes mit der des Glaubersalzes verleiten, die Bittererde für jene Basis oder wenigstens für einen Bestandtheil derselben zu halten. Das letztere that z. B. Wenzel in seiner Einleitung in die höhere Chemie (1773), ebenso Dsberg (vergl. Theil III, Seite 57 u. 59); und ein Italiener Lorgna, von welchem ein Aufsatz über diesen Gegenstand in dem Journal de Physique (1786) enthalten ist, wollte wirklich aus Einem Loth krystallisirter Kochsalzbasis Eine Drachme und 15 Gran Bittererde erhalten haben, und durch wiederholtes Auflösen und Eintrocknen der krystallisirten Soda solle sie sich fast ganz in Bittererde verwandeln.

Der Ungrund solcher Behauptungen wurde indeß jetzt schon allgemein erkannt, und gleichzeitig eine andere Frage entschieden, welche diejenigen mehrfach beschäftigt hatte, die schon längere Zeit die Kochsalzbasis als ein Alkali anerkannt hatten. Diese Frage war, inwiefern diese Basis von der Pottasche verschieden sei, und ob diese beiden Substanzen sich in einander umwandeln lassen. Zu dieser Meinung leitete z. B. die Entdeckung, daß aus dem kohlenfauren Kali, wenn man mildes flüchtiges Laugensalz darüber abzieht, Krystalle gewonnen werden können, welche nicht zerfließen, Säuren unter Aufbrausen neutralisiren, und insofern den Sodakrystallen ähnlich sind. So meinte auch Baumé in seiner Chymie expérimentale et raisonnée (1773), in verschlossenen Gefäßen brenne sich der Weinstein theilweise zu Soda, da das Phlogiston hier nicht entweichen könne, dessen Zutritt zu der Pottasche diese in Soda verwandele, und bald darauf wollte Sage die Pottasche durch Verbindung mit der Mutterlauge des vitriolisirten Weinssteins, wenn diese einen besonderen fetten Stoff enthalte, in Soda, und die letztere, nach ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch Behandlung mit der Mutterlauge des Salpeters, in Pottasche verwandelt haben. Guyton de Morveau unterzog sich der Mühe, diese Behauptungen experimentell zu widerlegen. Doch gab noch 1782 die Göttinger Societät als Preisfrage auf, zu entscheiden, ob vegetabilisches und mineralisches Alkali der Art nach, oder nur als Varietäten unterschieden seien, und in dem letzteren Falle die besten Mittel aufzufinden, das erstere in das letztere zu verwandeln.

Durch alle diese Arbeiten und durch die Berichtigung der hier angeführten falschen Behauptungen wurde die eigenhümliche alkalische Natur der Kochsalzbasis außer Zweifel gesetzt, und zugleich bewährte sich vollkommen, was schon Duhamel aufgestellt hatte, daß diese Basis mit der

durch Verbrennung von Seestrandpflanzen gewonnenen Soda identisch sei. Daß dieses Alkali indeß zu Säuren weniger Affinität habe, als das in der Pottasche enthaltene, wurde auch bald erkannt. Hagen in Königsberg hatte schon 1768 (in seinen »Betrachtungen über die Herkunft des vegetabilischen Laugensalzes«) gefunden, daß aus einer Auflösung von Glaubersalz, die mit Pottasche vermischt wird, zuerst vitriolirter Weinstein und dann mineralisches Alkali anschießt. Nach einer Abhandlung des Dr. Donald Monro über Mineralwasser, welche in den Philosophical Transactions für 1772 erschien, hatte Cavendish damals schon allgemein erkannt, daß das Kali eine größere Affinität zu den Säuren hat, als das Natron, und Bergman setzte später in seiner Schrift über Wahlverwandtschaft diesen Punkt außer allen Zweifel.

Bevor wir in dieser Berichterstattung weiter fortfahren, wollen wir Einiges über die Benennung des in dem Kochsalz enthaltenen Alkali's einschalten.

Bei den Alten wurden kohlenfaures Kali und Natron nicht als verschiedene Arten unterschieden; die Aegypter, welche natürlich vorkommendes kohlenfaures Natron kannten und auch wohl aus der Verbrennung von Seepflanzen ein mit diesem übereinstimmendes Product erhielten, nannten diese alkalische Substanz mit einem Wortlaut, welchen die Griechen durch *νίτρον*, die Lateiner durch *nitrum* wiedergaben, und das Wort Natron, welches erst seit dem 15. Jahrhundert etwa in Europa gebräuchlich ist, hat hiervon seinen Ursprung, und ging auf natürliches oder durch Verbrennung von Pflanzen erhaltenes kohlenfaures Alkali. Auch die arabischen Schriftsteller bezeichnen dieses manchmal noch als *Nitrum*, häufiger aber als *Kali*. Nach der Meinung der meisten Sprachkundigen verstanden die Araber unter *Kali* oder *Alkali* zunächst die Pflanzen, durch deren Verbrennung sie die eben erwähnte Substanz erhielten, und dann auch diese selbst. Der Ausdruck *Alkali* selbst kommt zuerst in den (lateinischen Uebersetzungen der) Schriften Geber's vor. Eben daselbst findet sich zuerst, und wesentlich ganz dasselbe bedeutend, das Wort *Soda* gebraucht (vergl. Seite 28). *Natrum*, *Kali* und *Soda* bezeichneten also damals ganz dasselbe, fixes Alkali überhaupt; und die verschiedenen Namen bezeichneten nur verschiedene Varietäten, etwa so, wie man jetzt Weinstein, Salz und Pottasche unterscheidet. Außerdem wird aber auch in den Schriften der Araber das fixe kohlenfaure Alkali häufig als *Bauracon* oder

Benennungen des
Natron's und des
Kali's.

Benennungen des
Natrons und des
Kali's.

Baurach bezeichnet; diesen Namen erhielt auch der Borax, welchen man zuerst für ein unreines Natron ansah, und bei den Europäern führte er ihn ausschließlich (vergl. Seite 339 des III. Theils).

Die Araber brachten die Benutzung der Sodapflanzen nach Spanien, und bei den Abendländern wurden dieselben Benennungen, welche jene gegeben hatten, einheimisch, mit den Ausnahmen, daß man die Bezeichnung des Borax mit denen der Alkalien nicht mehr verwechselte, und daß man jetzt unter *nitrum* stets Salpeter, unter *natrum* kohlensaures Alkali verstand (vgl. die Geschichte des Salpeters, S. 221 des III. Theils). Das letztere nannte man aber vorzugsweise Kali und Soda; diese beiden Namen bezeichnen im 17. Jahrhundert immer dasselbe (vergl. Seite 25 des III. Theils). Nur bereiteten die Chemiker das Alkali gewöhnlicher aus Asche von Binnenpflanzen und Weinstein, seitdem die Chemie hauptsächlich von den Deutschen, Engländern und Franzosen betrieben wurde, und was man da Alkali nannte, war also gewöhnlich Kali. Dieser letztere Namen blieb auch der Pottasche und dem Weinstein, als in der Kochsalzbasis ein eigenthümliches Alkali entdeckt wurde, dessen Verschiedenheit von dem Kali darauf aufmerksam machte, daß auch die Soda und das Natrum von diesem verschieden sind. Kochsalzbasis, Soda und Natrum waren die Namen, durch welche dieses Alkali bis 1759 bezeichnet wurde; zu dieser Zeit benannte es Marggraf als *fixes mineralisches Alkali*, auf sein Vorkommen in dem fossilen Steinsalz hindeutend und im Gegensatz zu dem Weinstein und der Pottasche, die als *fixes vegetabilisches Alkali* bezeichnet wurden. Diese Unterscheidung der Alkalien blieb jetzt die allgemein angenommene, obgleich diese Nomenclatur, welche namentlich auch Bergman anwandte, zu großen Weitläufigkeiten Anlaß gab (vergl. Theil II, S. 415). Der letztere brauchte deshalb endlich die Bezeichnung *potassinum* und *natrum*, welche man indeß meist auf die kohlensauren Alkalien bezog; die französischen Chemiker schlugen bei ihrer Reform der Nomenclatur (1787) vor, die Namen *Potasse* und *Soude* auf die ägenden gehen zu lassen. Dieselbe Abkürzung erreichte Klaproth, indem er zuerst Kali und Natron in den noch jetzt ihnen beigelegten Bedeutungen brauchte.

Vorkommen
des Natrons.

Wir können hier gleich einige Bemerkungen über das Vorkommen des Natrons hinzufügen. Seine Existenz in dem Kochsalz und dem Borax bewies, wie schon angeführt, Duhamel 1736; ebenso, daß es

in geringer Menge in dem Harne und dem Blute enthalten ist, und in großer Menge in der Asche der Strandgewächse. Das letztere zeigte namentlich für die *Salicornia* 1762 der französische Chemiker *Montet*. Daß solche Vegetabilien, wenn sie in das Binnenland gesät werden, eine Asche geben, deren Natrongehalt immer mehr abnimmt, deren Kaligehalt dagegen wächst, hatte *Duhamel* schon 1747 bemerkt, jedoch nur im Allgemeinen angegeben, daß die Asche so versehter Pflanzen neben verwitterndem Alkali auch deliquescirendes enthalte. Diese Versuche, Pflanzen, die am Seestrand wachsend Natron enthalten, in dem Inneren des Landes zu ziehen, setzte *Duhamel* bis 1774 fort; da er zu dieser Zeit sich nur wenig noch mit Chemie beschäftigte, so übertrug er die Untersuchung der Asche der so lange von dem Meer entfernt gezogenen Pflanzen an *Cadet*, welcher darin gar kein Natron mehr, sondern nur Kali fand. — Daß das Natron noch in anderen Mineralien außer dem Kochsalz vorkommt, zeigte zuerst *Kennedy* zu *Edinburg*, der es 1797 in dem Basalt auffand. *Klaproth* bestätigte es; er, *Vauquelin* und Andere fanden es bald noch in verschiedenen Mineralien.

Vorkommen
des Natrons.

Gehen wir jetzt über zu der Aufzählung der großen Menge von Versuchen, die Soda reiner, als sie aus der Asche von Strandpflanzen erhalten wird, aus dem Kochsalz zu gewinnen. Die Bemühungen in dieser Beziehung — von denen wir mehrere Vorschläge, die ohne alle Wirkung geblieben sind, und selbst mit den früher gebräuchlicheren Verfahrensweisen in keinem Zusammenhange stehen, übergehen — zerfallen im Wesentlichen in drei Richtungen; man suchte die Soda aus dem salpetersauren Salz zu gewinnen, in welches man das Kochsalz zuvor verwandelte, oder aus dem schwefelsauren, oder endlich aus dem Kochsalz direct.

Darstellung der
Soda aus dem
Kochsalz.

Die erste von diesen Methoden, die Bereitung der Soda durch Verpuffen salpetersauren Natrons mit Kohle, wurde schon von *Duhamel* und nach ihm von *Marggraf* angewandt (Seite 32 u. 33), allein nur um kleinere Mengen Soda darzustellen; zur Bereitung im Großen wurde sie nie versucht.

Duhamel schon hatte 1736 auch die vorgängige Verwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz angewandt, um aus diesem die Soda abzuschneiden, durch Verwandlung in Schwefelnatrium und dann in essigsaures Natron, und Calciniren des letzteren. *Marggraf* verwandelte 1759 das Glaubers-

Darstellung der
Soda aus dem
Kochsalz.

salz mittelst salpetersauren Kalkes in salpetersaures Natron, und dieses erst in kohlen-saures; H. J. Delius 1783 das Glaubersalz erst in Schwefelnatrium und dieses in salpetersaures Natron. Die Verwandlung des Glaubersalzes in essigsaures Natron wurde noch mehrmals versucht, so schlug Crell 1778 vor, die Zersetzung mittelst essigsaurer Kalkerde, zu deren Bereitung man den unreinsten Essig nehmen könne, zu bewerkstelligen, und Kirwan 1789 die Anwendung des Bleizuckers zu gleichem Zweck. Die aus essigsaurem Natron dargestellte Soda war indeß stets zu kostbar. Hagen hatte deshalb schon 1768 angegeben, Glaubersalzlösung mittelst Pottasche zu zersetzen, wo zuerst schwefelsaures Kali und dann Soda auskristallisire.

Alle diese Angaben führten nicht zu dem Resultat, Soda in solcher Menge und zu solchem Preise zu geben, wie es ein allgemeinerer Verbrauch derselben erforderte. Man wandte sich deshalb um 1780 anderen Methoden zu, von welchen man besseren Erfolg erwartete; diese gingen darauf aus, das Kochsalz direct zu zerlegen.

Den ersten Anlaß gab Scheele's Entdeckung, daß das Kochsalz durch Bleiglätte zerlegt wird; Salzlösung durch Bleiglätte langsam filtrirt, werde zu Aegnatron und dies an der Luft zu Soda. Diese Entdeckung wurde 1775 bekannt, wo sie Bergman in seinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen über Chemie als von Scheele herrührend mittheilte. In England wurde sie zuerst im Großen angewandt; 1782 meldete Kirwan, daß man in London nach ihr Soda bereite, und den bleihaltigen Rückstand als gelbe Farbe benutze. Auf eben dieses Verfahren nahm 1787 ein englischer Fabrikant Turner ein Patent, um nach ihm aus Seesalz und Bleiglätte sowohl Soda als eine gelbe und eine weiße Bleifarbe zu bereiten. Mehrere Chemiker, z. B. Göttling 1781 und Achar d 1784, sprachen sich gegen diese Methode aus, ebenso wie noch zwei andere Verfahrensweisen, Kochsalz zu zerlegen, welche Scheele entdeckt hatte, ohne dauernde Anwendung im Großen blieben. In den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1779 theilte dieser nämlich mit, daß auf Eisen, das mit Kochsalzlösung befeuchtet ist, nach einiger Zeit Soda efflorescirt, und daß das Gleiche bei einem feuchten Gemenge aus Kochsalz und Kalk eintritt. (Auf dem letzteren Wege suchte Guyton de Morveau Soda im Großen zu gewinnen.) — Eine andere Verfahrensweise schrieb Meyer in Stettin 1784 vor, nämlich Kochsalzlösung

direct durch Pottasche zu zersetzen, wo bei dem Abdampfen zuerst Chlor-Kalium und dann Pottasche anschieße (welche Zersetzung übrigens Bergman schon 1775 gekannt hatte). Genauere Angaben über die Ausführung dieser Methode gaben Meyer 1787 und Westrum 1785. Alle diese Methoden führten indeß nicht dahin, eine der natürlichen Soda an Wohlfeilheit gleichkommende zu liefern, und der Preis von 24000 Livres, welchen die Pariser Akademie 1782 für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, eine reine und im Preise den der natürlichen nicht übersteigende Soda aus Kochsalz zu gewinnen, wurde nicht errungen.

Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

Erst die gebieterische Nothwendigkeit, in welcher sich Frankreich 1793 befand, wo die Einfuhr von Soda, die es bisher gänzlich aus Spanien erhalten hatte (nur etwa fünf Sodafabriken von sehr geringer Thätigkeit bestanden damals in Frankreich, deren erste von Guyton de Morveau 1783 errichtet worden war), wie die der Pottasche gehemmt war, und alle Pottasche, die Frankreich selbst erzeugen konnte, zur Salpeterbereitung verwendet wurde, — lehrte die Mittel kennen, aus Kochsalz in ergiebiger Weise Soda zu gewinnen. Auf das Anerbieten eines Fabrikanten, Carny's, hin decretirte der Wohlfahrtsausschuß 1794, daß über alle Sodafabriken die genauesten Angaben ihm mitzutheilen seien. Leblanc, Dizé und Shée waren die ersten, welche diesem Aufruf Folge leisteten, und die Grundsätze, auf welche eine Sodafabrik zu errichten sie damals gerade im Begriffe waren, der allgemeinen Benutzung überließen. Ihr Verfahren, schwefelsaures Natron durch Glühen mit kohlen-saurem Kalk und Kohle zu zersetzen, wurde von der durch den Wohlfahrtsausschuß zur Prüfung ernannten Commission (Lelièvre, Pelletier, d'Arcet und Siroud) für das zweckmäßigste erklärt, und ist das jetzt noch fast ausschließlich angewandte.

Was die Ansichten über die Constitution des Natrons und die Erkenntniß des Natriums und mehrerer seiner Verbindungen angeht, so verweise ich auf das in dem III. Theile, Seite 56 bis 60, hinsichtlich der Ansichten über die Constitution der Alkalien Gesagte, und auf die Geschichte des Kaliums, Seite 11 bis 18 in diesem Theil. Die Erforschung des Natriums ging mit der des Kaliums vollkommen Hand in Hand.

Natrium.

Das doppelt kohlen-saure Natron entdeckte B. Rose der jüngere 1801. Bis dahin hielten viele Chemiker das leicht krystallisirende einfach kohlen-

Doppelt kohlen-saures Natron.

saure Natron für ebenso gesättigt mit Kohlensäure, wie das leicht krystallisirende doppelt kohlensaure Kali gesättigt sei.

Schwefelsaures
Natron.

Das schwefelsaure Natron beschrieb zuerst Glauber in seiner Schrift *de natura salium* (1658); er stellte es dar aus dem Rückstande, welcher bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz mittelst Vitriol oder Schwefelsäure bleibt, und empfahl es dringend zu äußerlichem und innerlichem Gebrauch. Als *sal mirabile* bezeichnete er es selbst; *sal mirabile Glauberi* oder Glaubersalz nannten es seine Nachfolger. Daß er es durch Kohle zu Schwefelleber umwandeln konnte, und die auflösende Kraft derselben auf Metalle kannte, wurde bereits Seite 21 f. erwähnt. Hiermit war auch Kunkel bekannt, der in seinem *Laboratorium chymicum* (1716 publicirt) außerdem versichert, das als Glaubersalz bezeichnete Präparat sei schon hundert Jahre vor Glauber bei dem Hause Sachsen (welches viele chemische und alchemistische Prozesse und Vorschriften geheim hielt) bekannt gewesen. — Aus Salzsolen scheint das Glaubersalz im Großen am frühesten zu Friedrichshall im Hildburghausischen bereitet worden zu sein; das hier gewonnene wurde seit 1767 als *sal aperitivum Fridericianum* oder Friedrichsalz verbreitet.

Salpetersaures
Natron.

Das salpetersaure Natron ist in der Beziehung historisch merkwürdig, weil seine von der Form des gewöhnlichen Salpeters abweichende Krystallgestalt wesentlich dazu beitrug, das Natron von dem Kali unterscheiden zu lassen. — Johann Bohn (geboren 1640, starb 1708 als Professor der Arzneiwissenschaft zu Leipzig) spricht zuerst deutlich von dem würflichen Salpeter, der bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, in den *Actis eruditorum* 1683 und weitläufiger in seinen *Dissertationibus chymico-physicis* (1685). In der letzteren Schrift sagt er: *Inter alios aquam regiam parandi modos hic pluribus innotescit, ut spiritus nitri a sale communi cohobetur; — quippe sal in fundo retortae remanens, si crystallisetur, figuram quidem salis cubicam prae se fert, quantum quantum tamen est, nitrum evasit, quod ejus inflammabilitas, sapor ac spiritus inde elicere jubent.* Auch Boyle spricht von der Entstehung würflichen Salpeters bei dieser Operation. Nachher machte Stahl wieder darauf aufmerksam in seiner »ausführlichen Betrachtung u. s. w. von den Salzen« (1723): »Wenn man einen spiritum nitri von gemeinem Salz abziehet, oder vielmehr den Salzspiritum dadurch herübertreibt, bis zur

wölligen Trockne: das überbleibende Salzwesen mit Wasser zerläßt, und wieder bescheidentlich krystallisiret, so sehet es, zwar nicht alle, doch viele, viereckigte Krystallen. Nicht von dem gemeinen Salz; massen sie auf Kohlen wie ein ander nitrum verpuffen, auch sonst an Geschmack sich recht salpetricht bezeigen.“

Arfvedson entdeckte das Lithium 1817 in Berzelius' Laboratorium. Er fand es zuerst im Petalit, dann auch im Spodumen und Lepidolith. In Mineralquellen fand es zuerst Berzelius 1825, in dem Karlsbader, Marienbader und Franzensbrunner Wasser. Die rothe Färbung, welche es der Flamme mittheilt, entdeckte E. G. Smelin 1818.

Geschichte der einzelnen Erden.

Die Geschichte der Erden im Allgemeinen, eine Uebersicht über die Entdeckung derselben und über die Ansichten hinsichtlich ihrer Constitution, ist im vorigen Theile, Seite 23 bis 61, gegeben worden. Das dort Mitgetheilte findet seine Bervollständigung in folgenden Angaben über die Untersuchung der einzelnen Erden.

Baryterde.
Schwerspath.

Die Kenntniß der Barytverbindungen leitet sich von der des Schwerspaths ab; auf das letztere Mineral wurde man im Anfange des 17. Jahrhunderts aufmerksam, wegen seiner Eigenschaft, mit verbrennlichen Substanzen geglüht phosphorescirend zu werden. Diese Eigenthümlichkeit entdeckte ein Schuster zu Bologna, Vincentius Casciorolus, und machte sie 1602 einem dortigen Alchemisten Scipio Begatello und dem Mathematiker Maginus bekannt, welcher letztere durch Versendung vieler zubereiteter Leuchtsteine wesentlich zu ihrer Bekanntwerdung beitrug. Casciorolus nannte den Leuchtstein lapis solaris; da das neue Präparat aber hauptsächlich zu Bologna angefertigt wurde, so erhielt es den Namen Bologneser oder Bononischer Stein. Daß man ihn durch Glühen des später als Schwerspath benannten Minerals mit verbrennlichen Substanzen (Eiweiß und Kohlenstaub wurden zuerst angewandt) erhalte, veröffentlichte zuerst Peter Potier (latinisirt Poterius), ein französischer Chemiker, der aber in Bologna lebte, in seiner Pharmacopoea spagyrica (1622).

Das Mineral, welches diesen Leuchtstein liefert, wurde gleichfalls Bologneserstein oder Bologneserspath genannt. Wallerius hielt es um die Mitte des vorigen Jahrhunderts für eine Art Gyps, und nannte es gypsum spathosum, Cronstedt unterschied es als eine besondere Spe-

cies, und nannte ihn wegen seiner Schwere marmor metallicum. Was seine Bestandtheile seien, blieb lange unerforscht. Nur daß in ihm Schwefelsäure enthalten ist, hatte Marggraf herausgebracht, welcher 1750 in den Schriften der Berliner Akademie eine Untersuchung über die Steine, die durch Calcination mit Kohlen phosphorescirend werden, publicirte.

Schwerspath.

Marggraf zählte hier den Bologneserstein zu den schweren Flußspathen; er erkannte, daß aus ihm durch Glühen mit Kohle eine erdige Schwefelleber entsteht, daß also in ihm Schwefelsäure enthalten sein müsse; diese wies er auch nach, indem er den Schwerspath mit firem Alkali calcinirte, und schwefelsaures Kali darstellte. Die Erde des Schwerspaths hielt er für Kalkerde. Marggraf's Verwechslung des Schwerspaths mit dem Flußspath ließ indeß Viele glauben, diese Resultate beziehen sich gar nicht auf ersteren, und so meinte noch 1760 der in der mineralogischen Chemie sonst wohlbewanderte J. H. G. von Justi, in seinen »gesammelten chemischen Schriften«: »Unsere Probirkunst hat hier ihre Grenzen, und unsere Schmelzkunst weiß keinen Proceß, wodurch diesem Spathe etwas abgewonnen werden könnte. Viele gründliche Chemisten und geschickte Probirer haben hier ihre Kunst vergeblich angewendet.« Die Bestandtheile desselben wurden auch erst nachgewiesen, nachdem Scheele die Baryterde entdeckt hatte.

Scheele arbeitete bei seiner Untersuchung des Bräunsteins, die er 1774 publicirte, mit solchen Stücken desselben, welche Baryt eingesprengt enthielten. Er erkannte, daß er hier eine eigenthümliche Erde vor sich hatte, und bestimmte ihre Eigenschaften. Er gab an, daß sie mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz bilde, welches nur durch Calcination mit Kohle und Alkali zersezt werden könne; er stellte das salpetersaure und das salzsaure Salz dar, und gab an, daß kein Alkali diese zerseze, wohl aber alle schwefelsauren Salze und die kohlenfauren Alkalien. Scheele wußte jedoch nicht, daß diese neue Erde die Basis des Schwerspaths ist; diese Entdeckung machte Gahn, wie Bergman in der von ihm besorgten Ausgabe der Scheffer'schen Vorlesungen (1775) anführt. Zu dieser Zeit untersuchte auch Monnet den Schwerspath, glaubte aber irriger Weise, es sei darin nicht Schwefelsäure, sondern Schwefel enthalten, das Mineral sei eine mit Schwefel gesättigte Erde; die Basis darin hielt er für Kalkerde, welche jedoch von der gewöhnlichen etwas verschieden sei. Scheele stellte nach Gahn's Entdeckung aus dem Schwerspath größere

Auffindung einer
besonderen Erde
im Schwerspath.

Auffindung einer
besonderen Erde
im Schwerspath.

Mengen der neuen Erde dar, wie er schon in seiner Abhandlung über die Arseniksfäure (1775) gelegentlich anführt, und machte die damit angestellten vollständigeren Versuche 1779 in den Schriften der Berliner Gesellschaft naturforschender Freunde bekannt. — Bergman und Scheele glaubten, der Schwerspath lasse sich nur durch Glühen mit Kohle, oder mit Kohle und Alkali, zerlegen; Wiegleb zeigte 1783, daß auch Calcination mit fixem Alkali, wie schon Marggraf angegeben hatte, diesen Erfolg hervorbringe.

Daß man die Baryterde wohl auch in Verbindung mit Kohlensäure natürlich vorkommend finden werde, hatte Bergman schon in seiner *Sciagraphia regni mineralis* (1782) vermuthet, und Dr. Withering entdeckte auch 1783 ein diese Bestandtheile enthaltendes Mineral bei Leadhills in Schottland. Werner gab ihm den Namen Witherit. Withering bemerkte, daß der natürliche kohlen-saure Baryt bei dem Glühen keine Kohlensäure entwickelt, was doch von dem künstlich dargestellten angegeben war, und er betrachtete als Ursache dieser Verschiedenheit den Wassergehalt des letzteren. Priestley zeigte hierauf (1788), daß auch der Witherit beim Glühen die Kohlensäure verliert, wenn man dabei Wasserdämpfe über ihn leitet.

Die Darstellung der Baryterde durch Glühen des salpetersauren Salzes schlugen Fourcroy und Bauquelin 1797 vor. Daß Baryterde aus ihrer wässerigen Auflösung in Krystallen anschießt, beobachtete B. Pelletier 1794. — Den salzsauren Baryt versuchte als Heilmittel Crawford 1787.

Bergman benutzte die löslichen Barytsalze sogleich als Reagentien auf Schwefelsäure. Darauf, daß auch concentrirte Salzsäure in salzsaurem Baryt einen Niederschlag hervorbringen kann, machte zuerst Westrumb 1790 aufmerksam.

Benennung.

Nach der Entdeckung der neuen Erde benannte sie Bergman als *terra ponderosa*, Schwererde. Aus der griechischen Sprache entlehnte Guyton de Morveau auf dieselbe Eigenschaft hin 1779 den Namen *barote* (*βαρύς*, schwer), welcher in Baryt verändert in die antiphlogistische Nomenclatur überging. Als man den Baryt für das Oxyd eines Metalls erkannte, wurde dieses als Baryum bezeichnet; Clarke, Professor der Chemie zu Cambridge, verwarf 1816 diesen Namen, weil der Baryt zwar im Vergleich zu den Erden schwer, das Baryum aber im

Vergleich zu den Metallen leicht sei; er schlug dafür den Namen Plu-
bonium vor.

Bergman war in seiner *Sciagraphia regni mineralis* (1782) ge-
meigt, den Baryt für den Kalk eines Metalls zu halten, seiner großen
specifischen Schwere wegen, und weil die Auflösung seiner Salze durch
Blutlaugensalz gefällt werde. Meyer in Stettin behauptete dagegen
1786, diese Fällung rühre von einem Schwefelsäuregehalt des Blutlau-
gensalzes her. Auch Lavoisier fand es 1785 wahrscheinlich (in einer
Abhandlung über die Wirkungen des Sauerstoffgasgebläses), daß der Ba-
ryt ein Metalloxyd sei, da er eben solche Erscheinungen, wie diese Oxide,
bei starker Hitze zeige; und auch B. Pelletier theilte diese Ansicht. Ich
habe hierüber bereits früher berichtet, sowie auch über die irrigen Ver-
suche zur Darstellung der Erdmetalle, welche gegen das Ende des vorigen
Jahrhunderts bekannt wurden (vergl. Thl. III, Seite 56 ff.). Die Me-
tallisation des Baryts und der anderen Erden gelang indeß erst, nachdem
durch H. Davy 1807 die Zusammensetzung der Alkalien entdeckt und
zugleich die Ansicht ausgesprochen worden war, auch die Erden seien sauer-
stoffhaltig. Die ersten Versuche, welche darüber (März 1808) bekannt
wurden, waren die von Seebeck; er gab an, aus Kalk-, Baryt-, Talk-
und Thonerde, die mit Quecksilber in Berührung waren, durch die galva-
nische Batterie Amalgame enthalten zu haben, welche mit Wasser ähnliche
Erscheinungen wie das Natriumamalgame zeigten. Mit der Kieselerde
glückte ihm dies nicht; doch ließ er es unentschieden, ob nicht auch bei den
ersten Erden ein kleiner Gehalt an Alkali jene Erscheinung hervorge-
bracht habe. Auch Trommsdorff wollte sich zu gleicher Zeit von der
Gewinnung eines Metalls aus jenen Erden mittels Quecksilbers und der
galvanischen Elektrizität überzeugt haben. Göttling berichtete (Junius
1808), aus kohlen-saurem Baryt unmittelbar durch den Galvanismus
Metallkügelchen erhalten zu haben, gab jedoch auch einen Hinterhalt von
Alkali als möglich zu; aus kohlen-saurer Kalk- oder Talkerde erhielt er
nichts.

H. Davy selbst stellte im Anfange des Jahres 1808 viele Versuche
an, die Metalle des Baryts und der anderen Erden im reinen Zustande
zu erhalten, jedoch ohne seinen Zweck vollkommen zu erreichen; er unter-
warf die Erden allein oder mit verschiedenen Zusätzen der Einwirkung der
galvanischen Elektrizität; er erhielt Amalgame der Erdmetalle, indem er

Constitution.

die Erden mit Quecksilberoxyd gemischt anwandte. Anfangs Juni erhielt er die Nachricht von Berzelius, es sei diesem in Verbindung mit Dr. Pontin gelungen, aus Baryt und Kalk mit Quecksilber durch Galvanismus die Amalgame ihrer Metalle darzustellen. Davy bereitete jetzt diese Amalgame mit Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magnesiummetall, und stellte durch Abdessilliren des Quecksilbers die Metalle selbst im reineren Zustande dar. Bei der Thonerde, Zirkonerde, Beryllerde und Kieselerde glaubte er gleichfalls auf diese Weise Zerlegung bewirken zu können; die Resultate waren indeß sehr ungenügend.

Ueber die Verbindung der Baryterde mit Sauerstoff.

Bald nachdem man gelernt hatte, die Erden zu desoxydiren, entdeckte man auch, daß einige von ihnen noch einer weiteren Verbindung mit Sauerstoff fähig sind. Schon früher waren hierher gehörende Behauptungen aufgestellt worden. Humboldt suchte 1798 zu zeigen, daß die Erden, namentlich Baryt, Kalk und Thonerde, in feuchtem Zustande das Vermögen haben, die Atmosphäre zu zerlegen, ihr den Sauerstoff zu entziehen und den Stickstoff rein zurückzulassen. Es sei möglich, daß die Erden selbst sich hierbei mit dem Sauerstoff verbinden, aber auch, daß sie nur eine Drydation des vorhandenen Wassers veranlassen. Daß sich Kohlensäure bildet, wenn Dammerde mit atmosphärischer Luft in Berührung ist, hatte kurz vorher Theodor von Saussure bemerkt; daß der Sauerstoff der Luft hierbei verschwindet, hatte Ingenhouß hervorgehoben. Th. von Saussure widersprach sogleich Humboldt's Aussage, und behauptete, der Sauerstoff der Luft verschwinde zwar, wenn sie mit Erde, welche vegetabilische Substanzen enthalte, in Berührung sei, aber nicht in Berührung mit reinen Erden. Van Mons bestätigte inzwischen Humboldt's Entdeckung, zu deren Bekräftigung auch ältere Beobachtungen zusammengestellt wurden. Auf diese vermeintliche Eigenschaft der Erden, sich mit Sauerstoff verbinden zu können, stützte sich auch Girtanner 1800, als er behauptete, das Wasser, wenn man es über glühende Erden leite, werde durch Verlust an Sauerstoff zu Stickstoff (vergl. S. 217 des III. Theils). Die Wichtigkeit der Saussure'schen Erklärung wurde indeß bald anerkannt, namentlich da Berthollet 1800 in einer Kritik der Girtanner'schen Behauptung sich auch zugleich gegen die Sauerstoffabsorption durch Erden aussprach, und zur Unterstützung seines Urtheils genaue Versuche verschiedener Beobachter zusammenstellte. — Nachdem Gay-Lussac und Thénard wahrgenommen hatten, daß das Kali und das

Matron Hyperoxyde bilden können, fanden sie auch (1810), daß der Baryt unter Mitwirkung von Wärme Sauerstoff absorbiren kann; sie stellten so das Baryumhyperoxyd dar. Die Hyperoxyde von Strontium und Calcium stellte später (1818) Thénard mittelst des Wasserstoffhyperoxyds dar.

Bald nach der Entdeckung des natürlichen kohlensauren Baryts glaubte man diesen auch bei Strontian in Schottland zu finden; daß das hier vorkommende Mineral eine eigenthümliche Erde enthalte, vermuthete zuerst Crawford, in einer Schrift über die medicinischen Eigenschaften des salzsauren Baryts, 1790. Die Versuche, auf welche hin er diese Vermuthung faßte, wurden, wie er angiebt, durch Cruikshank angestellt. Laproth scheint hiervon nichts gewußt zu haben, als er 1793 eine Vergleichung zwischen dem kohlensauren Baryt und jenem Mineral von Strontian veröffentlichte, worin die Eigenthümlichkeit der Strontianerde nachgewiesen wurde. In demselben Jahre las Dr. Hope eine Abhandlung über diesen Gegenstand vor der Edinburger Societät, worin er die Strontianerde gleichfalls als eine eigenthümliche erkannte, und ihre Salze genauer beschrieb. Hope hatte seine Versuche bereits 1791 begonnen, aber erst 1798 wurden sie vollständig publicirt. — Daß in dem meisten Schwerspath auch schwefelsaurer Strontian enthalten ist, entdeckte Lowitz 1795.

Strontian-
erde.

Die frühe Anwendung des Mörtels zum Bauen zeigt, in wie entfernten Zeiten man den Kalk, und das Brennen der Kalksteine, gekannt haben muß. Ueber die Verwandlung des kohlensauren Kalkes in Aehkalk und über die Eigenschaften des letzteren geben Dioskorides und Plinius im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung zuerst nähere Auskunft.

Kalkerde.

Nach Dioskorides wird der Aehkalk (ἀέβερος, ungelöschter, heißt er bei ihm) aus Muschelschalen bereitet, indem man sie bis zum höchsten Weißwerden glüht, oder aus Kalksteinen, oder aus Marmor; und wenn aus dem letzteren dargestellten ziehe man vor. Er spricht von der kaulischen Eigenschaft des gebrannten Kalkes (vergl. Theil III, Seite 27 f.) und von der Behandlung desselben mit Wasser. Er giebt an, der ge-

Aehkalk.

Kegfalt.

brannte Kalk sei wirksamer, wenn er frisch sei und noch nicht durch Wasser benetzt.

Theophrast, um 300 vor Chr., sagt schon in seiner Schrift *περί λίθων* (über Steine), der Gyps (*γύψος*) sei eher von der Natur eines Steins, als einer Erde; wunderbar sei seine Zähigkeit und Wärme, wenn er befeuchtet werde. Man brauche ihn, mit Wasser benetzt, bei dem Bauen und zum Aneinanderfügen; man zerklainere ihn, und rühre ihn mit Wasser mittelst Hölzer an, denn mit den Händen könne man dies nicht wegen der Hitze. Er sei sogleich zu gebrauchen, denn er werde schnell fest. Hier gehen wohl die Angaben auf Gyps und auf Kalkstein; Theophrast selbst sagt, der Gyps scheine die Natur des Kalkes zu haben. Dioscorides hebt nicht die Eigenschaft des gebrannten Kalkes, sich mit Wasser zu erhizen, besonders hervor; doch muß er sie gekannt haben, da sich sonst die Benennung *ἀσβεστος*, ungelöschter Kalk, nicht wohl erklären läßt. Ausdrücklich sagt Plinius, der gebrannte Kalk entzünde sich gleichsam mit Wasser; *mirum aliquid, postquam (calx) arserit, accendi aquis.* — Die früheren Ansichten über den Unterschied zwischen mildem und äßendem Kalk haben wir schon im III. Theil, Seite 27 bis 42 besprochen, und dort angegeben, wie Black die wahre Ursache dieser Verschiedenheit auffand.

Erkenntniß der
Eigenschaften der
Kalkerde.

Die Veränderung, welche der Kalkstein durch das Feuer erleidet, daß er äßend wird und sich mit Wasser erhizt, gab nun das Merkmal ab, an welchem Alles erkannt wurde, was man als kalkicht bezeichnete. Sichere Reagentien, welche die Gegenwart von Kalkerde anzeigen können, wurden erst viel später aufgefunden. Darauf, daß die Kalkerde aus ihrer Auflösung in Säuren, z. B. in Essig, durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird, machte Boyle in seiner Abhandlung *of the mechanical causes of chemical precipitation* (1675) aufmerksam. Nach der Entdeckung der Kleesäure 1776 priesen sie mehrere Chemiker als das beste Reagens auf Kalkerde, während andere sie als ein unsicheres Reagens ansahen, weil sie bei Gegenwart starker Säuren keinen Niederschlag erhielten. Daß Kleesäure bei der Mitankwendung des Ammoniaks den Kalk sicher nachweist, zeigte Darraçq (1801). Die rothe Färbung, welche der salzsaure Kalk der Flamme des Weingeistes mittheilt, beobachtete 1796 G. F. Rihentrop.

Die Unterscheidung der Kalkerde von anderen Erdarten haben wir

schon im III. Theil, Seite 53, besprochen; ebenso wurden dort schon (S. 55 bis 60) und in diesem Theile, S. 45 f., die früheren Ansichten über ihre Constitution und nähere Angaben über ihre Reduction mitgetheilt.

Was den kohlenfauren Kalk betrifft, so wurde seine Zusammensetzung ^{Kohlenfaurer Kalk.} zuerst durch Black 1755 dargethan (vergl. die Ansichten über die Kaufticität des Kalkes, Seite 28 bis 42 im III. Theil). Besonders zu besprechen sind hier nur noch die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Kalkspaths und des Arragonits.

Werner unterschied zuerst 1788 den Arragonit und den Kalkspath wegen ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften, und Hauy zeigte später, daß ihre Krystallformen unter einander vollkommen verschieden sind. Klaproth untersuchte 1788 den Arragonit, und fand in ihm Kohlen- säure und Kalk in demselben Verhältniß, wie im Kalkspath; ebenso Fourcroy und Bauquelin 1803, Bucholz 1804, Thénard 1800 und mit Biot 1807, u. A. Die Ursache des Unterschiedes beider Mineralien blieb unbekannt; Kirwan's schon 1794 geäußerte Vermuthung, der Arragonit möge kohlenfauren Strontian enthalten, blieb unbewiesen, namentlich da Thénard gerade diesen Bestandtheil vergeblich aufsuchte; ebenso wenig wurde die Verschiedenheit durch Holme's Ansicht erklärt, der Arragonit enthalte etwa 1 Procent Wasser, und dieses verursache sein Zerspringen in der Hitze und seine von denen des Kalkspaths abweichende Eigenschaften. Stromeyer suchte 1813 abermals nach einem Strontiangehalt im Arragonit, nachdem er vorher in den verschiedenen Strontianiten stets auch einen Gehalt an kohlenfaurem Kalk erkannt hatte. In der That fand er in allen von ihm auf Strontian untersuchten Arragoniten diesen Bestandtheil, und von vielen Chemikern wurde der Gehalt an ihm als Ursache der Verschiedenheit des Arragonits vom Kalkspath anerkannt, obgleich Bucholz u. A. in einigen Arragoniten keinen Strontian auffinden konnten. Daß kein Strontiangehalt dazu nöthig ist, daß der kohlenfaure Kalk die Arragonitform annimmt, sondern daß dies allein von der Temperatur abhängt, bei welcher er krystallisirt, zeigte G. Rose 1839.

Daß der kohlenfaure Kalk in Wasser, welches Kohlen- säure enthält, löslich ist, entdeckte Cavendish 1767.

Chlorcalcium.

Isaac Hollandus im 14. Jahrhundert kannte bereits den Körper, der bei der Destillation des Salmiaks mit Kalk zurückbleibt, und nannte es *sal ammoniacum fixum*. Basilius Valentinus spricht gleichfalls vom Schmelzen des Salmiaks mit Kalk, ohne indeß anzugeben, was sich dabei bildet. Für die durch Zerfließen des salzsauren Kalkes entstehende Flüssigkeit war im 17. Jahrhundert die Bezeichnung *oleum calcis* gebräuchlich. — Daß concentrirte Auflösungen von salzsaurem Kalk und fixem Alkali beim Zusammengießen coaguliren, beobachtete zuerst der Italiener Franz Lana 1686; der Versuch wurde lange als »das chemische Wunderwerk« bezeichnet. — Daß der geschmolzene salzsaure Kalk phosphorescirend ist, entdeckte Homberg 1693; das Präparat wurde hiernach als Homberg'scher Phosphor bezeichnet.

Salpetersaurer
Kalk.

Der salpetersaure Kalk wurde zuerst durch Christoph Adolph Baldewein (bekannter unter dem latinisirten Namen Balduinus oder Balduin, Amtmann zu Großenhain in Sachsen) bekannt. Dieser wollte zu alchemistischen Zwecken das unbekannte Etwas auffangen, welches die Hermetiker den *spiritus mundi* (vergl. II. Theil, Seite 230) nannten, und von dem sie glaubten, es sei in der Luft enthalten und könne zur Bereitung des Steines der Weisen dienen. Unter verschiedenen Stoffen, welche Balduin zum Auffangen dieses Weltgeistes anwandte, gebrauchte er auch eine Auflösung von Kreide in Salpetersäure, die er für sehr wirksam hielt, weil sie die Feuchtigkeit der Luft rasch anzieht. Als eine Retorte, worin das Salz zur Trockne calcinirt worden war, zufällig zerbrach, bemerkte Balduin, daß die den Trümmern anhängende Materie im Dunkeln leuchtete, wenn sie vorher den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war. Diese Eigenschaft des nach ihm lange als Balduin'scher Phosphor bezeichneten Präparates machte er 1674 in den Schriften der Gesellschaft deutscher Naturforscher und in einer eigenen Abhandlung *Phosphorus hermeticus sive magnes luminaris* bekannt. Die Bereitung wollte Balduin anfangs geheim halten, Kunkel gelang es indeß bald, diesen Phosphor nachzumachen, wie er in seinem (1716 publicirten) *Laboratorium chymicum* erzählt; auch Boyle war mit der Darstellung dieses Salzes bekannt. Bis zu der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur wurde es meist als Kalksalpeter, Mauersalpeter oder erdiger Salpeter unterschieden.

Schon die Alten betrachteten den Gyps als eine dem Kalk nahe stehende Substanz (vergl. Theophrast's Meinung, Seite 48); *cognata calci res gypsum est*, sagt Plinius. Diese Ansicht ging indeß nicht aus der Kenntniß hervor, daß in dem Gyps Kalk enthalten ist, sondern aus der Wahrnehmung, daß der Gyps wie der rohe Kalkstein durch das Brennen mürbe wird. Daß gebrannter Gyps mit Wasser schnell erhärtet, wußten Theophrast (vergl. am eben angeführten Orte) und Plinius; *madido statim utendum est, quoniam celerrime coit ac siccatur*, sagt der letztere. — Agricola betrachtete den Gyps als aus dem Kalk entstanden, weil der erstere in dem letzteren vorkomme. *Saxum calcis parens est gypsi; quod in montibus Misenae, qui sunt ad Salam, licet conspiceret, ubi venae gypsi per saxa calcis vagantur*, drückt er sich in seiner Schrift *de natura fossilium* aus.

So wurden Kalk und Gyps lange Zeit hindurch für ähnliche Substanzen gehalten, ohne daß man den wahren Unterschied zwischen ihnen einsah. Beide wurden von einander als verschiedene Erdarten getrennt durch Pott, in seiner *Lithogegnosia* (1746). Er erwähnte hier, daß mehrere Chemiker die Verbindung der Schwefelsäure mit der Kalkerde als wahren Gyps betrachten, und *gypsum arte factum* nennen; doch glaubte er, zwischen diesem und dem natürlichen Gyps Unterschiede zu finden. Der Niederschlag aus Schwefelsäure mit Kalkerde wurde im 18. Jahrhundert gewöhnlich als Selenit (von Selene, Mond) bezeichnet, an ein weiß glänzendes Mineral erinnernd, dessen unter dieser Benennung schon Dioscorides und Plinius erwähnen, und welches wahrscheinlich eine Art Gyps war; jener Niederschlag wurde so genannt, noch ehe man wußte, daß er wirklich mit dem Gyps gleich zusammengesetzt ist. Von einem bei der Untersuchung von Mineralwasser erhaltenen Selenit gab übrigens der Engländer Benjamin Allen in seiner *Natural history of mineral Waters of Great Britain* schon 1711 an, er enthalte Schwefelsäure und Kalkerde.

Der künstlich dargestellte schwefelsaure Kalk wurde also von dem natürlich vorkommenden von den meisten Chemikern als verschieden betrachtet; während die Zusammensetzung des ersteren bekannt war, blieb die des zweiten im Dunkel. Daß in dem natürlichen Gyps Vitriolsäure enthalten sei, behauptete Macquer 1747; seiner Meinung nach besteht der Gyps aus zwei Substanzen, deren eine durch das Feuer verändert wird

Schwefelsaurer
Kalk.

wie der Kalk, während die andere unverändert bleibt, ebenso wie der Mörtel aus Kalk und Sand bestehe. Die Vitriolsäure befindet sich nach Macquer in dem Bestandtheil, den das Feuer nicht verändert. Den kalkartigen Bestandtheil des Gypses hielt jedoch Macquer für verschieden von der gewöhnlichen Kalkerde. Endlich bewies Marggraf 1750, daß der Gyps aus Schwefelsäure und Kalkerde bestehe, durch Zerlegung des Gypses mit Weinsteinalz, und durch Vergleichung der Eigenschaften des künstlichen Selenits mit denen des Gypses. Ganz dasselbe bewies Lavoisier 1768, der noch außerdem zeigte, daß das Erhärten des gebrannten Gypses mit Wasser auf der Verwandlung des letzteren in Krystallwasser beruht.

Schwefelcalcium.

Unreines Schwefelcalcium scheint Fr. Hoffmann dargestellt zu haben, dessen *Demonstrationes physicae curiosae* (1700) die Wahrnehmung enthalten, auch ein in Deutschland vorkommendes Mineral (Gyps?) könne ähnlich wie der Bologneserstein zu einem Phosphor gemacht werden; bestimmt sagt Marggraf 1750, daß der Gyps durch Calciniren mit brennbaren Substanzen zu einem Leuchtstein wird. Einen solchen durch Glühen von Kalk (calcinirten Austerschalen) mit Schwefel zu bereiten, lehrte der Engländer Canton 1768; das so dargestellte Präparat erhielt den Namen des Canton'schen Phosphors.

Bittererde.

Zur Entdeckung der Bittererde gab die Einführung einiger sie haltender Arzneien Anlaß, der *magnesia alba* und des Bittersalzes.

Bekanntwerden
des Bittersalzes.

Das Bittersalz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt. Nehemias Grew stellte es aus dem Wasser der Epsomer Mineralquelle dar, und beschrieb es in seiner Schrift *de salis cathartici in aquis Ebshamensibus et aliis contenti natura et usu* (1695). Aus jener Zeit stammen die Namen *sal anglicum*, englisches Salz, Epsomsalz, *sal catharticum* für das Bittersalz. Der Gebrauch desselben nahm zu, als man es bald auch in anderen englischen Quellen entdeckte; Georg und Franz Moulton stellten es von 1700 an in großer Menge aus dem Wasser von Shootershill in Kent dar. Der Preis des Salzes wurde dadurch heruntergedrückt, daß im Jahre 1710 ein gewisser Engländer Hoy entdeckte, dasselbe sei in der Mutterlauge des Seesalzes

enthalten, oder könne daraus durch Vermischung mit Eisenvitriol erhalten werden. In Deutschland gab zuerst Fr. Hoffmann 1717 Anlaß, daß das Bittersalz aus dem Sedlitzer Wasser dargestellt wurde; er berichtet auch, daß schon damals dieses Salz in England und auch in Thüringen aus der Mutterlauge von Salzwerken in Menge bereitet wurde. Die Seidschüzer Quelle wurde 1726 entdeckt.

Im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde noch ein bittererdehaltiges Präparat bekannt. Unter dem Namen *magnesia alba* oder Pulver des Grafsen von Palma wurde ein von einem römischen Domherren entdecktes Mittel verbreitet, dessen Zubereitung einige Jahre hindurch unbekannt blieb. Welche Aehnlichkeit man zwischen dieser Substanz und dem Braunsteine, der *magnesia nigra*, gefunden haben mochte, daß man den Namen des letzteren auf die erstere übertrug, weiß ich nicht. Der Gießener Professor Valenti ni veröffentlichte 1707 in einer *Dissertatio de magnesia alba*, sie werde durch Einkochen, Glühen und Auslaugen der Salpetermutterlauge gewonnen. Diese Vorschrift wurde anerkannt; bald darauf aber (1709) lehrte der Jenaer Professor Slevogt die weiße Magnesia noch in anderer Weise bereiten, durch Präcipitation der Salpetermutterlauge mit fixem Alkali. Dies so dargestellte Präparat wurde auch als *pulvis praecipitans nitrosus* und *magnesia nitri* bezeichnet; als ein sehr wechselndes Gemisch von kohlensaurem Kalk und kohlen-saurer Bittererde hatte es höchst unsichere medicinische Wirkung; dasselbe war mit der Magnesia der Fall, welche Fr. Hoffmann bereiten lehrte. In seiner Sammlung *Observationum physico-chymicarum selectiorum* (1722) spricht dieser von der Darstellung und den Eigenschaften der *magnesia alba*; aus der Salpetermutterlauge werde sie auf trockenem Wege dargestellt durch Glühen, leichter auf dem nassen Wege durch Präcipitation mittelst Schwefelsäure oder fixen Alkali's. Er verwechselt also hier den Gyps mit der unreinen Magnesia; obgleich er kurz vorher sagt, die Magnesia unterscheide sich von dem Kalk, sofern die erstere mit Schwefelsäure ein (lösliches) Salz bilde, der letztere aber nicht. An einer anderen Stelle derselben Schrift stellt er mit der Magnesia aus der Salpetermutterlauge die Erde zusammen, welche aus der Kochsalzmutterlauge durch fixes Alkali gefällt werden könne, und macht darauf aufmerksam, daß diese Erde auch in dem Bittersalz enthalten sei. Von diesem letzteren Salze sagt er noch in seiner Schrift über das Sedlitzer Bitterwasser (1724), es bestehe aus Magnesia und Schwefel-

Bekanntwerden der
magnesia alba.

Erkenntnis der
Bittererde als einer
eigenthümlichen.

säure, denn durch Auflösen der ersteren in der letzteren erhalte man ein Salz, welches dem Epsomer und Sedliger Salz vollkommen gleich sei.

Fr. Hoffmann erkannte also, daß in der Mutterlauge des Salpeters, des Kochsalzes und in dem Bittersalz dieselbe Erde enthalten ist; während er in Beziehung auf das Heilmittel *magnesia alba* einmal fälschlich angiebt, dasselbe könne auch durch Präcipitation mittelst Schwefelsäure gewonnen werden, hebt er sonst öfters hervor, daß die Magnesiaerde mit Schwefelsäure ein lösliches Salz gebe. Er behauptet ausdrücklich, die Magnesia sei vom Kalk verschieden; in seiner Sammlung *observationum physico-chymicarum* sagt er: *Haec subtilior differt a calce viva cruda et rudiori; — — est alcali longe tenerius et subtilius ipsa adusta calce.* In seiner Schrift über das Sedliger Bitterwasser bezeichnet er die Magnesia als eine alkalische Erde, welche dem Kalk ähnlich sei; die Wirkungen des Bittersalzes rühren nach ihm her *a solidiori terreo-alcalinae indolis elemento, quod ad lapidis calcarii naturam accedit*, und er wiederholt: *Videmus, hanc terram (magnesiam) esse valde alcalinae naturae.* — Er stellte übrigens auch schon die Magnesia reiner dar, indem er sie aus dem krystallisirten Bittersalz durch Alkali ausfällte.

Die Aehnlichkeit der Bittererde mit der Kalkerde, die auch Hoffmann manchmal getäuscht hatte, ließ noch viele andere Chemiker in den Irrthum verfallen, beide Erden als identisch zu betrachten, während andere die Basis der Magnesiaerdsalze mit wahren Alkali verwechselten. So glaubte Boulduc 1718 das Epsomsalz künstlich bereiten zu können, indem er Alaun mit Kali behandelte, wobei sich schwefelsaures Kali bildete, das er für jenes Salz hielt. Ebenso wurde das Bittersalz häufig für identisch mit Glaubersalz gehalten, obgleich schon Fr. Hoffmann auf ihren Unterschied aufmerksam machte; wir haben bereits (S. 33 f.) berichtet, wie manche Chemiker die Basis des Kochsalzes und die Bittererde mit einander verwechselten. Neumann behauptete dagegen, die *magnesia alba* sei nichts als Kalkerde, und gab Vorschriften, sie aus einer künstlich dargestellten Mutterlauge (einer Auflösung von Kalkerde in Salpetersäure und Salzsäure) zu präcipitiren.

Die Verschiedenheit der Magnesia (welche er durch Präcipitation aus dem Bittersalz darstellte) von der Kalkerde bewies endlich Black 1755. Als unterscheidende Merkmale betrachtete er die verschiedene Löslichkeit der schwefelsauren Salze, und des gebrannten Kalkes und der gebrannten

Magnesia in Wasser. Zugleich entdeckte er die Bestandtheile der eigentlichen (durch kohlen-saures Alkali niedergeschlagenen) magnesia alba. Die Eigenthümlichkeit der Bittererde bestätigte dann Marggraf 1759, und Bergman gab 1775 eine vollständigere Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften.

Erkenntniß der
Bittererde als einer
eigenthümlichen.

Black bezeichnete diese Erde als Magnesia; in Deutschland brauchte man außer diesem Namen noch andere: Erde aus dem Bittersalz, Bittersalzerde, Bittererde. Als Talkerde wurde sie zuerst von Werner bezeichnet. Hinsichtlich der Ansichten über ihre Constitution und hinsichtlich ihrer Reduction vgl. Thl. III, S. 58 bis 60, und S. 45 f. in diesem Theil. Nachdem die Magnesia als ein Dryd erkannt worden war, schlug H. Davy für das darin enthaltene Metall die Benennung Magnium vor, da die Bezeichnung Magnesium dem Metall des Braunsteins zu Theil geworden war (vergl. Mangan). Wie übrigens für das letztere die abgekürzte Benennung Mangan gebräuchlicher wurde, ließ man auch die Bezeichnung Magnesium häufiger auf das Metall in der Bittererde gehen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, wie die Existenz der Magnesia in Mineralquellen, in dem Seewasser und in der Mutterlauge des Salpeters und des Kochsalzes bekannt wurde. Im Mineralreiche fand sie zuerst Marggraf 1759 in dem Serpentinsteine, und gleich darauf auch im Speckstein, Amianth und Talk. — Diese Mineralien waren vorher gewöhnlich zu den thonigen gerechnet worden; von dem Talk hatte Pott, der ihn 1746 untersuchte, geglaubt, er sei eine glasartige Erde, die mit Gypserde stark gemischt sei. In seiner zweiten Fortsetzung zur Lithogeoognosie (1754) hatte er nochmals Untersuchungen über den Talk und den Speckstein veröffentlicht, ohne die Bittererde darin zu finden. — Das Vorkommen der phosphorsauren Magnesia in den Knochen entdeckten Fourcroy und Bauquelin 1803.

Das Erglühen der Bittererde mit Schwefelsäure beobachtete zuerst Westrumb 1784. Darauf daß die Bittererde mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden kann, machte schon Bergman aufmerksam; die Existenz derselben wurde 1790 durch Fourcroy bewiesen.

Die chemische Erkenntniß der Alaunerde als einer eigenthümlichen ging hauptsächlich von der Untersuchung aus, mit welcher Basis die

Alaunerde.

Maunerde.

Schwefelsäure in dem Maun verbunden sei. Man fand diese Basis identisch mit einem Hauptbestandtheil der Erdaten, welche ihrer plastischen Eigenschaften wegen schon lange zur Töpferei benutzt worden waren.

Maun; frühere
Kenntnisse über
denselben.

Viel Verwirrung herrscht in den Angaben, welche die Alten uns über die Substanz hinterlassen haben, die von den Griechen als *στυπτηρία*, von den Römern als *alumen* bezeichnet wurde. Sicher ist, daß unter diesen Namen ganz verschiedenartige Substanzen zusammengefaßt wurden, welchen ein styptischer Geschmack gemeinsam ist. Die vollständigsten Angaben sind uns zudem von Männern des Alterthums zugekommen, welche schwerlich aus Autopsie kannten, was sie niederschrieben, und so wird die richtige Deutung ihrer Aussagen noch mehr erschwert.

Die Substanz, welche als *στυπτηρία* bezeichnet wurde, war bereits schon vor dem 5. Jahrhundert v. Chr. bekannt; bei Herodot findet sich dieselbe erwähnt. Dioskorides giebt im 1. Jahrhundert nach Chr. von der *στυπτηρία* an, sie komme vor in den Bergwerken Aegyptens, aber auch auf Melos (Milo), den Liparen, Sardinien, in Macedonien, Phrygien, Afrika, Armenien und anderen Gegenden. (Zu beachten ist, daß Dioskorides stets von der *στυπτηρία* als einer natürlich vorkommenden Substanz spricht, nicht als von einer durch Kunst darzustellenden.) Es gebe verschiedene Arten, zum Arzneigebrauch dienen die *στυπτηρία σχιστή* (spaltbare, schiefrige), *στρογγύλη* (abgerundete, stangenförmige, stalaktitische), und *ύγρὰ* (feuchte). Am besten sei die spaltbare; sie sei sehr weiß und hin und wieder in haarförmige Auswüchse übergehend, wie die, welche *τριχίτις* (haarförmig, Haarsalz?) heiße, und aus Aegypten komme. Die zweite Art (*στυπτηρία στρογγύλη*) sei *πομφολυγώδης* (blasig oder traubig). Aus der kurzen Beschreibung der dritten Art läßt sich schließen, daß sie, obwohl als *στυπτηρία ύγρὰ* bezeichnet, doch fest war, nur feucht anzufühlen. — Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften dieser Substanzen wird von Dioskorides nichts Erhebliches gemeldet.

Plinius unterscheidet gleichfalls mehrere Arten *alumen*. In Eypem komme weißes und schwarzes vor; jenes diene bei dem Färben der Wolle mit hellen Farben, dieses bei dem Färben mit dunklen. Auch das Gold werde mit schwarzem *alumen* gereinigt (vermuthlich in der Operation, wie sie Theil II, Seite 39 angegeben wurde). Es entstehe durch Auswittern aus dem Gestein (*sit omne ex aqua limoque, hoc est, terrae exsulantia natura*). Was bei Dioskorides *στυπτηρία ύγρὰ*

heißt, wird bei Plinius *alumen liquidum* genannt, und davon ein *alumen spissum* unterschieden. Ob das erstere verfälscht sei, erkenne man mit dem Saft des Granatapfels; das ächte Alumen färbt sich damit schwarz (vergl. Theil II, Seite 51). Auch das *alumen spissum* werde durch Galläpfel gefärbt (*alterum genus est pallidae et scabrae naturae, et quod inficitur galla*). Die spaltbare Varietät des Alumen nennt Plinius *alumen schiston*, und er erwähnt gleichfalls, daß sich an ihm jenes Haarsalz, die *trichitis*, bilde. Es entstehe diese Art von Alaun, indem aus einem metallhaltigen Mineral (denn das ist wohl *chalcitis*) etwas ausschweige und fest werde (*sit e lapide quod et chalcitin vocant: ut sit sudor quidam ejus lapidis in spumam coagulatus*). Weiter sei eine Abart des Alumen diejenige, welche *strongyle* genannt werde. Von dieser sei zu verwerfen, was sich leicht vollständig in Wasser löse. Besseres Alumen dieser Art werde auf Kohlen entwässert (*coquitur per se carbonibus puris, donec cinis fiat*).

Alaun; frühere
Kenntnisse über
denselben.

Anwendung des Alauns fand — außer in der Medicin, wo er hauptsächlich als adstringirendes Mittel gebraucht wurde — vorzüglich zur Bearbeitung der Häute und der Wolle Statt. Noch erzählt Gellius, in dem Kriege zwischen Mithridates und den Römern (um 87 vor Chr.) habe Archelaus, ein General des ersteren, einen hölzernen Thurm feuerfest gemacht, indem er ihn mit Alumen überstrichen habe.

Die vorhergehenden Angaben über die *στυπτηρία* oder das Alumen lassen sich nicht wohl auf eine bestimmte einzelne chemische Verbindung beziehen. Sie scheinen bald auf Alaunstein oder Alaunschiefer mit ausgewittertem Alaun oder einer Mischung aus Alaun und Eisenvitriol (Feder-
salz oder Haarsalz — Mineralien, deren Mischung ebenso unbestimmt zu sein scheint wie die des Alumen der Alten) gegangen zu sein, bald auf unreinen Eisenvitriol. Für die Annahme, daß manches Alumen der Alten mit dem Alaun nahe übereinstimmt, kann man vielleicht darin Grund finden, daß als Orte, woher das Alumen kam, Milo und die liparischen Inseln genannt werden, wo der Alaunstein mit ausgewittertem Alaun häufig vorkommt. Viel Alumen der Alten war aber auch gewiß unreiner, natürlich gebildeter und in stalaktitenförmigen oder traubigen Inkrustationen vorkommender Eisenvitriol, wie denn wohl alles Alumen eisenhaltig war, und der zusammenziehende Geschmack nach Eisenvitriol als Kennzeichen für den Gehalt an Alumen betrachtet worden zu sein scheint. So

Ulaun; frühere
Kenntnisse über
denselben.

bezeichneten die Alten die eisenhaltigen Wasser als aquas aluminosas (vgl. Theil II, Seite 52). Diese Benennung gab Anlaß, daß man noch lange Zeit hindurch das Vorkommen von Ulaun in Mineralwassern für etwas sehr Gewöhnliches hielt; erst Fr. Hoffmann widerlegte diesen Irrthum.

Ueber die Benennung alumen ist noch anzuführen, daß sie nach Sisidorus von der Anwendung dieser Substanz zum Färben hergenommen ist; Alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis. (Schwerlich läßt sich aus dieser Angabe mehr entnehmen, als daß etwas Ulaunartiges im 7. Jahrhundert zum Färben gebraucht wurde; vgl. die Geschichte der Farbstoffe in diesem Theil.)

Die Zubereitung des reineren, noch jetzt so genannten, Ulauns stammt wahrscheinlich aus dem Orient, und bei den arabischen Schriftstellern finden wir über diesen Körper zuerst bestimmtere Nachricht. Aber auch bei diesen herrscht einige Verwirrung, sofern diejenigen, welche als Aerzte über den Ulaun schreiben, alle ihre Angaben mit den Ausfagen des Dioskorides über dessen unreine *στυπτηρία* in Zusammenhang bringen. Von dem Einfluß dieser Autorität war Geber freier, der den heutigen Ulaun gut gekannt zu haben scheint. Er spricht von einem Eisalaun, welcher aus Roccha komme. Städte dieses Namens gab es mehrere in der Nähe des Euphrats, wahrscheinlich ist es, daß derjenige Ort, von wo zu jener Zeit Ulaun kam, mit dem identisch ist, der gewöhnliche Odeffa heißt, aber selbst in neuerer Zeit noch manchmal als Roccha bezeichnet wird. Den von dort kommenden Ulaun lehrt Geber durch Umkrystallisiren reinigen, und auch gebrannten Ulaun darstellen; Alumen in vase terreo coquitur quousque humiditas evanuerit, et invenies alumen album spongiosum, leve et praeparatum pro sublimationibus et aliis diversis operibus, ist die Vorschrift, die er zur Bereitung des letzteren Präparates in seiner Schrift de investigatione magisterii giebt. Er spricht hier auch noch von mehreren anderen Sorten Ulaun, indem er angiebt, alumen Jameni und alumen plumosum würden wie das alumen glaciale zubereitet. — Alle abendländischen Alchemisten nach Geber kennen den Ulaun gleichfalls; er wird hier gewöhnlich, zur bestimmten Unterscheidung von den Vitriolen, als alumen de rocca oder roccae bezeichnet, welche Benennung später in der Art verdreht wurde, daß die Franzosen für jeden reinen Ulaun den Ausdruck alun de roche gebrauchten.

Die Fabrication des Ulauns breitete sich von dem 13. Jahrhundert

an weiter aus. Zu dieser Zeit bestand eine Alaunfiederei in der Nähe von Smyrna, von welcher Michael Ducas Nachrichten hinterlassen hat. Sie wurde von Italienern betrieben; die Fabrication bestand in dem Rösten des Alaunfelses, in Auslaugen und Krystallisiren. Um die Mitte des 15. Jahrhunderts wurden Alaunwerke auf der Insel Ischia durch einen genuesischen Kaufmann Bartholomäus Perdir oder Pernix angelegt, und um dieselbe Zeit das Alaunwerk zu Tolfa im Kirchenstaat durch Johannes de Castro. Schon Basilus Valentinus spricht von Alaunwassern, welche sich an mehreren Orten Deutschlands finden, und nachweisbar wurde in diesem Lande im 16. Jahrhundert Alaun gesotten. In England geschah dies zuerst im Anfange des 17. Jahrhunderts.

Alaun; frühere Kenntnisse über denselben.

Lange Zeit scheint man den Alaun von dem Vitriol nicht scharf getrennt zu haben; es weist darauf hin, daß noch bei den Schriftstellern des 13. Jahrhunderts stets die *alumina* und *vitriola* neben einander als zusammengehörige Körper genannt werden. Daß der Begriff des Alauns noch nicht vollkommen festgestellt war, geht auch daraus hervor, daß zu jener Zeit immer auf mehrere Arten Alaun, wie auf mehrere Arten Vitriol, hingewiesen wird, obgleich damals nur Ein reiner Alaun bekannt sein konnte. (Mehrere Stellen, die dieses zeigen, habe ich im III. Theil, S. 339 f., angeführt.) Man scheint lange metallhaltigen Alaun als reinem betrachtet zu haben, und also darüber nicht klar gewesen zu sein, daß ein Metallgehalt für den Alaun nicht wesentlich ist. Noch Agricola war in seiner Schrift *de re metallica* der Ansicht, der Vitriol sei reicher an Erde, als der Alaun. Er sagt von den Mineralien, welche nach dem Rosten Alaun und Vitriol enthalten: *Ex his alumen et atramentum sulfurium (Vitriol) confiunt; nec mirum; succi enim sunt cognati, et in hac re solum differunt, quod illud minus, hoc magis sit terrenum.* — Paracelsus unterschied zuerst richtig den Alaun von dem Vitriol nach der darin enthaltenen Basis; die Stelle, wo er sich hierüber am deutlichsten ausspricht, ist im III. Theile, Seite 64, bereits mitgetheilt worden.

Es fragte sich jetzt, welcher Art die Erde sei, die man als Basis des Alauns erkannt hatte. (Ueber die Erkenntniß der Schwefelsäure im Alaun vergl. die Geschichte des ersteren Körpers, im III. Theile, Seite 303.) lange Zeit wird diese Erde als eine kalkichte bezeichnet, mehr wegen der

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eisgenüßlichen.

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen.

Unbestimmtheit dieses Begriffes, als wegen der Erkenntniß bestimmter Aehnlichkeiten zwischen der Basis des Alauns und der eigentlichen Kalkerde. So wird in des Libavius *Alchymia* (1595) der gerösthete Alaunstein als *calx* bezeichnet. Stahl vorzüglich vertheidigte, daß die Basis des Alauns von der Natur des Kalkes oder der Kreide sei; in seinem Specimen *Becherianum* (1702) sagt er, das *alumen ustum* habe alle Eigenschaften, durch welche sich die *terrae calcariae* im Allgemeinen auszeichnen; weiterhin versichert er, aus dem Vitriol könne Alaun gemacht werden, indem man seine Säure an Kreide binde: *vitriolum creta precipitari potest, ut omnia metallica sua substantia aluminosum evadat*; und endlich drückt er sich ganz bestimmt aus: *acidum sulphuris cum terra figulina, aut creta, in alumen abit*. In seiner »Betrachtung von den Salzen« (1723) sagt er: »Was den Alaun betrifft, so scheint dasjenige Wesen, womit das schwefelichte Acidum zu dieser mäßig sauren und zu trockner crystallischen consistenz gereichlichen Vermischung gelanget, eine subtile, schlammichte Erde zu sein. — — Es giebt auch die Kreide, mit diesem acido vermengt, eine gleichmäßige alaunichte Art.« So sagt auch Boerhave in seinen *Elementis chemiae* (1732): *Quando idem acidum (sulphuricum) saxa calcaria rodit, cumque iis concrescit, alumina constituit* (vergl. auch Theil III, Seite 308). Diese Ansicht wurde von den meisten Schülern Stahl's angenommen.

Es waren inzwischen damals schon Wahrnehmungen gemacht worden, welche auf eine richtigere Ansicht über die im Alaun enthaltene Erde hätten hinführen können. Schon Ettmüller sagt in seiner *Chymia rationalis ac experimentalis* (1684), man erhalte Alaun bei der Behandlung des Thons mit Schwefelsäure. Ebenso sagt Stahl in seiner Abhandlung von den Salzen (1723), er habe aus gebrannten Thongefäßen, die der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt gewesen seien, einen wahren Alaun gezogen. Fr. Hoffmann sprach zuerst aus, ihm scheine die Erde im Alaun eigenthümlicher Natur zu sein. In seiner Sammlung *observationum physico-chymicarum selectiorum* (1722) sagt er, die Säure sei in den Vitriolen dieselbe wie im Alaun, nur durch die Basis seien diese Körper verschieden; *nam vitrioli caput mortuum metallicae indolis est; aluminis vero terra valde spongiosa, subtilis, holaris sui generis videtur*. — Cl. J. Geoffroy machte mehrere Beobachtungen über den Alaun in den Memoiren der Pariser Akademie bekannt. 1724

gab er an, daß schlechtes Bouteillenglas, welches durch Säuren überhaupt angegriffen werde, mit Vitriolsäure wahren Alaun gebe. 1727 bemerkte er, daß nach der allgemeinen Ansicht die Erde des Alauns kalkiger Natur seyn solle; er habe aber wahrgenommen, daß diese Basis hauptsächlich in den thonigen Erden stecken müsse, denn diese geben mit Schwefelsäure Alaun. Er zog aber aus dieser Thatsache nicht die richtige Schlussfolgerung, sondern 1744 meinte er, die Basis des Alauns möge eine calcinirte vegetabilische oder thierische Erde sein, weil er mit Schwefelsäure und gebrannten Knochen oder Holzasche Salze bekommen hatte, die ihm wie Alaun vorgekommen waren. — Pott behauptete in seiner Lithoognoſtie (1746), der Thon gebe mit Schwefelsäure Alaun; er nennt auch die Basis dieses Salzes eine thonichte Erde, scheint jedoch ihren wesentlichen Unterschied von der Kalkerde noch nicht eingesehen zu haben, obgleich er berichtet, niemals aus Kalkerde und Schwefelsäure Alaun erhalten zu haben. Erst Marggraf zeigte 1754 in den Schriften der Berliner Akademie, daß die Erde im Alaun von der Kalkerde ganz verschieden ist, sofern sie andere Salze bildet und aus dem Salmiak das flüchtige Laugensalz nicht austreibt; er zeigte weiter, daß die Erde des Alauns auch in dem Thon enthalten, aber hier noch mit Kieselerde verbunden ist. Er untersuchte besonders genau, welche Eigenschaften die reine Alaunerde in Mischung mit anderen Körpern im Feuer annimmt.

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntnis derselben als einer eigenthümlichen.

Hinsichtlich der Eigenschaften der Alaunerde will ich hier noch bemerken, daß schon Hellot 1739 angegeben hatte, die Erde, welche er aus Thon durch Schwefelsäure gezogen und dann mit fixem Alkali niederschlagen hatte, werde durch Blühen fast unauflöslich in Säuren. — Daß die feuchte Alaunerde in Aetkali löslich ist, beobachtete zuerst Klaproth 1789.

Obgleich nun die Eigenthümlichkeit der Alaunerde nachgewiesen worden war, hielten es doch mehrere Chemiker für wahrscheinlich, daß diese Erde keine so einfache sei, als die anderen Erden, und namentlich wurde behauptet, die Alaunerde sei nur eine Abänderung der Kieselerde. El. J. Beroffroy hatte schon 1746 behauptet, der Kiesel werde durch wiederholte Calcination in eine absorbirende, in Säuren vollkommen lösliche Erde verwandelt. Pott in seiner zweiten Fortsetzung zur Lithoognoſtie (1754) leugnete dies, gab aber an, daß Kieselerde mit Kali geschmolzen, zu einer alkalischen Erde werde, die sich in mehreren Säuren löse, und

Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde.

Frühere Ansichten
über die Entfärbung
der Alaunerde aus
Kieselerde.

mit Vitriolsäure einen Selenit bilde. Endlich behaupteten der Bergrath Pörner zu Freiberg 1769 und Baumé 1770, die Kieselerde werde durch Kali so verändert, daß sie mit Schwefelsäure Alaun gebe. Baumé's Beweis schien besonders überzeugend; er schmolz Kiesel mit Kali zusammen, behandelte die Kieselfeuchtigkeit mit Schwefelsäure, und erhielt so Alaun. Die Unrichtigkeit dieser Behauptung zeigte 1776 Scheele; er wies nach, daß das von Baumé angegebene Resultat erhalten wird, wenn man die Kieselfeuchtigkeit in irdenen Schmelztiegeln bereitet, daß aber die Alaunerde alsdann nicht von einer Veränderung der Kieselerde herkommt, sondern aus dem Material des Tiegels, der bei dieser Operation angegriffen wird. Scheele bewies seine Meinung, indem er das von Baumé angegebene Verfahren wiederholte, aber eiserne Schmelztiegel anwandte; die so dargestellte Kieselfeuchtigkeit gab mit Schwefelsäure keinen Alaun. Doch erklärten sich noch immer bedeutende Autoritäten für Baumé's Ansicht; so Buffon 1778 in seinen *Epoques de la nature*, und noch 1784 Professor Storr in Tübingen; Meyer in Stettin und Wiegleb gaben deshalb 1785 abermalige Beweise dafür, daß die Kieselerde sich nicht in Alaunerde umwandeln läßt.

Andererseits hielt es Baron 1760 für wahrscheinlich, daß die Alaunerde ein metallischer Kalk sei; sie zeige überhaupt wenig Aehnlichkeit mit den eigentlichen Erden, gebe mit Säuren Salze von adstringirendem Geschmack, gerade so wie die Metallkalke, und der Alaun habe vollkommene Aehnlichkeit mit den metallhaltigen Vitriolen. Die Zerlegung der Thonerde gelang indeß erst viel später (vergl. Seite 45 f.), und die Eigenschaften des darin enthaltenen Metalls, des Aluminiums, konnten erst studirt werden, nachdem durch Derstedt 1826 das Chloraluminium und durch Wöhler 1827 daraus das Metall selbst dargestellt worden war.

Mit der Erkenntniß einer eigenthümlichen Erde in dem Alaun war die Constitution dieses Salzes noch nicht vollständig erforscht; viel länger dauerte es, bis man den Alaun als ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali erkannte.

Schon im 16. Jahrhundert setzte man der rohen Alaunlauge Alkali zu. Agricola und Libavius erwähnen des schon damals gebräuchlichen Zusatzes von (gefäultem) Urin. Als Grund desselben giebt Libavius nur an, man bezwecke dadurch den in der Lauge enthaltenen Vitriol abzuscheiden. Der in jener Zeit dargestellte Alaun mußte also zum großen

Ansichten über den
Alkaligehalt des
Alauns.

Theil Ammoniakalaun sein. Noch Kunkel, in seinem *Laboratorium chymicum* (1716 veröffentlicht), sagt ausdrücklich, in dem Alaun sei flüchtiges Laugensalz enthalten, und Fr. Hoffmann erklärt in seiner *Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum* (1722) die Behauptung früherer Schriftsteller, aus dem Weinstein lasse sich durch Destillation bei Zusatz von Alaun ein flüchtiges Salz gewinnen, durch die Annahme, man habe hier Alaun angewandt, bei dessen Bereitung Urin zugesetzt worden sei, und das flüchtige Salz stamme also nicht aus dem Weinstein, sondern aus dem Alaun. Hoffmann berichtet auch, man setze statt des Urins Pottasche zu, und giebt für die Nothwendigkeit des Zusatzes eine Erklärung, welche bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. Merkwürdig sei es, sagt er in der eben angeführten Schrift, daß die rohe Alaunlauge nicht zum Krystallisiren zu bringen sei, wenn man nicht Pottasche oder ein anderes Alkali zusetze. Das sei deshalb nothwendig, weil die rohe Lauge zu sauer und auch mit einer schwefligen und fetten Substanz beladen sei, die das Krystallisiren hindere; der Zusatz von Alkali neutralisire die überschüssige Säure und absorbire die fette schweflige Beimischung. Doch glaubte damals kein Chemiker, daß Alkali als ein nothwendiger Bestandtheil in die Zusammensetzung des Alauns eingehe; die vielen oben angeführten Erfahrungen, wo man aus bloßem Thon durch Schwefelsäure Alaun erhalten hatte, sprachen dagegen, ebenso wie später diese Erfahrungen zu Anhaltspunkten für die Erkenntniß wurden, daß das Kali im Mineralreich viel häufiger verbreitet ist, als man es lange geglaubt hatte. — Marggraf bemerkte 1754, daß die Erde, welche er aus dem Alaun mittelst Alkali's gefällt und durch langes Auswaschen gereinigt hatte, mit Schwefelsäure keinen Alaun gab, außer wenn auch noch Alkali zugesetzt wurde; er erklärte dies gleichfalls so, die überschüssige Schwefelsäure müsse durch das Alkali weggenommen werden. — Bergman publicirte 1767 eine Abhandlung über die Läuterung des Alauns, wonach er sogar den Zusatz von Alkali zur Rohlauge als schädlich verwirft; man beabsichtige damit nur die überschüssige Säure zu sättigen, eine gewisse Fettigkeit wegzunehmen, und das Bitriolische abzusondern, aber das Alkali schlage auch einen Theil der Alaunerde nieder, und verringere so die Ausbeute. Er schlug vor, statt des Alkali's reinen Thon zuzusetzen. — Daß eine überschüssige Bitriolensäure nicht die Ursache davon sein könne, daß die Rohlauge nur selten krystallisirt

Ansichten über den
 Aufschlag des
 Alauns.

Ansichten über den
Alkaligehalt des
Alauns.

Alaun giebt, zeigte Engeström 1774, aber auch er erkannte noch nicht, daß in dem Alaun nothwendig Alkali enthalten ist. Gegen Engeström vertheidigte Bergman 1776 die ältere Ansicht. Uebrigens wußten Bergman und Scheele zu jener Zeit recht gut, daß der meiste Alaun Alkali in sich enthält, aber sie betrachteten dieses als eine Verunreinigung. — Aus Marggraf's Erfahrung, daß die reine Alaunerde erst dann mit Schwefelsäure Alaun bilde, wenn noch Alkali hinzukomme, schloß zuerst Lavoisier (bei Gelegenheit der Analyse einiger italienischer Mineralwässer, welche in den Pariser Memoiren für 1777 veröffentlicht wurde), daß die Basis des Alauns keine einfache Erde sei, sondern Alaunerde mit einem Drittheil oder der Hälfte ihres Gewichts von fixem Alkali verbunden. Diese Ansicht fand jedoch keinen Anklang bei den Chemikern; so wird noch in Fourcroy's Elements d'histoire naturelle et de chimie (1793) der Alaun als reine schwefelsaure Thonerde angeführt. Ueberzeugend bewiesen seinen wesentlichen Gehalt an Alkali erst Chaptal und Bauquelin 1797; der letztere erkannte auch, daß sich darin schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak vertreten können, und gab an, daß man die Bildung von Alaun aus thonerdehaltigen Mineralien mit Schwefelsäure als ein Anzeichen eines Kaligehalts der ersteren betrachten könne.

Daß eine Alaunlösung bei Zusatz alkalischer Substanzen würfelförmige Krystalle giebt, entdeckte Sieffert 1772 (er kochte Alaun mit Kalk).

Längere Zeit glaubte man, das schwefelsaure Natron könne nicht mit schwefelsaurer Thonerde eine alaunartige Verbindung bilden, bis Zellner in Pless 1816 die Existenz des Natronalauns darthat.

Pyrophor.

Von dem Alaun leitete sich die Darstellung des Pyrophors ab, eines Präparates, welches in früherer Zeit die Chemiker vielfach beschäftigte. Wir wollen seine Geschichte hier einschalten.

Schon Boyle spricht in seinen Observations on the aërial noctiluca (1680) von einem Körper, der trocken, hart und pulverisierbar sei, welcher aber bei Contact mit der Luft in kurzer Zeit sich stark erhize und sogar einige Feuererscheinungen zeigen könne. Doch giebt er über die Zubereitung und die Bestandtheile dieses Körpers nichts Genaueres an. — Die Darstellung des Pyrophors beschrieb zuerst Homberg 1711, nachdem

er schon 30 Jahre früher die Entdeckung desselben zufällig gemacht hatte. Ihn hatte damals eine vornehme Person ersucht, aus den Excrementen von Menschen ein geruchloses weißes Del darzustellen; dieses Präparat figurte nämlich das Quecksilber zum feinsten Silber. Homberg unterzog sich dem Auftrag, allein trotz der Sorgfalt, mit welcher die Diät derjenigen geregelt wurde, deren Excremente man zur Darstellung des gewünschten Präparates anwandte (nichts Anderes als feines weißes Brot und Champagner durfte von jenen genossen werden), wurde das letztere nicht erhalten. Unter den mannichfaltigen Zusätzen, mit welchen Homberg die rohe Materie destillirte, um ein farbloses Del zu erhalten, befand sich auch Alaun; und wenn dieser angewandt worden war, entzündete sich mehrmals der Rückstand in der Retorte, als nach der Beendigung der Destillation die Vorlage abgenommen wurde. Diese Beobachtung vernachlässigte Homberg bis 1711, wo er zufällig wieder daran erinnert wurde, und genauer untersuchte, unter welchen Umständen man ein Präparat erhält, welches erkaltet sich an der Luft entzündet. Er gab damals die Vorschrift, gleiche Theile frischen Menschenkoth und römischen Alaun über gelindem Feuer zu trocknen und dann in einem Glaskolben mit langem Halse zu calciniren; statt des Kothes könne man, meinte Homberg, vielleicht auch Harn nehmen. Er erklärte die Entzündung des Präparates an der Luft durch die Annahme, in ihm sei wasserfreies Salz mit leicht entzündlichem Del enthalten. Das wasserfreie Salz erhize sich mit der Feuchtigkeit der Luft (ähnlich wie gebrannter Kalk mit Wasser) so stark, daß dadurch das leicht entzündliche Del in Brand gerathe. — Homberg bezeichnete dieses Präparat als einen Phosphorus; es wurde ihm bald der passendere Namen Pyrophorus beigelegt, und dieser später auf jeden Körper übertragen, welcher durch Berührung mit der Luft sich entzündet.

L. L e m e r y zeigte 1714, daß zur Bereitung des Homberg'schen Pyrophors der Menschenkoth entbehrlich sei; aus Alaun mit Blut, Eidotter, spanischen Fliegen, Regenwürmern, Fleisch, Holz, Mehl und anderen brennbaren Substanzen erhielt er guten Pyrophor, aber seine Arbeit hatte keinen Erfolg, wenn er statt des Alauns ein anderes Salz anwandte. 1715 gab er die Erklärung, bei der Darstellung verändere die brennbare Substanz die Säure im Alaun zu Schwefel, dieser und das noch vorhandene Brennbare entzündeten sich durch die Erhizung, welche die kalkartige Masse

Pyrophor.

im Pyrophor bei der Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft hervorbringe.

Le Jay de Su vigny zeigte 1760, daß die Bereitung des Pyrophors auch bei der Anwendung von Glaubersalz, schwefelsaurem Kali und anderen schwefelsauren Salzen statt des Alauns gelinge. Er zog den Schluß, es bilde sich bei der Bereitung sehr concentrirte Schwefelsäure und Schwefel; erstere erhize sich mit der Feuchtigkeit der Luft bis zur Entzündung des letzteren.

Lavoisier erklärte 1777 die Entzündung des Pyrophors in der Art, daß bei der Bereitung desselben die Schwefelsäure im Alaun zu Schwefel reducirt werde, welcher in Berührung mit der Luft wieder zu Säure verbrenne; die Entzündung des Pyrophors beruhe auf einer Vereinigung mit Sauerstoff.

In demselben Jahre gab Scheele eine Erklärung dafür in seiner Abhandlung von Luft und Feuer. Er behauptete, es entstehe nur dann ein Pyrophor, wenn sich Schwefelleber bilde und Kohle vorhanden sei; die Ingredienzien zur Bereitung des Pyrophors müssen nach ihm nothwendig Schwefel (oder Schwefelsäure), Kali und Kohle enthalten. Er zeigte, daß die Entzündung nur in sauerstoffhaltiger und zugleich feuchter Luft vor sich gehe. Während der Bereitung des Pyrophors vereinige sich die entstehende Schwefelleber mit Phlogiston; dieses werde ausgetrieben durch die Feuchtigkeit der Luft, und verbinde sich mit ihrem Sauerstoff zu Hize. — Dagegen behauptete Götting 1786, man erhalte auch einen Pyrophor bei Anwendung von alkalifreien Substanzen, was Scheele in demselben Jahre zu widerlegen suchte.

Proust bestritt 1778, gegen Su vigny, daß in jedem Pyrophor freie Schwefelsäure enthalten sei. Pilatre de Rozier behauptete 1780, in jedem Pyrophor befinde sich etwas Phosphor, der die Entzündung veranlasse; der Engländer Bewly meinte 1786, in der Luft sei eine salpeterartige Säure, und auf der Zersetzung dieser durch das Brennbare des Pyrophors beruhe die Entzündung desselben.

Zwischen diesen Theorien über den Pyrophor schwankte man in dem vorigen Jahrhundert. Nach Davy's Entdeckung der Alkalimetalle glaubte man in der Bildung derselben und ihrer großen Affinität zum Sauerstoff die Ursache der Entzündlichkeit des Pyrophors zu finden, ohne daß jedoch auch diese Theorie genügende Erklärung für alle pyrophorischen Erschei-

nungen gegeben hätte. Die in diesem Jahrhundert aufgestellten Ansichten kann ich hier als bekannt übergehen.

Es mögen hier noch einige Angaben über den Lasurstein oder das Ultramarin Platz finden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es dieses Mineral war, was die Alten als Sapphir bezeichneten. Das Wort Lasur soll aus dem Persischen stammen, und blaue Farbe bedeuten; es ging frühe in die abendländischen Sprachen über; schon im 6. Jahrhundert benutzte der Grieche Leontius die Bezeichnung *λαζούριον* für eine blaue Farbe, und in den folgenden Jahrhunderten kommt dieses Wort häufig vor. Als lapis lazuli wird ein blaues Mineral schon im 13. Jahrhundert bezeichnet; die lateinischen Schriftsteller jener Zeit haben gewöhnlich für Lasur oder Lazur das verstümmelte Wort Azur, welches übrigens häufig für jede schöne blaue Farbe, nicht ausschließlich für den Lasurstein, gebraucht wurde.

Ultramarin.

Der Bereitung einer Farbe aus dem Lasurstein wird schon im 11. Jahrhundert erwähnt. Diese ächte Farbe, welche nach Europa über das Meer kam, wurde von dem Kupferlasur schon im Anfange des 16. Jahrhunderts als azurum ultramarinum unterschieden.

Frühere Nachahmungen des Ultramarins bestanden in der Anfertigung Mauern Glasflüsse. In dem 17. Jahrhundert war man der Meinung, die blaue Farbe des ächten Lasursteins rühre von einem Gehalt an Kupfer her. Marggraf bewies 1758, daß dieses nicht der Fall sei; er glaubte, die Bestandtheile dieses Minerals seien Kalkerde, Flußspath und etwas Kieselerde, und das färbende Princip etwas Eisen. Klaproth fand 1795 als seine Bestandtheile Kieselerde, kohlensauren Kalk, Mauenerde, schwefelsauren Kalk, Eisenoxyd und Wasser. Guyton de Morveau betrachtete 1800 als die Ursache der blauen Farbe des Lasursteins einen Gehalt an Schwefeleisen. Die späteren Untersuchungen, welche mit der Entdeckung Guimet's in Frankreich und E. G. Gmelin's (1827) über die künstliche Darstellung des Ultramarins in Zusammenhang stehen, können hier nicht aufgezählt werden.

Die Zirkonerde wurde 1789 durch Klaproth entdeckt. Vor ihm hatte Wiegand 1787 die Zerlegung des Zirkons von Ceylon versucht,

Zirkonerde.

Zirkonerde. und als Bestandtheile Kieselerde, Bittererde, Kalkerde und Eisen zu finden geglaubt. Klaproth zeigte 1789, daß der Zirkon außer Kieselerde und sehr wenig Eisenoryd hauptsächlich aus einer neuen Erde bestehe, welche er Zirkonerde nannte, und deren chemische Eigenschaften er genauer beschrieb. 1795 wies Klaproth diese Erde auch als einen Bestandtheil des Hyacinths von Ceilon nach, und zeigte, daß diese beiden bisher meist für verschieden gehaltenen Mineralien einerlei Zusammensetzung haben. (Werner hatte indeß bereits den Zirkon als identisch mit dem Hyacinth betrachtet, Bergman und Achard aber hatten als Bestandtheile des letzteren Thonerde, Kieselerde, Kalkerde und Eisen angegeben.) Klaproth's Entdeckung wurde 1797 durch Guyton de Morveau und durch Bauquelin bestätigt, welche namentlich die französischen Hyacinthen mit denen von Ceilon gleich zusammengesetzt fanden, und die darin enthaltene eigenthümliche Erde weiter untersuchten.

Yttererde. Die Yttererde entdeckte Johann Gadolin, Professor der Chemie zu Abo, 1794 in dem nach ihm benannten, 1788 zu Ytterby in Schweden aufgefundenen, Mineral. Er veröffentlichte in den Abhandlungen der schwedischen Akademie für 1794 eine Zerlegung dieses Minerals, und hielt einen Bestandtheil desselben für eine neue eigenthümliche Erde. Diese Entdeckung wurde 1797 durch Ekeberg bestätigt, welcher der neuen Erde die noch gebräuchliche Bezeichnung beilegte, und 1800 durch Klaproth und durch Bauquelin. Die neueren Untersuchungen darüber, daß, was man früher als reine Yttererde betrachtete, ein Gemenge verschiedener Körper ist, sind bekannt.

Beryllerde. Die Beryllerde wurde 1798 durch Bauquelin in dem Beryll entdeckt; bis dahin war dies Mineral für eine Verbindung von Kieselerde mit Thonerde (nach Bindheim, 1790) oder Kalkerde (nach Hepar, 1791) gehalten worden. Daß die in dem Beryll enthaltene Erde keine Thonerde sei, erkannte Bauquelin zuerst daran, daß die erstere mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun bilde; er fand bald noch andere unterscheidende Reactionen. Dieselbe Erde fand Bauquelin auch in dem Smaragd (in welchem Klaproth und er bisher Kieselerde und Thonerde als die wesentlichen Bestandtheile zu finden geglaubt hatten); die mineralogische Identität des Berylls und des Smaragds hatte Hauy schon vorher entdeckt, und Bauquelin veranlaßt, die chemische Untersuchung beider Mineralien vorzunehmen. Bauquelin enthielt sich zuerst, der neuen

Erde einen Namen zu geben; die Herausgeber der Annales de chimie nannten sie von ihrer Eigenschaft, süß schmeckende Salze zu bilden, Glycimerde, zu Deutsch Süßerde (*γλυκύς*, süß). Die deutschen Chemiker (namentlich Linné 1799 und Klaproth 1800) verwarfen diese Benennung, weil noch andere Körper süße Salze bilden, und schlugen dafür die Bezeichnung Beryllerde vor.

Ueber die Reduction dieser Erden vergl. Seite 60 im III. Theil.

Klaproth untersuchte 1803 das jetzt als Cerit benannte Mineral von der Bastnäsgrube bei Niddarhyttan in Schweden (dieses war früher für Lungstein gehalten, aber von den Brüdern d'Elhujart 1783 als verschieden davon erkannt, sodann von Bergman für eine Verbindung von Kieselerde, Eisen und Kalkerde gehalten worden), und fand darin einen neuen eigenthümlichen erdartigen Bestandtheil, welchen er von seiner Eigenschaft, bei dem Glühen hellbraun zu werden, Dicroiterde und das Mineral selbst Dicroit nannte. Gleichzeitig untersuchten dasselbe Mineral Berzelius und Hisinger, entdeckten gleichfalls den neuen Bestandtheil, betrachteten ihn aber als ein Dryd, dessen Metall sie nach dem damals von Piazzi (1801) neu entdeckten Planeten Ceres Cerium, das Mineral selbst Cerit, nannten; sie fanden, daß verschiedene Drydationsstufen dieses Metalls existiren. Klaproth trat diesen Ansichten bei, wählte aber das Metall Cererium. Mosander's Arbeiten darüber, daß die früher für rein gehaltenen Verbindungen des Ceriums Gemenge aus Verbindungen dreier Metalle, des Ceriums, Lanthans und Didyms, sind, gehören der neuesten Zeit an.

Cererde.

Ich habe schon im III. Theil, Seite 54, angeführt, daß Berzelius früher einen Körper für eine eigenthümliche Erde ansah und als Thorerde bezeichnete, welchen er später als basisch-phosphorsaure Yttererde erkannte. 1828 entdeckte er in einem (seitdem als Thorit benannten) Mineral aus der Nähe von Brevig in Norwegen eine eigenthümliche Erde, welche er jetzt als Thorerde unterschied, da sie mehrere Eigenschaften zeigt, welche der früher so benannten Substanz beigelegt wurden.

Thorerde.

Die an Kieselerde reichen Mineralien wurden schon frühe wegen ihrer Härte und ihrer Anwendbarkeit zur Glasbereitung unterschieden. Ein

Kieselerde.

Kieselerde. gemeinsamer Grundstoff wurde in ihnen zuerst während des 17. Jahrhunderts angenommen; Becher glaubte, die eine seiner drei elementaren Erden (vergl. Theil II, Seite 277 f.), die terra vitrescibilis, sei in vorzüglicher Menge in den kieselartigen Mineralien enthalten. Aus der genaueren Untersuchung dieses hypothetischen Grundstoffs, der im Deutschen gewöhnlich als glasartige oder glasachtige Erde bezeichnet wurde, bildeten sich unsere jetzigen Kenntnisse über die Kieselerde aus.

Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen.

Als Kennzeichen der glasartigen Erde werden schon im 17. Jahrhundert angegeben, daß sie mit Säuren nicht aufbrause, im Feuer für sich keine Veränderung erleide, aber mit passenden Zusätzen zu Glas schmelze. Auf der letzteren Eigenschaft beruht die genauere Erkenntniß vieler kieselhaltiger Körper; wir wollen gleich hier Einiges darüber mittheilen, wie man die Verbindungen der Kieselerde mit basischen Körpern kennen lernte.

Ich habe über die Glasbereitung schon im II. Theil, Seite 123, 125, 127, 131, Mehreres angeführt, wohin ich hier verweise *. Als die eigentlichen Bestandtheile desselben giebt schon Plinius Sand

Färbung des Glases.

*) Es mag hier Einiges über die Färbung des Glases im Allgemeinen Plaz finden; genauere Angaben darüber werde ich bei der Geschichte der einzelnen Metalle beibringen. Bei dem häufigen Vorkommen von Metalloryden in den Körpern, welche zur Glasbereitung dienen, mußte man wohl eher farbiges Glas, als weißes erhalten, und noch Plinius sagt, das geschätzteste Glas sei dasjenige, welches dem Krystall an Farbenlosigkeit am nächsten komme (vergl. die zunächst angeführte Stelle). Gefärbt sind die ältesten Gläser, welche man unter den ägyptischen Antiquitäten gefunden hat. Nach dem Zeugniß des L. A. Seneca soll Demofrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) die Kunst, den Smaragd künstlich nachzubilden, erfunden haben, und Theophrast (um 300 vor Chr.) gedenkt in seiner Schrift *περι λίθων* der Färbung des Glases durch Kupfer. In dem Anfange unserer Zeitrechnung werden gefärbte Glasflüsse sehr oft erwähnt, und Plinius sagt ausdrücklich, man verfertige Glas von allen Farben. (Fit et tincturae genere Obsidianum, et totum rubens vitrum, atque non translucens, haematinon appellatum. Fit et album, et murrhinum aut hyacinthos sapphirosque imitatum, et omnibus aliis coloribus. Nec est alia nunc materia sequacior, aut etiam picturae accommodatior. Maximus tamen honos in candido translucenibus, quam proxime crystalli similitudine.) Klaproth fand in altem römischem Glas von rother Farbe vorzüglich Kupfer(orydul), in grünem gleichfalls Kupfer(oryd), in blauem vorzüglich Eisen. Nach Klaproth war in dem letzteren fein Kobalt enthalten; H. Davy fand dieses aber in allen von ihm untersuchten antiken blauen Gläsern. Porta in seiner *Magia naturalis* (1567), Libavius in seiner *Alchymia* (1595) u. A. bestimmten genauer, durch Zu-

und Soda an; er sagt überdies, in Indien werde auch Glas aus Kry- Verbindung ders-
 stall (Bergkry stall oder Kiesel) gemacht. Später machte Porta in sei- selben mit alkali-
schcn Substanzen.

sch welcher metallischen Substanzen dem Glase bestimmte Farben mitge- Färbung des
 theilt werden können. Glases.

Die Anwendung des Braunsteins zur Darstellung farblosen Glases scheint schon den Römern bekannt gewesen zu sein (vergl. Braunstein). Eine Beobachtung, die darauf beruht, daß die gewöhnlichen Ingredienzien zur Glasbereitung unter dem Einflusse desoxydirender Substanzen ein gelbes Glas geben, theilt Thomas von Aquino im 13. Jahrhundert mit; in seinem Tractat de esse et essentia mineralium giebt er zur Nachahmung des Topases die Vorschrift, über das Gefäß, in welchem das Glas schmilzt, Aloeholz zu legen.

Die Anfertigung emaillirter Gegenstände war bereits den alten Aegyptern bekannt. Genauere Angaben über die Bereitung von Emailfarben gaben aber erst Porta in seiner Magia naturalis 1567 und der unermüdlische B. Palissy in seiner Schrift de l'art de terre um dieselbe Zeit.

Daß das Glas in der Hitze opac werde, äußert, aber in sehr unbestimmten Ausdrücken, Cardanus in seiner Schrift de rerum varietate (1557); wo er die Eigenschaften von Mischungen untersucht, stellt er das Glas dem Urin gegenüber; ersteres werde durch Hitze trübe, letzteres klar. Deutlich beschrieb die Umwandlung des Glases in eine porzellanartige Masse zuerst Réaumur 1739. Er nannte den entstehenden Körper porcelaine par dévitrification, und schrieb zu seiner Bereitung vor, Glas in einer Umgebung von Sand oder Gyps anhaltend zu erhitzen. Anfangs glaubte man, die Umwandlung beruhe darauf, daß aus dem umgebenden Stoff etwas in das Glas übergehe; nach Macquer sollte dieses Schwefelsäure aus dem Gyps sein, nach Pott Kalkerde, nach Anderen Phlogiston u. s. w. Daß die Umwandlung auf einer Verflüchtigung von Alkali beruhe, behauptete zuerst der Engländer Lewis in seinem Werke Commercium philosophico-technicum or the philosophical commerce of arts (1763).

Réaumur's
Porzellan.

In der oben angeführten Stelle aus Plinius wird auch vitrum murrhinum genannt. Die vasa murrhina der Alten waren kostbare Gefäße, über deren Substanz sich die Alterthumsforscher vielfach gestritten haben. Nach einigen soll sie eine Art Harz, nach anderen Porzellan, nach anderen die Schale einer Muschel, nach anderen Obsidian, nach anderen Sardonir, nach anderen Agalmatolith, nach anderen Glas, und nach noch anderen Flußspath gewesen sein. Der Gegenstand steht der Chemie zu fern, als daß hier ausführlicher darüber gehandelt werden könnte; nur will ich hier kurz auf die Behauptung eingehen, die in einem neueren historisch-chemischen Werke aufgestellt wurde, daß die vasa murrhina aus Glas bestanden haben. Dies soll besonders daraus hervorgehen, daß bei den Alten die Bezeichnung vitrum murrhinum vorkommt. Dieser Grund beweist nichts; Rubin und (Berg-) Kry stall bestehen nicht aus Glas, obgleich die Bezeichnungen Rubinglas und Kry stallglas vorkommen. Daß die vasa murrhina

Vasa murrhina.

Kieselerde.
Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen.

ner *Magia naturalis sive de miraculis rerum naturalium* (1567) wieder darauf aufmerksam, daß sich der Bergkrysal mit Weinstein Salz zu klarem Glase schmelzen läßt; daß es der Kieselstein thut, sagt Agricola in seiner Schrift *de re metallica*. Daß die Verbindung aus Kiesel mit vielem Alkali an feuchten Orten zerfließt, wußte van Helmont um 1640, und auch, daß Säuren aus dieser Flüssigkeit die Kieselerde mit ihrem ursprünglichen Gewicht wieder niederschlagen (vgl. Theil II, S. 344 f.). Dasselbe Präparat aus Kiesel oder Sand und Weinstein Salz zu bereiten, lehrte Glauber in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648), und gab ihm den Namen *oleum* oder *liquor silicum*, wofür später im Deutschen die Bezeichnung Kieselweichigkeit allgemeiner wurde. Glauber wußte, daß bei dem Zusammenbringen dieser Flüssigkeit mit Metalllösung das Metall(oryd) mit Kieselerde gemischt niedergeschlagen wird (vergl. Theil II, Seite 293); er wollte die Kieselweichigkeit auch in der Arzneikunst anwenden, und behauptete, sie sei vortrefflich gegen Blasensteine und alle tartarischen (vergl. Theil I, Seite 101) *coagulationes*. — Das Wasserglas beschrieb Fuchs 1818.

Aufschließen.

Kieselerdehaltige Mineralien durch Glühen mit kohlen saurem Alkali der Analyse zu unterwerfen, lehrte zuerst Bergman, hauptsächlich in seiner Abhandlung *de terra gemmarum* 1780. Er gebrauchte dazu kohlen saures Kali. Die Methode, schwer aufschließbare Mineralien feingepulvert mit Aetzkalilauge einzudampfen und zu schmelzen, führte Klaproth 1790 ein, und wandte sie vorzugsweise an. Die Aufschließung solcher Mineralien, welche neben Kieselerde auch Alkalien enthalten, mittelst salpetersauren Baryts rührt von Valentin Rose d. j. her, welcher sie zuerst bei einer Feldspathanalyse 1802 anwandte. Das kohlen saure

Vasa murrhina.

nicht aus Glas bestanden, ergibt sich evident daraus, daß Plinius sagt, die Substanz derselben werde aus der Erde gegraben, daß sie also ein natürlich vorkommendes Mineral war. (*Murrhina et crystallina ex eadem terra effodimus, quibus pretium faceret ipsa fragilitas; und: Oriens murrhina mittit. Inveniuntur enim ibi in pluribus locis. — Humorem putant sub terra calore densari.*) Nach der Beschreibung der Alten waren sie ziemlich leicht zerbrechlich, schimmernd, am geschäftigsten, wenn sie nicht ganz klar, sondern in mehreren Farben spielend waren. Die schon von mehreren vertheidigte Ansicht scheint auch mir die wahrscheinlichste zu sein, daß diese Gefäße aus Flußpath bestanden, aus welchem Material jetzt noch Vasen gefertigt werden.

Alkali an die Stelle des seit Klaproth vorzugsweise angewandten ägen-
den empfahl später wieder Gehlen, ebenso den kohlensauren Baryt an
die Stelle des salpetersauren. Die Vorzüge einer Mischung von kohlen-
saurem Kali und Natron erkannte Mitscherlich 1828. — Bleioryd
schlug zum Aufschließen Berthier 1821 vor; Berzelius führte das
Aufschließen durch Fluorwasserstoff 1823 ein.

Auf das Gelatiniren, welches manche kieselhaltige Verbindungen mit
Säuren zeigen, machte zuerst der Schwede Swab 1758 bei Gelegenheit
der Untersuchung eines Zeoliths aufmerksam; genauer untersuchte das Ein-
treten dieser Erscheinung Bergman 1777 in seiner Arbeit über vulka-
nische Mineralien.

Gelatiniren

In den chemischen Vorlesungen, welche von Scheffer 1750 gehal-
ten worden waren und die Bergman später (1775) veröffentlichte, wird
angeführt, daß die Kieselerde aus der Kieselweichigkeit durch Säuren ge-
fällt werde, aber man müsse den Sättigungspunkt genau in Acht nehmen,
denn wenn zu viel Säure zugegossen werde, so löse diese die Kieselerde
wieder auf. Mehrere andere Chemiker behaupteten Aehnliches, und glaub-
ten auch, die Kieselerde werde durch das Schmelzen mit Kali in eine andere
absorbirende und in Säuren lösliche Erde verwandelt (vergl. Seite 61 f.).
J. C. Meyer in Stettin berichtete diese Angaben zuerst (1775) dahin,
daß die Kieselweichigkeit bei Auflösung in sehr vielem Wasser mit Säuren
übersättigt werden könne, ohne daß sich Kieselerde niederschlage; dieses trete
erst bei dem Abdampfen ein. Bergman bestätigte dies in seiner Ab-
handlung von der Kieselerde 1779, wo er auch darauf hinwies, daß sich
die frisch gefällte Kieselerde leicht in Kali löst.

Uebergang der Kie-
selsäure in eine
lösliche Modifica-
tion.

Daß in manchem Quellwasser Kieselerde aufgelöst ist, wies zuerst
Bergman 1770 in seiner Dissertation über die Upsaler Quellen nach.
— Den bedeutenden Kieselerdegehalt der vulkanischen Quellen von Island
fand zuerst Black 1794.

Obwohl früher mehrere Chemiker die Kieselerde für den Grundstoff
aller anderen Erden hielten, bemerkte man doch auch bald, daß die Kiesel-
erde von den anderen Erden insofern abweicht, als sie gar keine neutra-
lisirenden Wirkungen auf die Säuren zeigt. Schon Lachenius behaup-
tete in seiner Antiquissima medicinae Hippocraticae clavis (1666), der
Kiesel zeige eher saure Eigenschaften, als die entgegengesetzten; er verbinde
sich mit Alkali, werde aber von Säuren nicht angegriffen, wie dies doch

Ansichten über ihre
chemische Natur
und Constitution.

Kieselerde.
Ansichten über ihre
chemische Natur
und Constitution.

für alle anderen alkalischen Körper der Fall sei. Diese Ansicht, welche später so fruchtbar werden sollte, wurde zuerst wieder von Winterl im Anfang unseres Jahrhunderts aufgenommen, aber sie blieb unbeachtet unter den anderen Schwindeleien dieses Chemikers (vergl. Theil II. S. 282). Smithson erklärte 1811 die Kieselerde für eine schwache Säure, und fast gleichzeitig auch Berzelius; die Wichtigkeit dieser Betrachtungsweise trat besonders an den Tag, als Berzelius seit 1814 zeigte, daß sich die Kieselerde in bestimmten Verhältnissen mit Basen vereinigt, und daß die kieselhaltigen Mineralien sich als kiesel-saure Salze, die nach stöchiometrischen Proportionen zusammengesetzt sind, ansehen lassen.

In Beziehung auf die Constitution der Kieselerde waltete lange die Ansicht vor, sie sei einfacher in ihrer Zusammensetzung, als die anderen Erdenarten. Das hypothetische Element, welches von Becher als das verglasbare unterschieden worden war, glaubten die meisten Chemiker am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts am reinsten in dem Kiesel zu sehen, und noch Buffon, Macquer und viele andere Chemiker dieser Zeit hielten die Kieselerde für die primitive Erde, die anderen Erden nur für Abänderungen derselben. Daß man selbst an eine künstliche Umwandlung der Kieselerde in eine in Säuren lösliche glaubte, sahen wir Seite 61 f. Aus dem Streite, der sich über diesen Gegenstand erhob, ging jedoch als Resultat nur hervor (um 1785), daß die Kieselerde durch chemische Mittel nicht in eine andre verwandelt werden könne.

Zu derselben Zeit waren andere Ansichten über die künstliche Erzeugung von Kieselerde beseitigt. Scheele hatte 1771 behauptet, Kieselerde bilde sich bei der Verbindung der Flußspathsäure mit Wasser. Ueber die Berichtigung dieses Irrthums wurde schon im III. Theile S. 368 f. das Nähere mitgetheilt. — Uchar d behauptete 1779 in seiner Schrift: „Bestimmung der Bestandtheile einiger Edelsteine“, Bergkrystall könne künstlich erzeugt werden durch Einwirkung von Wasser, welches mit Kohlensäure imprägnirt sei, auf Alaun- und Kalkerde; und er gab eine besondere Vorrichtung dafür an. Nach seinen Angaben arbeiteten sogleich Fontaineu in Paris 1780, Kraft und Georgi in Petersburg 1783, W. H. S. Buchholz in Weimar 1783, ohne jedoch das angegebene Resultat bestätigt zu finden, daß aus dem kohlen-säuerlichen Wasser, wenn es lange auf Alaun- und Kalkerde eingewirkt habe, bei dem Verdunsten sich wahrer Bergkrystall absege.

So blieb die Natur der Kieselerde unerforscht. Lavoisier meinte zwar Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution. in einer Abhandlung über die neue chemische Nomenclatur (1787) die Zeit sei wohl nahe, wo die Kieselerde als ein zusammengesetzter Körper erkannt werde; ohne jedoch bestimmt anzugeben, welche Zusammensetzung er für sie vermuthe (hinsichtlich seiner Ansicht über die Zusammensetzung der Erden überhaupt vergl. Theil III. S. 57). Nachdem man 1808 für die meisten Erden nachweisen lernte, daß sie aus Metall und Sauerstoff bestehen, nahm man dies auch für die Kieselerde an, ohne daß man jedoch das in ihr enthaltene Metall im reinen Zustande erhalten konnte. H. Davy's Versuche, die Kieselerde durch Kalium zu reduciren, gaben ungenügende Resultate. In Verbindung mit Kohlenstoff und Eisen (durch Glühen von Kieselerde, Eisen und Kohle) erhielt das Silicium zuerst Berzelius (1810); derselbe lehrte 1823, es aus dem Fluorsiliciumkalium rein darzustellen.

Geschichte der einzelnen schweren Metalle.

Wir haben bereits früher, Seite 89 bis 174 des III. Theiles, die Ausbildung der jetzigen Ansichten über die Metalle im Allgemeinen abgehandelt. Mit welchen einzelnen Umständen die nähere Erkenntniß jedes Metalls verbunden war, soll jetzt angegeben werden. Bei diesen specielleren Angaben können wir es außer Acht lassen, in welcher Reihenfolge die Metalle entdeckt wurden, namentlich da eine Uebersicht in dieser Beziehung bereits im vorigen Theile, Seite 91 f., gegeben worden ist.

Titan.

William Gregor (geboren 1762 in der Grafschaft Cornwall, gestorben 1817 zu Creed in England) hatte bereits 1789 in einem, bei Menahan in Cornwall vorkommenden und daher Menahanit genannten Mineral ein neues Metall entdeckt, welches von Kirwan als Menachine bezeichnet wurde. Unabhängig hiervon untersuchte Klaproth 1795 den Rutil (welcher bisher als rother Schörl mit verschiedenen anderen Mineralien verwechselt worden war), und entdeckte in ihm ein neues Metall, welches er als Titan bezeichnete. Bei einer späteren Untersuchung des Menahanits (1797) fand er, daß das von Gregor darin aufgefundene Metall gleichfalls Titan sei. Klaproth zeigte, daß der Rutil wesentlich aus einem Oxyd des Titans besteht, erhielt aber dieses Oxyd nicht vollkommen isolirt, sondern immer mit Kali und Eisenoxyd verunreinigt; erst Heinrich Rose stellte 1821 diese Verbindung rein dar.

Daß der Anatas wesentlich aus demselben Oxyd des Titans besteht, wie der Rutil, bewies Bauquelin 1802. Metallisches Titan in Hofsenschlacken entdeckte Wollaston 1822.

Das Tantal wurde zuerst durch den Engländer Hatchett wahrgenommen, welcher 1801 der Londoner Societät Untersuchungen über ein Mineral aus Massachusetts in Nordamerika vorlegte, in welchem er ein neues, von ihm Columbium genanntes, Mineral entdeckt zu haben glaubte. — Ekeberg *) stellte 1802 Untersuchungen über die Yttererde an, und fand diese als Bestandtheil eines schwedischen Minerals (des Ytrotantalits), welches außerdem ein neues Metall enthielt; dieses entdeckte er auch noch in einem anderen schwedischen Mineral (dem Tantalit). Ekeberg nannte das Metall Tantalum, theils um dem Gebrauch zu folgen, der die mythologischen Benennungen billige, »theils um auf die Unfähigkeit desselben, mitten in einem Ueberfluß von Säure etwas davon an sich zu reißen und sich damit zu sättigen, eine Anspielung zu machen«; ebenso gab er den eben angeführten Mineralien die noch jetzt gebräuchlichen Namen. — Das Columbium sowohl wie das Tantal wurden in den nächstfolgenden Jahren nicht weiter untersucht, in den chemischen Lehrbüchern aber als verschiedene Metalle aufgeführt, bis Wollaston 1809 zu zeigen suchte, daß die von Hatchett und Ekeberg untersuchten Mineralien denselben eigenthümlichen Bestandtheil enthalten, und daß also Columbium und Tantal identisch seien. — Das reine Tantalmetall stellte Berzelius zuerst 1824 aus dem Fluortantal-Fluorkalium mit Kalium dar; früher, seit 1815, wo Berzelius in Gemeinschaft mit Gahn und Eggerz eine größere Arbeit über die tantalhaltigen Mineralien publicirt hatte, war irthümlich die niedrigste Drydationsstufe des Tantals für dies Metall selbst gehalten worden. Bekannt ist, daß H. Rose in neuester Zeit das Tantal in einigen Mineralien von einem seither übersehenen Metall, dem Niobium, begleitet fand, welches nach Berzelius' Vermuthung Hatchett's Columbium ist.

Die Erkenntniß des Wolframmetalls leitete sich ab aus der genaueren Untersuchung der als Lungstein und Wolfram benannten Mineralien.

Wolfram.

*) Andreas Gustav Ekeberg war 1767 zu Stockholm geboren; sein Vater war Capitän in der schwedischen Marine. Er wurde zu Calmar erzogen und studirte von 1784 an in Upsala, wo er 1788 promovirte. Nach einem Aufenthalte in Berlin (1789) widmete er sich hauptsächlich der Chemie und wurde 1794 Dozent dieser Wissenschaft zu Upsala, wo er 1803 starb. Er hat nur wenig publicirt; seine Mittheilungen sind fast alle mineralogisch-analytischen Inhalts.

Frühere Ansichten
über Scheelit und
Wolfram.

Der Lungstein (oder, wie er später benannt wurde, Scheelit) wurde früher allgemein den »weißen Zinngraupen« zugezählt. Daß dies irrig sei, erkannte Cronstedt, welcher dieses Fossil in seiner Mineralogie 1758 als Lungstein (zu deutsch Schwerstein) unterschied und ihn zu den Eisenerzen rechnete; nach ihm sollte dieser Stein bestehen aus Eisenkalk, der mit einer unbekanntem Erdart innig verbunden sei. — Gleiche Unsicherheit herrschte über den Wolfram (*lupi spuma* heißt dies Mineral in Agricola's Schrift *de natura fossilium*). Gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts zählten die meisten Mineralogen auch dieses Fossil zu den Zinnerzen, und glaubten, in ihm sei außer Zinn noch Eisen und Arsenik enthalten; Wallerius zählte ihn zu den Eisenerzen, Cronstedt hielt ihn 1758 für eine mit wenig Zinn und Eisen vermischte Braunsteinart, J. G. Lehmann leitete 1761 in seiner »Probirkunst« aus seinen analytischen Versuchen die Folgerung ab, der Wolfram bestehe aus einer glasartigen Erde, aus Eisen und wenig Zinn. Ein österreichischer Chemiker, J. G. Raïm, behauptete 1770 in einer *Dissertatio de metallis dubiis*, aus dem Wolfram ein eigenthümliches Halbmetall gewonnen zu haben; seine Versuche erwiesen sich aber als ungenau, und sein vermeintlicher Wolframkönig hatte nichts mit dem eigentlichen Wolframmetall gemein (ebenso unsichere Resultate gaben Raïm's Versuche über vermeintlich aus Wasserblei, Braunstein und anderen Mineralien erhaltene Metalle).

Entdeckung des
eigenthümlichen
Metalls in ihnen.

Scheele zeigte 1781 von dem Lungstein, daß er eine Verbindung aus Kalkerde und einer eigenthümlichen Säure sei; Bergman sprach sich in demselben Jahre dahin aus, diese Säure sei ein Metallkalk, wobei er sich hauptsächlich auf das große specifische Gewicht derselben, auf ihre Fällung durch Blutlaugensatz und auf ihr Vermögen, Glasflüsse zu färben, stützte. 1783 entdeckten zwei spanische Chemiker, die Brüder Juan Joseph und Fausto d'Elhujar (unrichtig wurden sie öfters de Luyart geschrieben), daß in dem Wolfram dieselbe Säure wie in dem Lungstein enthalten sei, nur in jenem an Eisen und Mangan gebunden. Es gelang ihnen zugleich, das Metall aus dieser Säure, welche als Lungstein- oder Wolframsäure bezeichnet wurde, zu reduciren. Das Metall selbst wurde als Lungstein- oder Wolframmetall benannt, von deutschen Naturforschern (zuerst von Werner) bald nach seiner Entdeckung auch als Scheel.

Lange Zeit hindurch wurde das Mineral, in welchem man zuerst das Molybdän als ein eigenthümliches Metall erkannte (Wasserblei oder Molybdänglanz) mit anderen Fossilien verwechselt. Was bei Dioskorides Molybdän genannt wird, scheint vorzüglich Bleiglätte gewesen zu sein; es findet sich in den Defen, wo man Gold und Silber darstelle (reinige), auch komme es natürlich vor; allein die Kennzeichen, die von letzterem angegeben werden, sind ganz unbestimmt. (Die Bezeichnung Molybdän geht zunächst auf eine bleihaltige oder bleiartige Substanz; *μόλυβδος*, Blei.) Bei Plinius scheint unter Molybdän auch Bleiglanz verstanden zu sein. *Est et molybdaena, quam alio loco galenam vocavimus, vena argenti plumbique communis*, sagt er, beschreibt aber weiter die Eigenschaften, welche Dioskorides dem, was er Molybdän nannte, beilegte.

Bei den Alten also geht die Bezeichnung Molybdän unbestimmt auf verschiedene bleihaltige Substanzen, Bleiglätte, Bleiglanz, Bleierz im Allgemeinen. Später legte man die Bezeichnung zunächst dem Bleiglanz bei, und den Mineralien, welche, ähnlich wie dieser, abfärben. Man benannte diese mit dem griechischen Namen Molybdän oder Molybdoïd, oder mit der lateinischen Uebersetzung Plumbago, oder deutsch, um sie von dem eigentlichen Blei zu unterscheiden, Wasserblei oder Reißblei. Diese Bezeichnungen trugen sich namentlich auf den Molybdänglanz und auf den Graphit über; auch das Schwefelantimon wurde damit verwechselt, wie man daraus schließen kann, daß das Reißblei in dem 16. Jahrhundert manchmal mit dem Namen des Schwefelantimons (*stimmi*, vergl. Theil III. Seite 200) belegt wurde; ebenso scheint der Braunstein nur wegen seiner abfärbenden Eigenschaften von Linné *molybdaenum magnesi* genannt worden zu sein. Die Verwechslung zwischen Molybdänglanz und Graphit dauerte lange fort; selbst Pott, welcher 1740 eine Untersuchung über das Wasserblei anstellte, hielt beide Mineralien noch für identisch; er zeigte eigentlich nur, daß darin kein Blei enthalten sei, urtheilte aber, das Wasserblei bestehe aus einer kalkartigen Erde, einigen Eisentheilen und etwas Vitriolsäure. Der Schwede Quist behauptete 1754 von dem Wasserblei, es enthalte außer Eisen auch Zinn, vorzüglich aber Schwefel; auch er unterschied noch nicht das Wasserblei von dem Graphit.

Den Unterschied dieser beiden Mineralien bewies zuerst Scheele in seiner Abhandlung über das Wasserblei (*Molybdaena*) 1778, und einer andern über das Reißblei (*Plumbago*) 1779 (über die letztere wurde Theil III.

Molybdän.
Frühere Bedeutung
des Wortes Mo-
lybdän.

Entdeckung des
Molybdänmetalls.

Entdeckung des
Molybdänmetalls.

Seite 290 berichtet). Scheele zerlegte das Wasserblei oder den Molybdänglanz mittelst Salpetersäure; er erhielt Schwefelsäure und eine eigenthümliche weiße Erde (Molybdänsäure), von welcher er annahm, sie bilde mit Schwefel das Wasserblei. Er erkannte, daß diese weiße Erde eine Säure sei; er nannte sie *acidum molybdaenae*. Scheele'n gelang es nicht, diese Erde zu metallisiren. Bergman äußerte jedoch 1781, die Molybdänsäure möge ein Metallkalk sein, indem er sich auf die S. 78 bei der Wolframsäure angeführten Gründe stützte; und in seiner *Sciagraphia regni mineralis* 1782 berichtete er, Hjelm habe die Reduction der Molybdänsäure wirklich ausgeführt. Doch wurden die genügenden Versuche des letzteren erst um 1790 bekannt.

Das Gelbbleierz (gelben Bleispath aus Kärnthen) untersuchte zuerst Jacquin der Ältere 1781; er ließ unbestimmt, mit welchen Körpern das Blei in ihm enthalten sei. 1790 wurde eine Analyse von Salzweid publicirt, wonach der gelbe Bleispath Lungsteinsäure enthalten sollte, und nun hielt man allgemein dies Mineral für eine Wolframverbindung, bis Klaproth 1797 zeigte, daß es molybdänsaures Bleioryd sei.

Vanadium.

A. v. Humboldt theilte 1803 von Mexiko aus an das französische Nationalinstitut die Nachricht mit, der dortige Professor der Mineralogie Del Rio habe 1801 ein neues Metall in einem Bleierz von Zimapan in Mexiko entdeckt, welches sich dadurch auszeichne, daß seine Salze in Feuer und in Säuren schön roth würden, weshalb es *Erythronium* (*ἔρυθρον*, roth) genannt worden sei. Collet-Descotils erklärte dagegen 1805 jenes Mineral für chromsaures Bleioryd, und Del Rio trat selbst dieser Ansicht bei. 1830 entdeckte Sefström zu Fahlun in dem Eisen, welches aus Erzen von Taberg in Schweden gewonnen wird, ein neues Metall, welches er Vanadium nannte, nach Vanadis, einem Beinamen der nordischen Göttin Freya. Berzelius hauptsächlich untersuchte die chemischen Verhältnisse des neuen Metalls. Wöhler fand, noch 1830, daß Del Rio's Entdeckung gegründet gewesen war, und jenes mexikanische Bleierz vanadinsaures Bleioryd ist.

Der sibirische rothe Bleispath, dessen Untersuchung zur Entdeckung des Chroms hinführte, scheint erst um 1766 bekannt geworden zu sein, in welchem Jahre J. G. Lehmann ihn in einem an Buffon gerichteten Sendschreiben de nova mineralae plumbi specie crystallina rubra beschrieb. Ueber die Mischung dieses Minerals wurde längere Zeit nichts Sicheres bekannt, und selbst mineralogisch mochte dasselbe nicht gehörig festgestellt sein, da Pallas in seiner Reisebeschreibung anführt, der sibirische rothe Bleispath enthalte auch Schwefel, Arsenik und Silber. Wauquelin untersuchte dieses Fossil schon 1789 gemeinschaftlich mit Macquart, welcher es aus Sibirien mitgebracht hatte; sie glaubten darin Blei, Eisen, Thonerde und einen großen Sauerstoffgehalt (38 Procent) zu finden. 1797 nahm Wauquelin die Analyse dieses Minerals nochmals vor, und fand jetzt darin das Blei an eine eigenthümliche Säure gebunden, welche sich als ein Dryd eines neuen Metalls erwies; dieses Metall erhielt den Namen Chrom (χρῶμα, Farbe), weil seine Verbindungen alle ausgezeichnet gefärbt sind. Gegen das Ende des Jahres 1797 wurden Wauquelin's Untersuchungen bekannt; gleichzeitig zeigte Klaproth die Entdeckung eines neuen Metalls in dem sibirischen rothen Bleispath an.

Wauquelin stellte die Chromsäure (unrein), das grüne Chromoxyd und das metallische Chrom dar. Er entdeckte das Vorkommen dieses Metalls (1798) in dem Smaragd und in dem Spinell; in dem Serpentin wies es B. Rose der Jüngere 1800 nach. Im Chromeisenstein fand es zuerst Tassaert 1799; er hielt das Mineral für chromsaures Eisen, erst Laugier zeigte 1805, daß das Chrom als Dryd darin enthalten ist und erst bei der Analyse in Säure übergeht.

Brandenburg, Apotheker zu Pologk in Rußland, suchte 1812 und 1817 zu beweisen, daß es keine wahre Chromsäure gebe, sondern daß die Verbindungen, welche man bisher für chromsaure gehalten hatte, aus einem Metalloxyd, einem gelben Chromoxyd und einer der bekannten Mineralsäuren zusammengesetzt seien. W. Meißner, Apotheker zu Halle, und Döbereiner widerlegten ihn 1818.

Den Chromalaun erhielt zuerst, durch Zufall, der Graf A. Mousfin-Puschkin (1800); er hatte Chromeisenstein mit Salpeter geglüht und sodann Salpetersäure und Schwefelsäure zugesetzt; die (bei dem Filtriren durch das Papier oder sonst irgendwie chromoxydhaltig gewordene) Auflösung setzte Krystalle von Chromalaun ab.

Uran.

Die Pechblende oder das Uranpecherz wurde früher als ein Zinkerz, von Werner als ein Eisenerz, von Anderen als wolframhaltig betrachtet. Klaproth entdeckte darin 1789 ein eigenthümliches Metall, welches er nach dem 1781 von Herschel entdeckten Planeten Uranus nannte. (Leonhardi schlug in seiner Uebersetzung von Macquer's chemischem Wörterbuch (1790) dafür den Namen Klaprothium vor, dem aber keine Aufnahme zu Theil wurde.) Klaproth fand denselben Bestandtheil 1790 in dem Uranglimmer (der bisher Grünglimmer genannt worden war, und als dessen Bestandtheile Bergman Salzsäure, Thonerde und Kupfer angegeben hatte, weshalb ihn Werner als Chalkolith bezeichnete) und 1797 im Uranocher.

Klaproth hielt den Körper, welchen er bei dem Glühen des gelben Urankalkes (Uranorydhydrats) mit reducirenden Substanzen erhielt, für metallisches Uran. Ihm folgten darin Richter (1792), Bucholz (1804), Schönberg, welcher (1813) die Zusammensetzung der Uranoxyde in Berzelius' Laboratorium untersuchte, Arfvedson (1822), Berzelius selbst (1823), und welche Chemiker sonst über das Uran arbeiteten, bis Péligot 1841 nachwies, daß der bisher für Uran gehaltene Körper Uranorydul sei, und das wahre Metall darstellen lehrte.

Mangan.
Braunstein; Be-
nennung desselben.

Die Entdeckung des Mangans leitete sich aus der Untersuchung des Braunsteins ab. Dieses Mineral war bereits den Alten bekannt, wurde aber von ihnen mit dem Magneteisen verwechselt. Nur durch diese Annahme läßt sich wenigstens erklären, wie Plinius, der wiederholt an giebt, daß man vorzüglich farbloses Glas zu machen suche, öfters anmerkt, man wende den Magnet zur Glasbereitung an. Auch seine Ausdrucksweise, der Magnet ziehe aus dem Glas die (verunreinigende) Feuchtigkeit an, deutet darauf hin, daß hier Braunstein gemeint ist. (Mox, ut est astuta et ingeniosa solertia, non fuit contenta nitrum miscuisse; coeptus addi et magnes lapis, quoniam in se liquorem vitri quoque, ut ferrum, trahere creditur, sagt Plinius, nachdem er über die Entdeckung des Glases berichtet hat.) Uebrigens unterscheidet Plinius mehrere Arten des Magnets, und diejenige, von welcher er sagt: magnes qui niger est et feminei sexus, ideoque sine viribus (das Eisen anzuziehen), mag vor

zugswise Braunstein gewesen sein. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit haben einige einen Stein, der bei Plinius *alabandicus* heißt und von welchem dieser sagt: *liquatur igni et funditur ad usum vitri*, gleichfalls für Braunstein erklärt. (In späterer Zeit wird deshalb *alabandicus* manchmal zur Bezeichnung des Braunsteins gebraucht; auch die Bezeichnung *siderites* oder *siderea*, die eigentlich auf den Magnet ging, wird manchmal auf den Braunstein bezogen.)

Braunstein; Be-
kanntwerden u. Be-
nennung desselben.

Ueber den Ursprung des Wortes Magnet ist nichts Sicheres bekannt. Einige der Alten geben an, es komme von *Magnesia*, dem Namen einer Stadt in Lydien; Andere, es komme von *Magnes*, als dem Namen dessen, der zuerst seine Wirkung auf Eisen beachtet habe. Gewiß ist aber, daß die früheren Benennungen für den Braunstein mit denen für den Magnet identisch waren. Später mußte man auf den Unterschied des Magnets von dem Braunstein aufmerksam werden, und in Plinius' Unterscheidung zweier Geschlechter des Magnets (des männlichen und des weiblichen) liegt vielleicht der Grund, weshalb im Mittelalter der eigentliche Magnet noch als *magnes* oder *magnesium lapis*, der Braunstein hingegen als *magnesia* bezeichnet wurde. Unter letzterem Namen spricht von diesem im 13. Jahrhundert Albertus Magnus in seinem Werke *de mineralibus*: *Magnesia, quem quidam magnosiam vocant, lapis est niger, quo frequenter utuntur vitrarii; hic lapis distillat et fluit in magno et forti igne, et non aliter, et tunc immixtus vitro ad puritatem vitri deducit substantiam*. Im 15. Jahrhundert kommt der deutsche Name Braunstein vor; Basilius Valentinus nennt in seinem letzten Testament »den Braunstein, daraus man Glas und Eisenfarb machet«, betrachtet ihn aber als ein Eisenerz (»oft verwandelt er« [der Eisenstein] seine Farb und Natur, als nach ihm erfolgen Glasflöpf, haematiten, Braunstein, Dsemmund, Bolus, mit sammt dem Rötelstein und Eisenschaal, die alle noch des Eisens Natur an sich nehmen,« sagt er in derselben Schrift). Neuere lateinische Wörter möglichst vermeidend, bezeichnet Agricola, um die Mitte des 16. Jahrhunderts, in seiner Schrift *de re metallica* den Braunstein wie den Magnet, und hält auch beide für identisch; wo er über die Glasbereitung handelt, sagt er: *Adjiciatur minuta magnetis particula; arte singularis illa vis nostris etiam temporibus, aequae ac priscis; ita in se liquorem vitri trahere creditur, ut ad se ferrum allicit; tractum autem purgat, et ex viridi vel luteo candidum facit*. Mehrere Schrift-

Braunstein; Be-
kanntwerden u. Be-
nennung desselben.

steller, welche während des 16. Jahrhunderts lebten, nennen den Braunstein unter mehr oder weniger veränderten Namen. So Camillus Leonardus, ein italienischer Arzt, welcher in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebte, und ein *Speculum lapidum* schrieb: *Alabandicus* — — *est utilis ad vitrariam artem cum vitrum clarificet et albefacit. Reperitur in multis Italiae locis, et a vitrariis Mangadesum dicitur. Michael Mercati* (gleichfalls italienischer Arzt, geboren 1541, gestorben 1593) sagt in seiner *Metallotheca*: *Manganensis cum veteribus ignotus fuerit, modo notissimus et quotidiani usu existit; Manganese a figulis nominatur ab effectu, corrupto quidem nomine, quod scilicet vasa magnonizet* (soll heißen schwarz gläsert). — — *Cum figulis, tum vitrariis usum praebet; nam vitrum tingit purpureo colore ipsumque depurat, adeo ut si viride vel flavum snapte natura sit, ejus mistione albescat puriusque efficiatur. Hieronymus Cardanus* sagt in seiner *Schrift de subtilitate* (1553): *Syderea, quam Manganensem Itali vocant, terra est repurgando vitro aptissima, illudque tingens colore coeruleo.* So kamen in dem 16. Jahrhundert Bezeichnungen, aus welchen das heutige Manganesium hervorging, neben der älteren *Magnesia* in Gebrauch, und verdrängten allmählig die letztere (siehe unten). Ich weiß nicht, wie alt die von der früher hauptsächlichsten Anwendung des Braunsteins hergenommenen Benennungen *sapo vitriariorum*, *savon du verre* oder *des verriers*, *Glasseife* und ähnliche sind.

Ansichten über seine
Zusammensetzung.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, wie der Braunstein stets zu den Eisenerzen gezählt wurde. (Einen Irrthum, welchen selbst damals nur wenige theilten, beging Libavius in seiner Abhandlung *de natura metallorum*, wo er das Antimon mit dem Braunstein verwechselte, und selbst das aus dem ersteren zu erlangende Metall *Magnesia* nannte.) Erst Pott, welcher 1740 sein *«examen chymicum magnesia vitriariorum, Germanis Braunstein»* publicirte, zeigte, daß das Eisen nicht zu den Bestandtheilen des Braunsteins gehört. Er stellte mehrere Mangansalze dar, ohne jedoch das eigenthümliche Metall zu erkennen. Er schloß aus seinen Versuchen, der Braunstein bestehe aus einer gewissen alkalischen Erde, welche der Maunerde sehr ähnlich sei und aus den Auflösungen des Braunsteins durch Alkalien mit weißer Farbe niedergeschlagen werde (es war das Manganoxydhydrat), und aus einem zarten Phlogiston, welches sich aus der äußeren metallischen Farbe des Braunsteins und aus den Farben, die der Braunstein dem

Alkali oder dem Glase bei dem Zusammenschmelzen mittheile, erkennen lasse. Braunstein. Ansichten über seine Zusammensetzung.
 Cronstedt, welcher in dem Braunstein nichts anderes Metallisches als etwas Zinn zu finden glaubte, zählte ihn 1758 zu den Erdarten, und Sage gar zu den Zinkerzen. Zwischen diesen verschiedenen Ansichten schwankten die der anderen Mineralogen, von denen indeß der größere Theil sich übereinstimmend mit Pott aussprach. J. G. Kaim gab in seiner Dissertation de metallis dubiis 1770 davon Nachricht, daß er aus Braunstein mit schwarzem Fluß bei starkem Feuer ein blaulichweißes brüchiges Metall erhalten habe, aber seine Angaben fanden keine Beachtung.

1774 erschien endlich Scheele's Abhandlung, welche genügende Be- Entdeckung des Braunsteinmetalls.
 weise für den Gehalt des Braunsteins an einem eigenthümlichen Metall enthielt. Scheele behandelte den Braunstein mit den verschiedenartigsten Reagentien; vorzüglich hob er hervor, daß der Braunstein eine starke Anziehung zum Brennbarren habe (brennbare Körper leicht oxydire oder sauerstoffreich sei), und daß der Braunstein sich mit keiner Säure zu einer farblosen Auflösung verbinden könne, ohne Brennbares aufgenommen (eine Desorption erlitten) zu haben; die Auflösungen, in welchen Braunstein ohne Brennbares aufgenommen zu haben enthalten sei, seien blau oder roth. Ueber die Grundmischung des Braunsteins blieb Scheele noch ungewiß; die in diesem Mineral enthaltene Erde (das Manganorydul) schien ihm am meisten Aehnlichkeit mit der Kalkerde zu haben, und selbst eine Umwandlung der ersteren in die letztere schien ihm möglich. Aber noch in demselben Jahre zeigte Bergman, hauptsächlich aus Scheele's Versuchen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Braunstein ein neues Metall enthalten sei; er hob besonders hervor, daß der Braunstein die Glasflüsse färbe und daß seine Auflösungen durch Blutlaugensalz gefällt werden, Eigenschaften, welche seiner Meinung nach auf einen Metallkalk und nicht auf eine Erde hinweisen. Noch in demselben Jahre konnte er auch melden, daß Gahn die Reduction des Braunsteinmetalls wirklich bewerkstelligt habe.

Das neue Metall wurde nach den abweichenden Bezeichnungen für Benennung desselben.
 Braunstein verschiedenartig benannt. Im Deutschen wurde es als Braunsteinkönig und Braunsteinmetall unterschieden, im Lateinischen durch Bergman als Magnesium. In anderen Sprachen, wo die Aehnlichkeit der Bezeichnungen für Braunstein und Bittererde (schwarze und weiße Magnesia)

Benennung des
Braunsteinmetalls.

und der Mangel an einem eigenthümlichen Namen für den ersteren leicht Verwechslungen veranlassen konnte, benannte man bereits den Braunstein ziemlich allgemein als Manganesium; so in der französischen, englischen und italienischen Sprache, und das neue Metall wurde als Manganesmetall unterschieden. In der Nomenclatur, welche die französischen Antiphlogistiker 1787 aufstellten, wurde das neue Metall Manganesium genannt, aber ihre Anhänger in Deutschland behielten alle Bergman's Bezeichnung Magnesium bei, und erst im Anfang des jetzigen Jahrhunderts findet man die Benennungen Manganes und Mangan auch im Deutschen gebraucht; die letztere abgekürzte Bezeichnung wurde 1808 von Buttmann vorgeschlagen und von Klaproth in Gebrauch gebracht.

Ueber die Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein vergl. Theil III. S. 202.

Ueber die Wirkung
des Braunsteins
auf Glas.

Das oben Mitgetheilte ergibt, wie alt die Anwendung des Braunsteins zur Bereitung farblosen Glases ist. Die aus Mercati's und Carbanus' Schriften angeführten Stellen zeigen zugleich, daß schon im 16. Jahrhundert bekannt war, der Braunstein könne nicht allein das Glas entfärben, sondern auch färben. Porta, Libavius. u. A. empfahlen ihn schon zu jener Zeit, um amethystfarbige Glasflüsse zu bereiten. Boyle wußte, daß es nur auf das Mengenverhältniß ankommt, je nach welchem der Braunstein das Glas ganz dunkel oder röthlich färbt oder farblos macht. — Die Ansichten, nach welchen man sich früher die entfärbende Wirkung des Braunsteins auf Glas erklärte, waren hauptsächlich folgende. So lange man noch den Braunstein als einen Körper, der Alaunerde enthalte, betrachtete, behauptete man, die Alaunerde habe die Eigenschaft, die Farben der Gläser wegzunehmen (so Weisfeld 1767); Scheele war der Ansicht, die Farbe des gemeinen Glases rühre von einem Gehalt an brennbaren Theilchen her, und indem er diese wegnehme, mache der Braunstein das Glas farblos und werde dadurch zugleich seiner Farbe beraubt (ebenso wie er phlogistisirt farblose Lösungen gebe). Recht künstlich war die durch einen Franzosen, Herrn von Montamy, in seinem *Traité des couleurs pour la peinture en email* 1765 gegebene Erklärung, wonach die Entfärbung des Glases durch Braunstein darauf beruhen sollte, daß dieser die dunkle Färbung des Glases vermehrt: dunkles Glas werfe aber weniger Strahlen zurück und müsse also weniger gefärbt erscheinen. Dieser Erklärung stimmten mehrere seiner Land-

leute bei; namentlich fand Macquer den Gedanken fein und sinnreich. Bei mehreren der ersten Anhänger der antiphlogistischen Theorie findet man gleichzeitig die Ansicht ausgesprochen, der Braunstein entfärbe das Glas durch Drydation der färbenden Substanzen.

Scheele gab schon in seiner Abhandlung über den Braunstein (1774) an, der Hauptbestandtheil desselben sei auch in Pflanzenasche gewöhnlich enthalten. In demselben Jahre zeigte Bergman, daß der Spatheisenstein häufig Mangan enthält, und später (1781) suchte er den Gehalt des Gusseisens, Schmiedeeisens und Stahls an Mangan genauer zu bestimmen, ohne daß er aber zu richtigen Resultaten gekommen wäre. Seine Methoden, Eisen von Mangan zu trennen, bestanden darin, entweder über das Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxyd Salpetersäure wiederholt bis zum Glühen abzuziehen, und dann mit starkem Essig oder verdünnter Salpetersäure das Mangan aufzulösen, oder die Auflösung des Eisens und Mangans durch Blutlaugensalz zu fällen und durch vieles Wasser den Manganpräcipitat von dem eisenhaltigen Niederschlag zu trennen. Richter schlug 1791 zur Trennung das neutrale weinsteinsaure Kali vor, Baumgärtel in versuchte 1799 zur Trennung beider Metalle saures kohlen-saures Kali, Klaproth brachte zuerst, nach Gehlen's Vorschlag, 1802 bernsteinsaures Natron zu diesem Zwecke in Anwendung, und Berzelius und Hisinger fanden 1806, daß auch benzoesaure Salze dazu dienen können.

Das schwefelsaure Manganoxydul stellte Scheele dar und unterschied es von den anderen Salzen, womit es frühere Bearbeiter des Braunsteins verwechselt hatten. So hielt Pott in seiner Litho-geognosie den Braunsteinvitriol für etwas dem Alaun sehr Aehnliches oder ganz Gleiches, und eben dafür hielt ihn Westfeld in seinen »mineralogischen Abhandlungen« 1767; es war hauptsächlich diese Verwechslung, welche viele Naturforscher die Alaun-erde als einen Bestandtheil des Braunsteins annehmen ließ. Ganz ähnlich verwechselten mehrere Chemiker den Braunsteinvitriol mit dem Bittersalz; so findet man in Crell's Zeitschriften Abhandlungen von Ilsemann (1782) Schmeißer (1789) u. A., wo dieser Irrthum begangen und in Folge dessen die Bittererde für einen Bestandtheil des Braunsteins angenommen wurde.

Daß der Braunstein phlogistisirt (desoxygenirt) werden muß, um mit Säuren Verbindungen einzugehen, zeigte schon Scheele, und gab damit u. der Erkenntniß Anlaß, daß verschiedene Drydationsstufen des Mangans existiren. Diese verschiedenen Drydationsstufen genauer zu unterscheiden, ver-

Vorkommen des
Mangans.

Trennung desselben
vom Eisen.

Schwefelsaures
Manganoxydul.

Oxyde des Man-
gans.

suchte zunächst John (1807), genauer Berzelius (1812) und Arfvedson. Was die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff betrifft, so will ich hier nur Einiges über die früheren Beobachtungen mittheilen, welche der Entdeckung der Mangansäure und Uebermangansäure vorausgingen.

Manganfaures und
übermanganfaures
Kali (mineralisches
Chamäleon).

Glauber erwähnt bereits in dem dritten Theile seiner Schrift »Deutschlands Wohlfarth« (1659) der Schmelzung der Magnesia (des Braunsteins) mit fixem Salpeter (Kalihydrat), und giebt an, es entstehe dadurch eine Masse, welche aufgelöst zuerst purpurfarbig, dann blau, roth und grün werde. Er scheint also zunächst übermanganfaures Kali erhalten zu haben. Später nahm man mehr Alkali oder Salpeter im Verhältniß zum Braunstein, so daß die geschmolzene Masse eine anfänglich grüne Lösung gab. In einer anonymen alchemistischen Schrift vom Jahre 1705, betitelt »Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« (deren Verfasser Jacob Waiz gewesen sein soll) findet sich folgende Stelle: »Im Piemontesischen Gebürge wird magnesia piemontana gefunden, etliche ist grauschwarz, das Glas wird davon purpur- und amethystfarb. Mit Salpeter geschmolzen und ausgekocht, giebt es Purpurfarbe; die Solution verändert die Farben, ist grasgrün, wird himmelblau, violenfarben und rosenroth«. Als eine neue Beobachtung beschrieb dieselbe Erscheinung Pott in seiner Abhandlung über den Braunstein (1740), wo er angab, die Auflösung sei erst grün, dann werde sie blau und purpurroth, und sie werde wieder grün und zeige die Farbenveränderung aufs Neue, wenn man sie schüttle. Scheele machte gleichfalls bei seiner Untersuchung des Braunsteins (1774) darauf aufmerksam; er erklärte die Farbenveränderung durch die Annahme, die Auflösung des Braunsteins in Kali sei eigentlich blau, in Kali fein suspendirter Braunstein lasse die Flüssigkeit roth erscheinen, die Auflösung von Braunstein in Kali sei grün, wenn gelber Eisenkalk zugemischt sei. Die erste Lösung der Masse, die aus rohem Braunstein mit Salpeter zusammengeschmolzen ist, sei also wegen ihres Eisengehaltes grün; so wie sich das Eisen absetze, werde sie blau; präcipitire man den Braunstein, indem man die Lösung an der Luft Kohlenensäure anziehen lasse oder eine andere Säure zusetze, so müsse nun die Flüssigkeit roth erscheinen. Damals kam auch durch Scheele die Benennung »mineralisches Chamäleon« für das Product der Schmelzung von Braunstein und Salpeter in Gebrauch; schon seit längerer Zeit bezeichnete man übrigens jede unorganische Substanz, welche Farbenwechsel zeigt, als mineralisches Chamäleon, wie denn z. B. in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher von

1672 der Hydrophan von dem polnischen Leibarzt Andreas Cnoeffel unter diesem Namen beschrieben wurde.

Mangansäures und übermangansäures Kali (mineralisches Chamäleon).

Die Ursache der Farbenveränderung des mineralischen Chamäleons wird von den auf Scheele folgenden Schriftstellern sehr verschieden angegeben. Einige, wie z. B. Fourcroy (1793), gaben sehr oberflächlich an, verschiedener Gehalt an Sauerstoff, Wärmestoff und vielleicht an Stickstoff möge die verschiedene Färbung bedingen; andere, wie z. B. Bucholz (1809), meinten, in der grünen Auflösung sei eine niedrigere Drydationsstufe, als der Braunstein, enthalten, und das Rothwerden beruhe auf Sauerstoffabsorption aus der Atmosphäre. Zu richtigeren Ansichten hierüber leiteten erst die Untersuchungen von Chevillot und Edwards. Diese fanden 1817, daß sich bei dem Glühen von Braunstein mit Kali kein Chamäleon bildet, wenn aller Sauerstoff der Luft abgeschlossen ist, daß die Bildung leichter im Sauerstoffgas als in der atmosphärischen Luft erfolgt, und daß dabei stets eine Sauerstoffabsorption stattfindet. Sie beobachteten, daß sich bei Anwendung von mehr Braunstein und weniger Kali unmittelbar eine rothe Verbindung bildet, welche man krystallisirt erhalten kann, und worin das Kali neutralisirt ist. 1818 fanden sie, daß auch Natron, Baryt und Strontian mit Braunstein unter Sauerstoffabsorption Salze bilden. Sie schlossen, daß sich bei diesen Operationen der Braunstein in eine Säure, die Mangansäure, verwandle (welche sie jedoch nicht isoliren konnten), und daß die grüne Auflösung des Chamäleons sich von der rothen durch größeren Kaligehalt unterscheide. Forchhammer unterschied zuerst 1820 in dem grünen und dem rothen Chamäleon zwei verschiedene Säuren des Mangans; Mitscherlich bestimmte 1830 die richtige Zusammensetzung derselben; seine Untersuchung wurde 1832 ausführlicher bekannt.

Von den Arsenikverbindungen waren am ersten die mit Schwefel bekannt. Das gelbe und das rothe Schwefelarsenik wurden von den Alten nicht unterschieden; für beide gebrauchten die Griechen die Bezeichnungen *σινδαράχη* und *ἀρσενικόν* oder *ἀρσενικόν*; die erstere findet sich schon bei Aristoteles im 4. Jahrhundert vor Chr., die zweite bei seinem Schüler Theophrastos. Im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung giebt Dioskorides weitläufigere Nachrichten über Arsenik und Sandarach;

Arsenik.
Erste Bekanntheit
mit Verbindungen
dieselben.

Arsenik.
Erste Bekanntschaft
mit Verbindungen
desselben.

jenes scheint nach seiner Beschreibung vorzüglich Auripigment, dieses Realgar gewesen zu sein; wenigstens giebt er von dem Arsenik an, das beste sei χρυσίζον τῆ χροῶς, goldähnlich an Farbe, von der Sandarache, man ziehe vor τὴν κατακορῆ πυρρῶν, κινναβαρίζουσαν τὴν χροῶν, die gefärbt röthliche, dem Drachenblut an Farbe ähnliche. In chemischer Beziehung berichtet er nur, man röste das Arsenik, indem man es in einem irdenen Geschirr erhize, bis es brenne und die Farbe verändere, ohne daß jedoch angegeben wird, welche neue Eigenschaften ihm hierdurch zukommen. Ueber die giftige Wirkung des neu entstehenden Körpers sagt Dioskorides nichts, ebensowenig Plinius, welcher letztere übrigens auch mittheilt, verfälschte sandaracha werde aus gebranntem Bleiweiß (Mennige) bereitet. Für arsenicum wird auch schon von Plinius und Vitruv die Bezeichnung auripigmentum gebraucht.

Eine bestimmte Kenntniß des weißen Arseniks oder der arsenigen Säure findet sich zuerst bei Geber im 8. Jahrhundert. In den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften wird dieser Körper von dem Schwefelarsenik nicht durch einen besonderen Namen unterschieden, sondern nur als sublimirter Arsenik bezeichnet; es scheint, daß Geber die arsenige Säure durch Verbrennen des Schwefelarseniks und durch Auffangen dessen, was dabei sublimirt, erhalten habe, und richtig bemerkt er, dieser Sublimat sei nur flüchtig, aber nicht mehr verbrennlich, wie es der Körper doch war, aus dem er entstanden; quod vero per sublimationem removeatur, patet experimento, quoniam arsenicum, quod prius ante sui sublimationem impurum erat, post ejus sublimationem inflammari se non permittit, sed solummodo sine inflammatione recedit, sagt er in seiner Summa perfectionis magisterii. Uebrigens unterscheidet Geber ein (natürliches Schwefel-) Arsenik citrinum et rubeum. Vollständiger unterschied Avicenna im 11. Jahrhundert (wie Bergman in seiner Abhandlung über den Arsenik mittheilt, ohne daß ich jedoch angeben kann, in welcher Schrift sich die angeführte Stelle befindet, und mit welchem Rechte diese Schrift Avicenna zugeschrieben wird) gelben, rothen und weißen Arsenik, und macht auch auf die giftigen Eigenschaften des letzteren und seines Sublimats aufmerksam: Arsenicum aliud est album, aliud citrinum, aliud rubeum. Album ex eo interficit, et sublimatum ex eo interficit. Der weiße Arsenik ist allen abendländischen Alchemisten bekannt. Im 15. Jahrhundert spricht Basilius Valentinus über den Arsenik im Allgemeinen in seiner »Wiederholung

des großen Steins der uralten Weisen: »In seiner Farbe ist der Arsenicus weiß, gelb und roth; er wird sublimirt für sich ohne Zusatz, und auch mit Zusatz nach vielerlei Manier. Allein so er durch Salz und den Martem (Eisen) aufgetrieben wird, ist er durchsichtig wie ein Krystall anzusehen.«

Wie der Arsenik eine Bezeichnung für ein hypothetisches Element der Metalle abgab, wurde bereits bei den Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle, Theil III, Seite 97, angeführt.

Ueber die Constitution des Arseniks (wir müssen dies Wort vorerst noch in der unbestimmten Bedeutung der früheren Zeit nehmen) hatten sehr lange viele Chemiker dieselbe aber gleich irrige Ansicht, er sei etwas Aehnliches wie Schwefel. Es scheinen zu dieser Meinung Beobachtungen an Schwefelarsenik geführt zu haben, und später die Wahrnehmung, daß der Arsenik wie der Schwefel die Metalle vererzt. So sagt schon Geber, der Arsenik sei dem Schwefel ganz ähnlich (vergl. Theil III, Seite 97); ebenso Avicenna. Später gab man genauer an, der Arsenik bestehe zum größten Theil aus Schwefel. Libavius sagt um 1600 in einer Abhandlung *De natura metallorum*: *Arsenicum est succus mineralis pinguis, inflammabilis, vicinus sulphuri, virulentior tamen ob salem conjunctum; constans pinguetudine sulphurea, hydrargyro paucio et spiritu salis.* M. Lemeroy meint in seinem *Cours de chimie* (1675): *L'arsenic est une matière minerale composée de beaucoup de soufre et de quelques sels caustiques.* Erstlich bestritt Kunkel in seinen »Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der weiße Arsenik Schwefel enthalte oder dem Schwefel ähnlich sei. — Auch spätere Chemiker meinten, ähnlich wie Libavius, in dem weißen Arsenik seien salzartige Stoffe enthalten; namentlich schien ihnen die Auflöslichkeit desselben in Wasser dieses anzuzeigen. So deutete auch Becher darauf hin, es möge Salzsäure darin enthalten sein; in Neumann's medicinischer Chemie (1749) ist die Ansicht ausgesprochen, er enthalte Schwefelsäure; der Berggrath Pörner zu Freiberg äußerte noch 1771 in seinen Anmerkungen zu Baumé's Abhandlung vom Thon, in dem Arsenik befinde sich eine mit Salz- und Vitriolsäure genau verbundene kieselartige Erde.

Früher erscheint indeß auch schon die richtigere Meinung, der Arsenik sei eine metallische Substanz, sowie auch die Metallisation des gemeinen Arseniks schon lange bekannt ist. In Geber's Schrift *de fornacibus*

Frühere Ansichten
über die chemische
Natur des (weißen)
Arseniks.

Bekanntwerden des
metallischen Arseniks.

Bekanntwerden des
metallischen Ar-
seniks.

wird bereits arsenicum metallinum genannt, aber in einer undeutlichen Stelle, aus welcher sich über die Bereitung dieses Präparats, oder ob es wirklich regulinischer Arsenik war, nichts entscheiden läßt. Im 13. Jahrhundert sagt Albertus Magnus von der Metallisation des Arseniks in seiner Schrift de alchymia: Arsenicum fit metallinum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici. Im 15. Jahrhundert betrachtet Basilius Valentinus den Arsenik als eine Abart (einen Bastard) der Metalle (vergl. Theil III, Seite 94 f.), und vergleicht ihn namentlich mit Quecksilber und Antimon; »der Arsenicus ist dem Mercurio und Antimonio gleichwie ein Banckhard in der Freundschaft zugewandt«, sagt er in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«. Im 16. Jahrhundert meldet Paracelsus in seinem Tractat von natürlichen Dingen, »daß der arsenicus von Künstlern in viel Weg verendert wird und verkeret, etwan in ein metallisch Urth,« und ebendasselbst nennt er auch »arsenicum metallinum, der auff metallisch prepariert sei«. Im 17. Jahrhundert schreibt N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) von regulinischen Arsenik durch Erhitzen von weißem Arsenik mit Pottasche und Seife darzustellen. Becher betrachtet in seiner Physica subterranea (1669) den weißen Arsenik als etwas metallisches: Arsenicum ex terra sulphuris, quae inest sali communi, et metallo intermixto constat. Unter der Schwefelerde, welche im Kochsalz steckt, scheint Salzsäure verstanden zu sein, welche Becher in allen flüchtigen metallischen Substanzen annahm, so z. B. unrichtig im Quecksilber (vergl. da) und richtig in den Hornmetallen; so nennt er auch das Quecksilber einen flüssigen Arsenik, und betrachtet das Quecksilber und die Hornmetalle als Arsenikarten. — Den Arsenikfönig sicherer als durch Bereitung in einem Schmelztiegel, nämlich durch Sublimation, darzustellen, lehrte zuerst J. F. Henckel in seiner Pyritologia 1725. Diese Methode beschrieb auch G. Brandt, welcher in den Schriften der Upsaler Akademie für 1733 Beweise dafür gab, daß der regulinische Arsenik als ein wahres Halbmetall betrachtet werden müsse, dessen Kalk der weiße Arsenik sei. Diese Ansicht unterstützte J. Browall in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1744, und Monnet (1774) in einer Abhandlung über den Arsenik, welche einen von der Berliner Akademie ausgesetzten Preis davontrug; der letztere Chemiker widerlegte zugleich die immer noch hin und wieder geäußerte Ansicht, der Arsenik trage als ein Element der Metalle zu ihrer Erzeugung bei. Der weiße Arsenik wurde von nun an

als der Kalk eines eigenthümlichen Metalls anerkannt, und wengleich noch einzelne Ansichten über die Constitution und die künstliche Zusammensetzung des ersteren geäußert wurden, welche an Becher's und seiner Zeitgenossen Meinungen erinnern, so fanden sie doch keine Anhänger mehr. (So behauptete noch N. Sokoloff in den Denkschriften der Petersburger Akademie für 1782, Arsenik sei Schwefel oder Salzsäure mit brennbarer Metallerde vereinigt, was er dahin verdeutlichte, der Arsenik sei der Geist des gemeinen Schwefels, aber durch Salzsäure oder das metallische Mittelsalz derselben in seinen besondern Zustand versetzt.)

Hinsichtlich des Vorkommens des Arseniks wurden die ältesten Wahrnehmungen an den natürlichen Schwefelverbindungen gemacht. Auch an anderen Mineralien machte man schon früher Beobachtungen, welche auf einen Arsenikgehalt hätten schließen lassen können; so sagt Albertus Magnus in seiner Schrift *de rebus metallicis* von den Mineralien, welche er unter der Bezeichnung *Marchasita* zusammenfaßt (Kiese im Allgemeinen), sie enthalten zweierlei Substanzen, Schwefel, und sodann eine andere Substanz, vermöge welcher sie dem Kupfer eine weiße Farbe mittheilen können; diese zweite Substanz hält er aber für etwas Mercurialisches. Bekannter muß zu Basilius Valentinus' Zeit der Arsenikgehalt vieler Erze gewesen sein, da die bei ihm vorkommende Bezeichnung „Hüttenrauch“ für den weißen Arsenik dafür spricht, daß man damals schon die bei dem Rösten arsenhaltiger Erze entweichende Substanz beachtet habe. — Marggraf behauptete 1747, alles Zinn enthalte Arsenik, und zwar in erheblicher Quantität; das reinste im Handel vorkommende Malacca-Zinn bestehe etwa zum achten Theile seines Gewichts aus diesem Gift. (Schon C. J. Geoffroy hatte 1738 bei der Calcination der meisten Arten von Zinn einen Rauch bemerkt, der ihm arsenikalisch zu sein schien.) Marggraf's Methode, das Arsenik zu entdecken, war die, daß er das verdächtige Metall in Königswasser, das mit Salmiak bereitet war, auflöste. Blieb ein Rückstand, so wurde dieser als Arsenik betrachtet, und die Krystalle, welche sich bei dem Abdampfen und Erkalten der Lösung bilden, halten nach ihm gleichfalls Arsenik, denn auf Kupfer erhitzt machen sie einen weißen Fleck und verursachen einen Knoblauchgeruch, und mit Schwefel erhitzt geben sie einen Sublimat, der für Schwefelarsenik gehalten wurde. Marggraf's Behauptung gab Veranlassung, daß in Paris eine Commission, bestehend

Vorkommen des
Arseniks.

aus H. M. Rouelle, Charlard und Bayen, niedergelegt wurde, den Arsengehalt des Zinns zu prüfen. Ihre Resultate wurden 1781 publicirt; auch sie gaben zwar an, Arsenik gefunden zu haben, aber höchstens Einen Gran in der Unze Zinn. Die Besorgnisse, welche Marggraf erregt hatte, wurden hierdurch beseitigt. — Die in letzterer Zeit wieder zur Sprache gekommene Frage über einen Arsengehalt der meteorischen Massen wurde schon 1816 durch Monheim angeregt, welcher in der (angeblich meteorischen) Eisenmasse von Aachen Arsenik fand, was durch Stromeyer bestätigt wurde.

Kennzeichen des
Arseniks.

Die Eigenschaft des Arseniks, Kupfer weiß zu färben, wurde längere Zeit als das wichtigste Kennzeichen des ersteren Stoffes betrachtet. Stephanos Alexandrinos, der im Anfange des 7. Jahrhunderts zu Alexandrien lehrte und *περὶ χρυσοποιίας πράξεις ἕννεα* (neun Abhandlungen über die Goldbereitung) schrieb, ist der erste, welcher jener Eigenschaft des Arseniks deutlich erwähnt. Geber im folgenden Jahrhundert kennt sie gleichfalls; in seiner *Summa perfectionis magisterii* sagt er, es gebe ein zweifaches Mittel, Kupfer weiß zu machen (*medicina Venerem dealbans*), Quecksilber und Arsenik; sublimirter Arsenik mit Kupfer erhitzt färbt dieses weiß, aber die Sache gelinge nur demjenigen gut, der mit den Handgriffen der Sublimation (Arsenik metallisch darzustellen?) wohl erfahren sei. Auch könne man den Arsenik zuerst mit Silber verbinden und dann die Mischung auf Kupfer anwenden; das gebe eine ganz eigenthümliche Färbung (*dealbat enim peculiore*). Diese Eigenthümlichkeit scheint man aber sehr verkannt zu haben, denn man hielt das weiße silberhaltige Kupfer geradezu für Silber; so meint Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in seiner Schrift *de esse et essentia mineralium*, man erhalte Silber, wenn man den weißen Sublimat von verbranntem Schwefelarsenik (*auripigmentum in album sublimatum*) mit Kupfer verbinde und der Mischung noch das halbe Gewicht an reinem Silber zusetze. Doch wußte schon Albertus Magnus, daß diese alchemistische Verwandlung des Kupfers in Silber nur scheinbar ist, und daß in starker Hitze sich der Arsenik vom Kupfer trennt; *arsenicum aeri conjunctum penetrat in ipsum, et convertit in candorem; si tamen diu stet in igne, aes expirabit arsenicum, et tunc redit pristinus color cupri, sicut de facili probatur in alchymicis*, ist sein Urtheil in der Schrift *de rebus metallicis*.

Anderere Reagentien auf Arsenik wurden erst spät gesucht, nachdem man sich lange mit den trügerischsten Indicien begnügt hatte. Es zeigt dies die

eben angeführte Untersuchung Marggraf's über den Arsengehalt des Zinns, und noch in den chemischen Werken um 1780 ist als Kennzeichen einer stattgehabten Arsenikvergiftung allein das angegeben, man finde alsdann in dem Magen und den Gedärmen des Verstorbenen entzündete Stellen, und gewöhnlich auch noch Arsenik in Substanz, der sich dann, auf glühende Kohlen geworfen, an dem entstehenden Knoblauchgeruche leicht erkennen lasse. Unter denjenigen, welche sich zuerst bestrebten, den Arsenik mit größerer Sicherheit nachzuweisen, ist vorzüglich *Hahnemann* zu nennen, welcher in seiner Schrift »über die Arsenikvergiftung«, 1786, empfahl, den Arsenik, wo solcher zu vermuthen sei, in Auflösung zu bringen, und ihn hierin mittelst Kalkwasser, Schwefelwasserstoff und Kupfersalmiak nachzuweisen. — Die längere Zeit hauptsächlich angewandte Methode, den Arsenik aus Theilen des menschlichen Körpers durch Kochen derselben mit verdünntem Kali in Auflösung zu bringen, gab zuerst *B. Rose der Jüngere* 1806 an.

Kennzeichen des Arseniks.

Nachdem man den regulinischen Arsenik als ein eigenthümliches Metall erkannt hatte, betrachteten ausgezeichnete Chemiker unter den letzten Anhängern der phlogistischen Theorie den weißen Arsenik als einen chemisch unzerlegbaren Körper, das Arsenikmetall als die Verbindung desselben mit Phlogiston. Daß sich der weiße Arsenik mit wässerigen Alkalien verbinde, zeigte *Macquer* 1746 und 1748; er nannte die so entstehenden Verbindungen foies d'arsenic, Arseniklebern, was an die früheren Ansichten erinnert, wo man den weißen Arsenik als etwas dem Schwefel Aehnliches betrachtete. Ueber die richtigere Benennung dieser Verbindungen vergl. unten.

Arsenigs. Salz.

Später entdeckte man, der weiße Arsenik sei nicht vom Phlogiston gänzlich befreit, sondern er könne noch mehr dephlogistisirt (oxydirt) werden. — Die Bekanntschaft mit arseniksauren Verbindungen läßt sich weit vor die Zeit zurückverfolgen, wo man die Arseniksäure selbst darstellen lernte. Schon *Paracelsus* erhitzte den weißen Arsenik mit Salpeter, und wandte das entstehende Präparat arzneilich an; er nannte es arsenicum fixum. *Libavius* lehrte in seiner Alchymia, butyrum arsenici dadurch zu bereiten, daß man weißen Arsenik mit seinem doppelten Gewicht Salpeter gemischt nach und nach in ein glühendes Gefäß eintrage; die Masse soll darin stark erhitzt werden, ut instar butyri in lebetes resideat; refrigeratum resacet. Auch *van Helmont* wußte, daß weißer Arsenik mit Salpeter

Arseniksäure und ihre Verbindungen.

Arseniksäure und
ihre Verbindungen.

zu einem feuerfesten Salze vereinigt werden könne. N. L e m e r y beschreibt in seinem Cours de chymie ein Präparat, das er arsenic caustique nannte, und welches aus arseniksaurem und schwefelsaurem Kali mit überschüssigem Alkali bestand; es wurde durch Verpuffen von weißem Arsenik und Schwefel mit Salpeter und längeres Glühen des entstehenden Körpers erhalten. Glauber hatte in seinen novis furnis philosophicis (1648) eine Methode angegeben, Salpetersäure durch Destillation von Salpeter mit weißem Arsenik zu bereiten, aber er untersuchte den Rückstand in der Retorte nicht. M a c q u e r entdeckte 1746, daß in diesem Rückstande ein eigenthümliches krystallisirbares Salz enthalten sei, welches er sel neutre arsenical, arsenikalisches Mittelsalz, nannte; 1748 stellte er auch das arseniksaure Natron dar. In seinem Dictionnaire de chymie theilte er 1778 die Beobachtung mit, bei starker Erhitzung des weißen Arseniks mit (unreiner?) Vitriolsäure habe er einen feuerfesten glasartigen Rückstand erhalten, welcher an der Luft langsam zu einer starken Säure zerfließen sei. Er hatte hier vielleicht Arseniksäure *), allein ohne sie als die Säure zu erkennen, welche in den von ihm entdeckten Salzen enthalten ist, obgleich damals bereits S c h e e l e die Entdeckung dieser Säure gemacht hatte. S c h e e l e beschrieb 1775, wie der weiße Arsenik noch weiter dephlogistisirt werden könne. Er bewirkte dies, indem er in ein Gemenge von weißem Arsenik und Wasser Chlor leitete, und auch durch Behandeln des weißen Arseniks mit Königswasser. Er nannte den entstehenden Körper Arseniksäure und beschrieb seine Salze und sein Verhalten zu anderen Substanzen vollständig.

*) Aus dem Tagebuche, welches Cavendish über seine chemischen Arbeiten führte, und das theilweise in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 veröffentlicht wurde, geht hervor, daß Cavendish bereits um 1764 die Arseniksäure sehr genau kannte. Er stellte sie dar durch Erhitzen des weißen Arseniks mit starker Salpetersäure, und erhielt nach dem Abdampfen einen festen Körper, welcher die Feuchtigkeit an der Luft anzog, wenig Wasser zur Lösung brauchte, sich als eine ziemlich starke Säure erwies, und mit Kali das gewöhnliche (M a c q u e r 'sche) Mittelsalz gab. Er erhielt dem Gewichte nach mehr Arseniksäure, als er arsenikige Säure angewandt hatte, und schloß, dies rühre von der Aufnahme von Wasser her, denn von der Abwesenheit der Salpetersäure in der von ihm dargestellten Arseniksäure überzeugte er sich durch einen besonderen Versuch. Er stellte noch mehrere Beobachtungen an dieser Säure an, welche er als arsenical acid bezeichnete, und von der er glaubte, sie enthalte weniger Phlogiston, als der weiße Arsenik. Von allen diesen Versuchen publicirte er aber nichts.

Außer dem, was schon oben über die früheste Kenntniß des Schwefel-^{Verbindungen des Arseniks mit Schwefel.} arseniks mitgetheilt wurde, berichten noch Dioskorides und andere Schriftsteller der Alten, das Schwefelarsenik mache die Haare ausfallen. Die Mischung von Auripigment und Kalk, welche in dem Orient zu diesem Zweck häufiger in Anwendung zu sein scheint (das Kusma der Türken), lehrte unter dem Abendländern zuerst Hieronymus Rosello (unter dem angenommenen Namen Alexius Pedemontanus) in seinem Werke *de secretis* (1557) bereiten. — Daß das Schwefelarsenik neben Schwefel weißes Arsenik enthalte, glaubte man bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts; wie Becher in seiner *Physica subterranea* 1669 gemeint hatte: *Auripigmentum arsenicum* (gemeines weißes) est, nisi quod accedat terra sulphuris communis, so wurde derselbe Körper noch bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur 1787 als *oxyde d'arsenic sulfuré jaune* bezeichnet. Daß in dem reinen Realgar und Auripigment kein Sauerstoff enthalten ist, zeigte erst Proust 1801.

Das Chlorarsenik entdeckte Glauber. Seine *Furni novi philosophici* (1648) enthalten die Vorschrift: »ex Arsenico et Auripigmento ein: Butyrum oder dickes Oehl zu destilliren. — Gleichermäßig wie von dem Antimonio gelehret, also auch von Arsenico oder Auripigmento kann mit Salz und Vitriol ein dick Oehl destilliret werden.« (Bei Libavius bedeutete, wie eben angegeben wurde, *Butyrum Arsenici* arseniksaures Kali.) Bald darauf findet sich das Chlorarsenik auch in N. Lemeroy's *Cours de chymie* (1675) erwähnt; es wird hier angegeben, bei der Destillation gleicher Theile Arsenik und Aethersublimat erhalte man eine ätzende Flüssigkeit, welche als *huile corrosive d'arsenic* oder *heure d'arsenic* bezeichnet wird. Pott machte in seiner *Dissertatio de auripigmento* (1720) darauf aufmerksam, daß bei Anwendung von weißem Arsenik der Proceß nicht gelinge, was Bergman in seiner Abhandlung vom Arsenik (1777) bestätigte. Die Darstellung aus arseniger Säure, Kochsalz und Vitriolöl ist schon in Leonardi's Anmerkungen zu Macquer's chemischem Wörterbuche (1788) angegeben.

Das Arsenikwasserstoffgas entdeckte Scheele 1775 bei seiner Unter-^{Arsenikwasserstoff.} suchung der Arseniksäure. Ließ er diese auf Zink einwirken, so erhielt er ein Gas, welches beim Verbrennen Arsenik absetzte; er erklärte es für entzündliche Luft (Wasserstoff), welche Arsenik aufgelöst halte. Proust zeigte 1799, daß es auch entsteht, wenn Zink und verdünnte Schwefelsäure sich

mit arseniger Säure in Berührung befinden, oder wenn Schwefelsäure auf arsenikhaltende Metalle einwirkt.

Cadet's arsenikalische Flüssigkeit.

Die Arsenikverbindung, von welcher Bunsen's Untersuchungen über das Kakodyl ausgingen, wurde durch Cadet (geboren zu Paris 1731, gestorben daselbst 1799) 1760 entdeckt. Dieser destillirte eine Mischung von gleichen Theilen weißen Arseniks und essigsauren Kali's; er erhielt eine Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, deren Selbstentzündlichkeit er beobachtete. Diese Substanz wurde lange Zeit als Cadet's rauchende arsenikalische Flüssigkeit oder auch (gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts) als flüssiger Pyrophor bezeichnet.

Benennung der Arsenikverbindungen.

Die Nomenclatur der Arsenikverbindungen war längere Zeit sehr verwirrt. Die ältesten Namen arsenicum *), sandarache, auripigmentum bezeichnen das gelbe, wie das rothe Schwefelarsenik, arsenicum außerdem bald auch noch die arsenige Säure und das metallische Arsenik. Für die erstere hat Basilius Valentinus bereits die Bezeichnung Hüttenrauch, das letztere wurde als arsenicum metallinum unterschieden; Arsenicum ohne weiteres Beiwort wurde von dem 16. Jahrhundert an vorzugsweise für den weißen Arsenik gebraucht, für die Schwefelverbindungen von dieser Zeit an fast ausschließlich auripigmentum, sandarache und realgar. Woher der letztere Name stammt, kann ich nicht angeben; man findet ihn bei Libavius, der u. a. in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) realgaria venenosa neben Aërsublimat da nennt, wo er überhaupt von giftigen Substanzen spricht; und in seiner Abhandlung de scenastica artis wird eine cadmia (Sublimat vom Schmelzen der Erze) quaedam sulphurea et arsenicalis erwähnt, quam realgar et elimiam vel cachymiam vocant barbarie gaudentes Paracelsici. Demnach wäre das Wort aus der Paracelsus'schen Schule hervorgegangen, wo der Gebrauch von neuen Wörtern, die an sich keine Bedeutung haben, häufig war. Mit Realgar (oft heißt es

*) Die spätere alchemistische Ansicht, wonach zur Erzeugung des Goldes zwei entgegengesetzte Principien, ein männliches und ein weibliches, mitwirken sollen (vergl. Theil II, Seite 235), ließ den Arsenik wegen des Doppelsinn seines Namens (ἀρσενικόν, Arsenik, ἀρσενικός, männlich) zu einem für hermetische Arbeiten besonders gesuchten Material werden. Das Wort ἀρσενικός kommt übrigens in beiderlei Bedeutung weit vor der Zeit vor, für welche sich die Existenz einer solchen alchemistischen Ansicht zuerst nachweisen läßt.

auch Realgal) wird auch gleichzeitig rizigal oder risigallum gebraucht. (Die Schreibarten für dieses Wort sind sehr verschieden; Libavius nennt in seiner Alchymia [1595] rosagallum, Rauschgäl, id est arsenicum citrinum vel sandaracha. Fit ex arsenico et auripigmento confusis. Alii risam galli scribunt.) Die meisten dieser Benennungen gingen sowohl auf rothes als auf gelbes Schwefelarsenik; nur Realgar und Auripigment (aus dem französischen orpiment machte man auch Sperment) wurden bestimmter unterschieden. — Der weiße Arsenik hieß vorzugsweise Arsenik bis zu der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787), wo mit diesem Worte bezeichnet wurde, was bisher stets Arsenikflözgen genannt worden war. Der weiße Arsenik hieß jetzt Arsenikoryd; Fourcroy benannte ihn um 1800 zuerst als acide arsenieux. Die Arseniksäure erhielt ihre jetzige Bezeichnung sogleich bei ihrer Entdeckung durch Scheele.

Benennung der
Arsenikverbindun-
gen.

Den Alten bereits war das natürlich vorkommende Schwefelantimon bekannt, welches überhaupt der Ausgangspunkt für die Darstellung und Untersuchung der Antimonverbindungen gewesen ist. Die chemische Bearbeitung dieses Körpers beschränkte sich im Alterthume auf wenige einfache Operationen, Rösten und Aehnliches; arzneilich wurde er nur äußerlich angewandt. Präparate desselben innerlich anzuwenden versuchte zuerst Basilius Valentinus, welcher gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in seinem »Triumphwagen des Antimonii« die chemische Geschichte dieses Metalls vollständig gab, als sie damals für irgend ein anderes vorlag. Seinem Beispiel folgten Paracelsus und alle Iatrochemiker, so daß die innerliche Anwendung der Antimonpräparate einen bedeutenden Streitpunkt in dem Kampfe der Iatrochemiker und der Anhänger der alten Galenischen Schule abgab. Es mußte hierdurch stets wieder die Aufmerksamkeit auf die Bereitung antimonialischer Heilmittel gerichtet werden, und die unter den Anhängern und Nachfolgern des Paracelsus herrschende Unsitte, daß jeder nach eignen Geheimmitteln strebte, trug gleichfalls dazu bei, daß bald von dem Antimon mehr Präparate als wirksame Arzneien angepriesen wurden, als von irgend einer andern Substanz. Außerdem arbeiteten auch die Alchemisten seit Basilius Valentinus eifrig in dem Antimon und entdeckten viele neue Verbindungen desselben, welche arzneilich anzuwenden man gleichfalls

Antimon.

Antimon.

nicht ermangelte. So war schon früh eine Unzahl von antimonhaltigen Arzneien in Gebrauch; nichts fruchteten dagegen die Verbote, welche die Partei der Galenisten von den Gerichten zu erlangen wußte oder selbst ausgehen ließ (wie denn 1566 das Parlament zu Paris allen dortigen Ärzten die Anwendung des Antimons und der daraus zu bereitlebenden Arzneien bei der Strafe des Verlustes ihres Rechts, Heilkunde auszuüben, untersagte, und 1603 die medicinische Facultät zu Paris dasselbe that, welches Verbot erst 1666 wieder zurückgenommen wurde), und bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts dauerte eine wahre Manie fort, Spießglanzmittel zu erfinden und zu empfehlen. Von diesen mögen hier nur diejenigen erwähnt werden, welche chemisch wichtige Verbindungen des Antimons sind, oder deren Bereitung mit der Erkenntniß solcher Verbindungen in Zusammenhang stand.

Schwefelantimon.

Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war dem Dioskorides und dem Plinius unter den Namen *στίμμυ* und *stibium* bekannt; bei beiden wird wenig mehr darüber angegeben, als wie es in der Heilkunst äußerlich angewandt wurde. Von der in dem Orient herrschenden Sitte der Frauen, die Augenbraunen mit Schwefelantimon zu färben oder den Bogen der Augenbraunen zu vergrößern, hieß dasselbe nach Dioskorides auch *πλατύοφθαλμον* (die Augen erweiternd), *γυναικειόν* (Weibern zukommend) u. a. Auf diese Anwendung des Schwefelantimons ist schon in dem alten Testamente hingewiesen; bei Ezechiel 3. B., wo die septuaginta übersetzt haben: *ἐστίβιζον τοὺς ὀφθαλμούς σου* (schminkest du deine Augen mit Spießglanz), und in dem 2. Buch der Könige, wo dieselbe Uebersetzung hat: *ἐστίμμυδατο τοὺς ὀφθαλμούς αὐτῆς* (sie schminkte ihre Augen mit Spießglanz); es rückt hiernach die erste Bekanntschaft mit dem Schwefelantimon in noch frühere Zeit zurück, vor die des Dioskorides. — Den arabischen Chemikern des 8. bis 11. Jahrhunderts ist gleichfalls diese Substanz bekannt; in den lateinischen Uebersetzungen Geber's wird sie als *antimonium*, bei anderen Arabern soll sie als Alkohol bezeichnet sein (die erwähnte Stelle aus Ezechiel heißt in der spanischen Uebersetzung: *alcoholaste tus ojos*). Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert kennt den Schwefelgehalt derselben (vergl. unten bei Antimonorpb), und bald wird anerkannt, sie bestehe aus Schwefel und einem eigenhümlichen Metall. Libavius meint um 1600 in seiner Abhandlung *de natura metallorum*

noch ziemlich unbestimmt und alchemistischen Ansichten folgend: Antimonium est corpus durum terrestre, fragile, constans ex sulphure et arsenico turbido, et hydrargyro magis terreo. Triplex est; nigrum quod adhibent ad repurgandum aurum, et in quo plus est rubeae tincturae (Schwefel); album vel plumbeum quod est regulus ex illo eductus; et luteum vel subcroceum, quo utuntur magis ad medicinam. Wichtigere Ansichten über den Schwefelgehalt des Antimons hatte Glauber (vergl. Weil II, Seite 302); N. L. Emery sagt in seinem Cours de chymie (1675): L'antimoine est un mineral composé d'un soufre semblable au commun, et d'une substance fort approchante du métal. Ausführlich zeigte Kunkel in seinem Laboratorium chymicum, der Schwefel des rohen Antimons sei ein ganz gemeiner Schwefel, und er lehrte ihn durch Behandlung des Minerals mit Schwefelsäure abscheiden; und auch Boerhave zählt in seinen Elementis chemiae (1732) das rohe Antimon unter die semi-metalla sulphurea (Schwefelmetalle).

Die aus Libavius angeführte Stelle zeigt, daß man damals in dem rohen Antimon auch einen mercurialischen Bestandtheil annahm; dieser Ansicht huldigten sogar noch hundert Jahre später Becher, Kunkel und Boyle (vergl. über den mercurialischen Bestandtheil der Metalle im dritten Theile S. 100 f.). Schwieriger ist es, anzugeben, wann die ältere alchemistische Annahme von arsenikalischen Bestandtheilen des rohen Antimons in die richtige Wahrnehmung überging, daß dies Mineral meist arsenikhaltig ist. Von einem Arsengehalt redet in der oben mitgetheilten Stelle schon Libavius, und Angelus Sala sagt in seiner Anatomia antimonii (1617), bei dem Gebrauch von Arzneimitteln, die aus Spießglanz bereitet seien, müsse man hauptsächlich wegen des Arsenikgehaltes des letzteren sehr vorsichtig sein.

Wo bis zur Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) Stibium oder Antimonium ohne weiteren Beisatz gebraucht wird, ist stets die Schwefelverbindung zu verstehen. Die Benennung Spießglas (neuer ist Spießglanz) findet sich im 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus, und geht auf die stengliche Form der am häufigsten natürlich vorkommenden Antimonverbindungen. Von jener Zeit an kommt auch die Bezeichnung Antimonium vor. Man findet mitunter angegeben, dieser Name sei davon abgeleitet, daß Basilius seine Spießglanzpräparate zuerst an seinen Klosterbrüdern probirt habe, für welche die Wirkung so ungünstig gewesen sei, daß

Schwefelantimon. er den Spießglanz selbst antimoine (man sieht, daß die Erklärung von einem Franzosen versucht wurde) genannt habe. Basilius selbst sagt aber in seinem Triumphwagen des Antimonii: »Damit ich, wie nicht unbillig, auch von dem Namen der Materia etwas sage, so soll man das oder dieses wissen, daß diese Materia von den Arabern ist in ihrer Sprache lange Zeit und von Alters her genannt worden Usinat; die Chaldäer habens Stibium intitulirt. In der lateinischen Sprache hat man es bis auf den jezigen schwebenden Tag Antimonium geheissen. Die sich aber der unsern deutschen Muttersprach allein einfältig beflissen, haben dieselbe Materia für ein Spießglas ausgerufen zu nennen, aus denen Ursachen, weil solche Materia spießig und ein Glas daraus zu machen ist.« Wenn man auch dem Basilius hier nicht Alles glauben darf, so erscheint doch das als gewiß, daß er den Namen antimonium nicht aus jener Ursache zuerst gegeben hat. Außer den oben dafür angegebenen anderen Namen finden sich bei den Alchemisten noch eine Menge bildlicher Bezeichnungen. Von der Anwendung dieses Körpers zur Reinigung des Goldes (vergl. Theil II, Seite 41 f.) hieß er namentlich auch judex ultimus, balneum regis, lupus metallorum oder lupus rapax (vergl. Thl. II, Seite 222) u. a.

Mineralkermes.

Das amorphe Schwefelantimon erhielt bereits Basilius Valentinus auf eine später unbeachtet gebliebene Weise; er sagt nämlich in seinem Triumphwagen des Antimonii, man könne den rohen Spießglanz zu einem rothen Körper sublimiren, wenn man ihn mit armenischem Salze mische (es bilden sich dann Chlorantimon und Schwefelammonium, die nur in Dampfgestalt zusammen existiren können, und beim Erkalten wieder rothes Schwefelantimon und Salmiak geben). Bekannter wurde das rothe Schwefelantimon, als es unter dem Namen Mineralkermes in den Arzneischatz aufgenommen war. Schon Glauber spricht in mehreren seiner Werke undeutlich von der Auflösung und dem Wiederabscheiden des rohen Spießglanzes in Kali, und ebenso N. Lemery, aber ihre Proceße wurden unter der Menge von anderen Bearbeitungen des Antimons übersehen. 1714 wurde die Aufmerksamkeit auf das rothe Schwefelantimon gerichtet, als ein Carthäusermönch zu Paris, der von den Aerzten bereits aufgegeben war, durch einen seiner Klosterbrüder, Simon, mittelst einer Arznei gerettet wurde, deren Bereitung der letztere von einem Chemiker de la Ligerie, dieser von einem französischen Officier Chastenay, und dieser selbst von einem deut-

sehen Apotheker, der Glauber's Schüler gewesen war, erfahren hatte. Mineralfermes.
 Durch diese Cur wurde die gebrauchte Arznei berühmt, welche nun als Geheimmittel von den Carthäusern zu Paris verkauft wurde, und deshalb zuerst den Namen poudre des chartreux, Carthäuserpulver, erhielt; die Bezeichnung Alkermes minerale legte ihr der Bruder Simon bei, welcher ihre Heilkräfte 1719 dem Publikum eifrigst anpries. 1720 erkaufte das französische Gouvernement die Bereitung dieses Mittels von de la Ligerie für eine ansehnliche Summe, und ließ sie durch diesen zum allgemeinen Besten bekannt machen. Das Verfahren des letztern bestand darin, rohen Spießglanz mit kohlensaurem Kali zu kochen und aus der Auflösung den Kermes sich ab scheiden zu lassen. — Daß sich nach dem Kochen von rohem Spießglanz mit Natrikali bei dem Erkalten der Lösung ein rothes Pulver abscheidet, beschrieb G. F. Stabel in seiner Chymia dogmatico-experimentalis 1728. Er nannte das Präparat figirten Spießglaschwefel; E. P. Meuder zeigte 1738 in seiner Analysis antimonii, daß es wahrer Kermes sei. — Die Bereitungsmethode, wonach roher Spießglanz mit kohlensaurem Alkali zusammengesmolzen und dann ausgekocht wird, gab El. J. Geoffroy 1735 an.

Geoffroy glaubte, der Kermes sei aus regulinischem Antimon, Schwefel und Alkali zusammengesetzt, und noch Macquer meinte (1778), das Alkali sei ein wesentlicher Bestandtheil desselben, was indessen schon Baumé (1773) leugnete. Diejenigen, welche das Alkali als nicht zur Zusammensetzung des Kermes gehörig ansahen, wollten den Unterschied desselben von dem rohen Spießglanz darin finden, daß in dem ersteren das Antimon verkalft, in dem letzteren regulinisch mit Schwefel verbunden sei. So wurde auch in dem ersten Versuche der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) der Kermes als oxyde d'antimoine sulfuré rouge bezeichnet. Bergman hatte 1782 bereits geäußert, die Basis des hepatischen Gases (Schwefelwasserstoffs) möge einen Bestandtheil des Kermes ausmachen, aber erst Berthollet stellte 1796 in seiner Abhandlung über dieses Gas bestimmter die Ansicht auf, es bilde mit Antimonoryd den Kermes, den Goldschwefel und den Spießglanzsafran, die unter sich danach verschieden seien, je nachdem das in ihnen enthaltene Antimon mehr oder weniger oxydirt sei, und Fourcroy behauptete 1797, der Kermes sei hydrothionsaures Antimonoryd, der Goldschwefel dasselbe mit geschwefeltem Antimonoryd verbunden. Zwischen diesen Ansichten blieben die Chemiker jetzt längere Zeit getheilt; Berzelius er-

klärte 1821 den Kermes für wasserhaltiges Schwefelantimon, und H. Rose (1825) und Fuchs (1833) bestätigten, daß er von dem rohen Spießglanz nur im Aggregationszustande abweicht.

Goldschwefel u. a.

Vasilius Valentinus erwähnt, daß aus einer lange mit rohem Spießglanz gekochten scharfen Lauge Essig eine rothe Substanz fälle. Quercetanus nennt in seiner Pharmacopoea (1603) ein aus spießglanzhaltiger Schwefelleberlösung durch Säure niedergeschlagenes Präparat zuerst sulphur auratum (Goldschwefel). Glauber schrieb in seiner Pharmacopoea spagyrica (1654) vor, die bei der Bereitung des Spießglanzkönigs sich bildenden Schlacken aufzulösen und mit Essig zu fällen; den Präcipitat pries er unter der Bezeichnung Panacea antimonialis oder Sulphur purgans universale als Heilmittel an. In dem Gebrauche des Namens Sulphur auratum sowie in der Benennung des jetzt so bezeichneten Präparats herrscht überhaupt bei den älteren Schriftstellern eine Unordnung, welche specieller darzulegen hier zu weit führen würde. Ähnlich ist es, was den Spießglanzsafran, die Spießglanzleber und viele andere Präparate angeht, deren Geschichte über die Erkenntniß der wichtigeren Antimonverbindungen nichts Erhebliches lehrt.

Antimonmetall.

Die Gewinnung eines eigenthümlichen Metalls aus dem Spießglanz wird mit Sicherheit erst in dem 15. Jahrhundert beschrieben. Des Dioskorides Vorschrift, daß man das rohe Antimon, um es zu rösten, unter Daraufblasen erhitzen solle, bis es brenne, *ἐὰν γὰρ ἐπιπλέον καί, μολυβδοῦται* (denn stärker gebrannt schmilzt es wie Blei) — diese Vorschrift zeigt sicher nur, daß man das rohe Antimon als einen leicht schmelzbaren Körper kannte, nicht aber, daß man aus ihm ein dem Blei zu vergleichendes Metall auszuziehen wußte (mit Unkenntniß der Thatsachen übersetzt Plinius: ante omnia urendi modus necessarius est, ne plumbum fiat). — Vasilius Valentinus lehrte im 15. Jahrhundert zuerst bestimmt die Gewinnung des metallischen Antimons. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »der Antimonium ist ein Herr in der Medicin; aus ihm wird mit Weinstein und Salz ein König gemacht; so man dem Spießglanz im Schmelzen etwas vom Stahl-Eisen zugiebt, giebt's durch einen Handgriff einen wunderbarlichen Stern, so die Weisen vor mir den philosophischen Signatstern geheissen haben.« In dem Triumphwagen des Antimonii schreibt er vor: »Man nimmt gut Ungerisch Spieß-

glaß, und auch so viel rohen Weinstein und halb so viel Salpeter; diese Stück zusammen klein gerieben und in einem Windofen wohl fließen lassen, und nach diesem ausgegossen in ein Gießbuckel und erkalten lassen, so findet man einen regulum; durch Umschmelzen mit denselben Zusätzen soll er gereinigt werden. Stets spricht aber Basiliius von diesem Metall als einer schon länger bekannten Sache, und dafür zeugen auch die Anwendungen, die man nach ihm damals bereits davon machte; in der letztgenannten Schrift sagt er, das Spießglaß werde noch zu anderen Sachen gebraucht, als zu den Schriften, die man in den Druckereien gebrauche; unter gewissen Constellationen der Planeten mache man damit Legirungen, aus welchen man Siegel und Charaktere (Amulette) gieße, die besondere Wirkung haben sollen; man gieße auch Spiegel, Schellen und Glocken daraus.

Basiliius hielt das regulinische Antimon für eine Abart des Bleies, wie denn überhaupt früher jedes Halbmethall als eine Abart eines wirklichen Metalls betrachtet wurde (vergl. Theil III, Seite 95); in diesem Sinne nennt er das Spießglaßmetall auch das Blei des Antimonii. Ausdrücklich machte er darauf aufmerksam, der mit einem Stern versehene Regulus sei mit einem, welcher solchen Stern nicht habe, doch vollkommen einerlei. — Seine Methoden, dies Metall darzustellen, wurden von allen folgenden Chemikern angewandt. Die meisten erkannten dasselbe als einen eigenthümlichen Stoff an, nur im 16. Jahrhundert kommen noch manchmal Verwechslungen mit dem Wismuth vor, wie denn Libavius u. a. in seiner Alchymia (1595) davon meint: *Stibium adjectis ferri lamellis funditur in regulum plumbeum, quem aliqui vocant marcasitam, et videtur parum differre a plumbo cinereo duro, quod hismuthum nominant.*

Bekannt ist, daß man früher das metallische Antimon arzneilich anwandte; man machte Becher davon, in welchen man über Nacht Weinsäure ließ, den man dann trank. Der Gebrauch dieser Brechkelche kam jedoch schon zu Boyle's Zeit in Abnahme. Etwas länger erhielten sich die metallischen Antimonpillen, die man »ewige« nannte, und über deren räuberischen Gebrauch noch N. Lemeroy in seinem Cours de chymie (1675) sagt: *Lorsqu'on avale la pilule perpetuelle, elle est entraînée par sa pesanteur, et elle purge par bas; on la lave, et on la redonne comme devant, et ainsi perpetuellement.* Die gebrauchte Bezeichnung gründete sich hauptsächlich auf den Glauben, solche Pillen wirkten nur durch den Contact, und verlören nichts an Gewicht; dasselbe glaubte man von dem metallischen

Antimonmetall.

Antimon oder dem Antimonglas, mit welchem man Wein in Berührung ließ und zur Arznei machte. Johann Franz Viganì, ein Arzt aus Verona, der aber hauptsächlich in England lebte, in seiner *Medulla Chymiae* (1658) und N. L'Emery a. a. D. bestritten zuerst diesen Irrthum.

Vasilius Valentinus hatte bereits, wie aus der oben mitgetheilten Stelle ersichtlich, darauf hingewiesen, das sternförmige Gefüge auf der Oberfläche des regulinischen Antimons zeige sich vorzüglich an dem mit Zusatz von Eisen bereiteten, und viele Chemiker wiederholten dies auch, wie denn namentlich Becher in dem II. Supplement (1675) zu seiner *Physica subterranea* sagt: *Sciendum est, tres regulos (antimonii) dari; quorum unus per carbones, alter per salia, tertius cum Marte (Eisen) fit. Qui ultimus solus est stellatus, nam utcumque antimonium tractetur, nunquam ejus regulus vera stella signabitur, nisi Mars accedat.* Viele andere Alchemisten glaubten, die glückliche Bereitung des reguli antimonii stellati hänge nicht allein von einem Eisengehalt, sondern auch von der günstigen Constellation der Gestirne ab. Diese Ansicht herrschte noch zu Boyle's Zeit, wie dessen *tentamina quaedam de infido experimentorum successu* (1661) ersehen lassen, in welchen übrigens bereits angegeben ist, auch ohne Zusatz von Eisen lasse sich ein Spießglangkönig mit einem Stern darstellen. Noch N. L'Emery eifert in seinem *Cours de chymie* (1675) gegen jenen Aberglauben: *L'étoile qui paroist sur le regule d'antimoine martial, a donné matière de raisonner à beaucoup de chymistes; et comme la pluspart de ces Messieurs sont fort entestez des influences planetaires et d'une prétendue correspondance entre chacune de ces planettes et le métal qui porte son nom, ils n'ont pas manqué de dire que cette étoile procedait de l'impression que les petits corps qui sortaient de la planette de Mars, avoient fait sur l'antimoine à cause d'un reste de fer qui y estoit mêlé; et pour cette raison, ils ont recommandé de faire ce regule le mardy entre sept et huit heures du matin, ou entre deux et trois heures après midi, pourveu que le temps soit clair et serein; croyant que ce jour qui tient son nom de la planette, soit celuy auquel elle verse le plus d'influences.*

Antimonorpide.

Es ist möglich, aber wenig wahrscheinlich, daß schon die Alten den Unterschied zwischen dem Grauspießglangzerz (*spec. Gew. 4,6*) und dem Weißspießglangzerz (*spec. Gew. 5,6*) beachtet haben. Das erstere könnte das männliche,

das zweite das weibliche Spießglang des Plinius sein; dieser sagt: Duo ejus (des Antimons) genera, mas et femina. Horridior est mas, scabriorque et minus ponderosus, minusque radians et arenosior; femina contra nitet, friabilis, fissurisque, non globis, debiscens. — Im 15. Jahrhundert unterscheidet Basilius Valentinus in dem Triumphwagen des Antimonii: „Es soll der gutherzige, wohlmeinende Kunstfuchende weiter berichtet sein von dem antimonio, daß ein großer Unterschied ist zwischen dem Spießglas; einer ist schön rein und einer güldischen proprietät und Eigenschaft, derselbe, welcher einer güldischen Art ist, hat viel mercurium (Princip der Metallicität), ein anderer hat viel Schwefel, derselbige ist der güldischen complexion nicht so nahe verwandt, als der vorige, mit schönen langweißglänzenden Spitzen erzeugend und durchzogen“.

Derselbe sagt in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«: »Man kann aus dem gemeinen regulo des Spießglases gar schöne herrliche Blumen oder flores bereiten, roth, gelb und weiß, danach das Feuer in seinem Regiment gehalten wird«. Die Schriftsteller des 16. bis 18. Jahrhunderts nehmen übrigens die Bezeichnung flores antimonii sehr unbestimmt; namentlich legte man sie noch der unreinen antimonigen Säure bei, welche bei der Verbrennung des verdampfenden Schwefelantimons sich absetzt. Die bei der Verbrennung von regulinischem (mit Eisen bereitetem) Antimon entstehenden Blumen nannte man, bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts, auch nix ferri (Eisenschnee), weil man glaubte, der Gehalt an Eisen bedinge die Bildung derselben wesentlich.

Das vitrum antimonii oder Spießglangglas (Antimonoryb mit wenig Schwefelantimon) lehrte bereits Basilius Valentinus darstellen. Seine Methode war die, (nicht vollständig) geröstetes Schwefelantimon stark zu erhitzen. Libavius, N. Lemery u. A. machten bereits darauf aufmerksam, wie viel bei dieser Bereitung auf richtiges Rösten ankommt; bei letzterem findet man bereits angegeben, daß zu stark geröstetes Schwefelantimon durch Zusatz von Schwefel oder rohem Spießglang zu Glas geschmolzen werden könne.

Unreine (Schwefelantimon enthaltende) antimonige Säure scheint schon Antimonige Säure. Dioskorides' und Plinius' Zeit dargestellt worden zu sein, welche beide von dem Rösten des Spießglanzes sprechen. Geber schreibt in seiner Abhandlung de investigatione magisterii gleichfalls vor, den Spießglang zu rösten, aber ausführlicher lehrte erst Basilius Valentinus in seinem

Hauptwerk über das Antimon diese Operation, mit speciellen Angaben, wie man anfangs sehr mäßiges Feuer geben und fleißig umrühren müsse.

Antimonfäure.

Das zweifach antimonfäure Kali bereitete zuerst Basilius Valentinus; er schreibt vor, rohes Antimon mehrmals mit Salpeter verpuffen zu lassen und mit Wasser und Weingeist auszuwaschen. Das Präparat wurde als *antimonium diaphoreticum ablutum* oder *calx antimonii elota* schon von allen Anhängern des iatrochemischen Systems häufig angewandt. (Das nicht ausgewaschene Präparat, *antimonium diaphoreticum non ablutum*, wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts besonders berühmt, wo es ein Arzt zu Saint-Eyr, Rotrou, als auflösendes Mittel empfahl, nach welchem es auch *fondant de Rotrou* hieß.) Die ursprüngliche Darstellungsmethode wurde schon früh abgeändert; so ist, was in Libavius *Alchymia* (1595) *antimonium diaphoreticum* heißt, Antimonfäurehydrat, da nach der hier gegebenen Vorschrift der Rückstand von der Verpuffung des Spießglanzes mit Salpeter durch Vitriolgeist und Essigsäure behandelt werden soll. Das Antimonfäurehydrat auf diese Art aus antimonfäurem Kali durch Säuren darzustellen, lehrte auch der Amsterdamer Arzt Theodor Kerkring, welcher 1665 einen Commentar zu des Basilius Triumphwagen des Antimonii publicirte, und nach welchem jenes Heilmittel auch *materia perlata Kerkringii* hieß. *Antimonium diaphoreticum* nannte Eroll in seiner *Basilica chymica* (1608) auch das Präparat, welches sonst als mineralischer Bezoar bezeichnet und durch wiederholtes Abdampfen von Salpetersäure über Antimonbutter erhalten wurde; Glauber zog in seiner *Pharmacopoea spagyrica* (1656) vor, die letztere Benennung (*bezoardicum minerale*) dem Heilmittel zu geben, welches er durch Kali aus einer Mischung der Antimonbutter mit Salpetersäure niederschlug.

Ueber die Anzahl der Drydationsstufen des Antimons herrschte lange große Unsicherheit. Thénard unterschied 1800 sechs verschiedene Dryd desselben, Proust 1804 nur zwei (das Antimonoxyd und eine sauerstoffreichere Verbindung). Berzelius bestimmte 1812 die Antimonoxyde, wie sie noch jetzt angenommen sind, und gab den höheren Drydationsstufen die Namen *antimonige* und *Antimonfäure*.

Chlorantimon.

Das Dreifach-Chlorantimon lehrte Basilius Valentinus auf verschiedene Art bereiten; in dem Triumphwagen des Antimonii giebt er die Vorschrift: „Nimm getödetes Quecksilber, so schön glänzend und rein

sublimirt worden, und gutes Spießglas auch so viel; die reib unter einander und distillire sie; — solch Dehl ist erstlich weiß, und gesteht wie Eis oder genommene Butter; er erwähnt auch der Destillation des Spießglanzes mit Salz und Löpferthon, oder mit Salzsäure. — Diesem Präparat blieb die Benennung *bulyrum antimonii*; die Theorie bei seiner Bereitung mittelst Sublimat gab Glauber 1648 in seinen *novis furnis philosophicis* (vergl. Theil II, Seite 302), welcher auch zuerst die bis dahin gehegte Ansicht widerlegte, das so dargestellte Chlorantimon sei quecksilberhaltig; er brachte auch die anderen schon von Basilius angedeuteten Methoden in Anwendung, die Antimonbutter darzustellen mittelst Spießglanz, Kochsalz und Vitriol, oder aus Spießglanzblumen und Salzsäure.

Nach der eben erwähnten irrigen Ansicht war namentlich die Substanz benannt worden, welche Wasser aus Antimonbutter niederschlägt. — Schon Basilius Valentinus sagt in dem Triumphwagen des Antimonii, aus dem Destillat von Spießglanz mit starker Salzsäure präcipitire gemeines Wasser ein weißes Pulver. Paracelsus bezeichnete dieses als ein Quecksilberpräparat; seine *Archidoxa* enthalten die Vorschrift, Sublimat mit Antimon zu destilliren und das Product mit Wasser zu coaguliren, so habe man den *mercurium vitae*. Gegen das Ende des 16. Jahrhunderts wurde diese Arznei hauptsächlich durch Victor Algarotus, einen Arzt zu Verona, in Gebrauch gebracht, nach welchem es auch später als *pulvis Algaroti* gewöhnlich bezeichnet wurde, obgleich es von ihm selbst *pulvis angelicus* genannt worden war. Uebrigens hatte, namentlich im 17. Jahrhundert, fast jeder bedeutendere Iatrochemiker einen eigenen Namen für dieses Präparat.

Das Fünffach-Chlorantimon entdeckte H. Rose 1835.

Das Gediengtellur aus Siebenbürgen war von den früheren Mineralogen als *aurum paradoxum* oder *metallum problematicum* bezeichnet worden, ohne daß man über seine chemische Natur genauere Untersuchungen angestellt hätte. Dies versuchte zuerst 1782 der österreichische Bergbeamte Müller von Reichenstein; er fand darin ein Metall, welches von Wis-
muth und Antimon, denen es allein verglichen werden konnte, doch verschieden war, und welches er für ein eigenthümliches hielt. Zur Entscheidung

Tellur.

dieser Frage schickte er von dem neuen Metall an Bergman, der aber nur feststellte, daß es bestimmt kein Antimon sei. Später trug Müller selbst dazu bei, daß Klaproth die Untersuchung der Tellurerze vornehmen konnte; dieser bestätigte 1798, daß in ihnen ein neues Metall enthalten sei, und gab ihm den Namen Tellur (tellus, Erde); und als 1802 ein Ungenannter vermuthete, das Tellur möge doch mit Antimon identisch sein, zeigte Klaproth nochmals ihre Verschiedenheit. Er studirte nur das eine Dryd des Tellurs, welches jetzt als tellurige Säure bezeichnet wird; die Tellursäure entdeckte 1832 Berzelius, der überhaupt das Tellur am vollständigsten untersucht hat. — Den Tellurwasserstoff entdeckte H. Davy 1810.

Wismuth.
Erkenntniß desselben
als eines besondern
Metalls.

Es ist behauptet worden, daß das Wismuth bereits im 13. Jahrhundert bekannt gewesen sei; man scheint hierzu dadurch geführt worden zu sein, daß das Wismuth, wo seiner Erwähnung geschieht (wie noch bis auf die neuere Zeit), als Marcasit bezeichnet wird, und daß dieses Wort sich bei Arnold von Villanova, Roger Baco und anderen gleichzeitigen Schriftstellern findet. Es ist jedoch zu bemerken, daß das Wort Marcasita zu jener Zeit und noch viel später *) eine äußerst unbestimmte Bedeutung hatte, daß es schon bei Albertus Magnus im 13. Jahrhundert für jedes erzführende glänzende Mineral (Kiese, Glanze und Blenden) überhaupt, namentlich den Eisenkies und diesem ähnliche Fossilien gebraucht wurde (noch zu Wallerius' Zeit herrschte eine solche Confusion in der Anwendung dieses Wortes, daß er vorschlug, wenigstens nur die regelmäßig krystallisirten Kiese so zu benennen). Des Wismuths als eines metallischen Körpers gedenkt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er sagt in seinem letzten Testament: »Das antimonium gehöret zwischen Zinn und Blei, wie das Wismuth oder magnesia unter und zwischen das Zinn und Eisen«; an einer andern Stelle derselben Schrift meint er: »es giebt einen reinen Wismuth, der ist grob und hat ein coagulirt Wasser plumbi

*) Auf die Unbestimmtheit der Bedeutung dieses Wortes machte schon Libavius in seiner Alchymia 1595 aufmerksam: *Vocabulo marcasitarum varii lapides minerales designantur, et nonnunquam etiam venae metalli feraces, ut cadmia, cobaltum, bismuthum crudum, talcum, galena, pyrites, magnetis, magnes, zincum album et rubeum de natura cupri, item gellum etc*

bei sich“; er sagt weiter, das Wismuth wirke auf die Wünschelruthe wie das Zinn, und in seinen Schlußreden erklärt er: »Wismuth oder Marcassit ist des Jovis Bastard« (das dem Zinn entsprechende Halbmetall). In dem folgenden Jahrhundert nennt Paracelsus den »Wismat« unter den Halbmetallen. Agricola bezeichnet das Wismuth als bisemutum oder auch als plumbum cinereum; er erklärt es bereits für ein wahres Metall, und berichtet, daß man es dem zu verarbeitenden Zinn zusetze. Libavius um 1600 verwechselt es mit dem Spießglanzmetall, wie wir schon oben Seite 105 sahen; in der Abhandlung de natura metallorum sagt er: Bismuthum est corpus minerale, livedinis albicantis, durum, fragile, constans mercurio albo, terreo, sulphureque tali et arsenico, omnibus volaticis et impuris, medium inter plumbi genera et antimonium. — — Nihil differt bismuthi regulus a regulo stibii. N. Lemery dagegen verwechselt es 1675 in seinem Cours de chymie mit dem Zink: Le bismuth est une marcassite sulphureuse, qu'on trouve dans les mines d'estain; plusieurs croyent que c'est un estain imparfait qui participe beaucoup de l'arsenic; ses pores sont disposez autrement que ceux de l'estain, et on le reconnoist parceque le menstrue qui dissout le bismuth ne peut pas dissoudre entierement l'estain. Il y a une autre espèce de marcassite, appellée Zinck, qui ressemble fort au bismuth, sur laquelle on peut faire les mêmes préparations, que nous allons décrire (er beschreibt aber auch die Darstellung des Schminkeweißes). La marcassite n'est autre chose que l'excrement d'un metal ou une terre remplie de parties metalliques. In seinem Dictionnaire universel des drogues simples (1698) meinte Lemery, das Wismuth werde in England aus unreinem (arsenhaltigem) Zinn durch Schmelzen mit Weinstein und Salpeter künstlich bereitet, und diese irrige Ansicht erhielt sich bei Einigen so lange, daß noch 1754 J. H. G. v. Just behauptete, aus Arsenik, Zinn, Weinstein und Salpeter könne man überall Wismuth machen. Die Eigenthümlichkeiten des Wismuths lehrte Pott 1739 genauer kennen. Zunächst nach diesem untersuchte es 1753 der Sohn G. L. Geoffroy's, und wollte beweisen, daß das Blei und das Wismuth ganz ähnliche Körper seien; er stützte sich darauf, daß beide Metalle bei der Verhalkung an Gewicht zunehmen, daß man aus beiden Mennige brennen, mit beiden Silber cupelliren könne u. s. w. Bergman hauptsächlich lernte die Reactionen des Wismuths als die eines eigenthümlichen Metalls kennen.

Wismuth.
Erkenntniß desselben
als eines besondern
Metalls.

Wismuthoxyd.

Das gelbe Wismuthoxyd, welches sich bei dem Erhitzen des Wismuths bildet, scheint schon zu Agricola's Zeit als Farbe benutzt worden zu sein; *torrere idem (das gebiegene Wismuth) solent, atque ex ejus poliore parte metallum, e viliori pigmenti quoddam genus non contemnendum conficiunt*, sagt dieser im Bermannus. — Die Bildung der Wismuthsäure

Wismuthsäure.

durch Glühen von Wismuthoxyd mit Kali beobachteten zuerst Bucholz und Brandes 1818; sie fanden, daß hier eine höhere Drydationsstufe des Wismuths entsteht, welche später durch Stromeyer (1832) u. A. genauer untersucht wurde.

Chlorwismuth.

Das Chlorwismuth bereitete Boyle (*Experiments and considerations touching colours*, 1663) durch Erhitzen von Quecksilbersublimat mit Wismuth. — Daß die Lösung des Wismuths in Salpetersäure durch Wasser präcipitirt wird, kannte bereits Libavius um 1600, und unterschied richtig

Salpeterf. Wismuthoxyd.

nach diesem Verhalten das Zink von dem Wismuth. In seiner Abhandlung *de natura metallorum* sagt er: *Affusa aqua dulci cum vel sine sale non coagulat* (die Lösung des Zinks in Scheidewasser), *cum tamen solutio bismuthi statim in lac crassum abeat*. Man hat behauptet, die Zubereitung des Schminkeweißes sei noch im Anfang des 18. Jahrhunderts ein Geheimniß gewesen, dessen Besitz N. L. L. emery viel Geld eingetragen habe. Das erstere ist bestimmt unrichtig; wenigstens beschreibt N. L. L. emery schon in den ersten Auflagen seines *Cours de chymie* (namentlich in der von 1681) die Zubereitung dieses Präparates ganz offen; er lehrt das *magistere de bismuth* durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und durch Fällen mit kochsalzhaltigem Wasser bereiten; reines Wasser präcipitire es auch, aber langsamer; man erhalte mehr Niederschlag, als das angewandte Metall gewogen habe, und er setzt hinzu: *que cela vient de quelque partie de l'esprit de nitre qui y est restée nonobstant la précipitation et la lotion*. Er empfiehlt das Präparat als Schminke, weil es die Haut zart mache, und sagt, man nenne es auch *blanc d'Espagne*. (Spanisches Weiß hießen im Laufe der Zeit die verschiedensten weißen Farben; Agricola sagt, *cerussa ex plombo candido [Zinn] facta sei* »Spanisch Weiß oder Zinnäsch«; gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts fing man in Frankreich an, die geschlämmte Kreide spanisch Weiß zu nennen.) Auch Boyle giebt in seinen *Reflections upon the hypothesis of alkali and acidum* (1675) an, die Auflösung des Wismuths in Scheidewasser werde durch gemeines Wasser fast gänzlich gefällt. Dessen ungeachtet glaubten noch viele Chemiker, durch die Annahme einer Aehnlichkeit

zwischen Blei und Wismuth verleiht, man müsse Salzwasser zur Darstellung des Schminkeweißes nehmen, und dieser Körper sei dem aus salpetersaurem Blei mit Salzwasser entstehenden Niederschlag analog, er sei ein »Hornwismuth«. Pott widerlegte dies nochmals 1739.

Die Alten bereits kannten die Legirung des Zinks mit Kupfer, das Messing, ohne jedoch zu vermuthen, daß darin außer dem Kupfer noch ein besonderes Metall enthalten sei. Auch später geht die Erkenntniß des Zinks hauptsächlich aus der genaueren Untersuchung des Messings und der Erze, welche zu der Bereitung des letzteren dienen können, hervor; aber mit vielen Schwankungen und Rückschritten, so daß lange Zeit das Zink weit weniger genau untersucht ist, als andere ihm ähnliche Metalle, das Wismuth, Antimon u. a.

Zink.

Aristoteles bereits in dem 4. Jahrhundert vor Chr. deutet auf die Darstellung des Messings hin, indem er in seiner Schrift *περὶ θαυμασίων ἀκουσμάτων* (de mirabilibus auscultationibus) sagt: *φασὶ τὸν Μοσσύνοικον χαλκὸν λαμπρότατον καὶ λευκότερον εἶναι, οὐ παρὰ μιν γινόμενον αὐτῷ κασσιτέρου, ἀλλὰ γῆς τινος αὐτοῦ γινόμενης καὶ συννευμένης αὐτῷ* (man sagt, das Mossinöcische Erz sei sehr glänzend und hell, nicht weil ihm Zinn zugesetzt, sondern weil eine dort vorkommende Erde damit zusammengeschmolzen werde). (Die Mossinöcier wohnten am schwarzen Meere.) Einige glauben, das Wort Messing (Mössing) selbst sei aus »Mossinöcisches Metall« entstanden; Andere leiten es von Mischen ab, aber sicher mit Unrecht, denn die Bezeichnung Messing kommt in einer Zeit vor (wenigstens schon im 15. Jahrhundert), wo man sich darunter ebensowenig eine Mischung dachte, wie wir jetzt gefärbte Leinwand als eine Mischung von weißer Leinwand und Farbe betrachten. Lange Zeit hielt man das Messing für Kupfer, welches von dem rothen Kupfer nur in der Farbe verschieden sei. *Χαλκός* bei den Griechen, *aes* bei den Römern bedeutet deshalb sowohl Kupfer wie Messing, ähnlich wie noch jetzt *cuius* beide Bedeutungen haben kann, je nach der beigefügten Bezeichnung der Farbe. (Hieran erinnernd ist der Ausdruck Theophrast's, um 300 vor Chr., zur Darstellung des Grünspans werde *χαλκὸς ἐρυθρός*, *aes rubrum*, genommen.) — Die erdige Substanz, durch welche man das

Frühere Kenntniße und Ansichten über Galmei u. Messing.

Frühere Kenntnisse
und Ansichten über
Zinn u. Messing.

Kupfer gelb färbte, wird von Dioskorides und Plinius als *καδμεια* oder *Cadmia* (dies Wort leiten Einige von Cadmus ab, der die Griechen zuerst mit der Gewinnung und Bearbeitung der Erze bekannt gemacht haben soll) bezeichnet; bei beiden wird derselbe Name auch für künstlich dargestelltes Zinkoxyd (vergl. unten) gebraucht. Dioskorides spricht nur von der medicinischen Anwendung der *Cadmia*, Plinius auch von ihrer Benutzung zur Bereitung des Messings, welches bei ihm nicht nur *aes*, sondern auch *aurichalcum* heißt (die letztere Bezeichnung ging vermuthlich auf eine besondere Gattung von Messing, ähnlich wie das neuere *Similor*; es wird dies besonders wahrscheinlich, wenn die unten angeführte Worterklärung des Isidorus die richtige, die von Festus mitgetheilte, daß es eigentlich *orichalcum* heiße, aber die unrichtige ist). Bei Plinius bedeutet *cadmia* die Substanz, die zur Messingbereitung dienen kann; er sagt: *Aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, und: Ut ipse lapis, ex quo fit aes, cadmia vocatur, sic rursus in fornacibus existit* (als Beschlag der Ofen, in welchen Erze verarbeitet wurden). Diese Benennung der natürlichen Zinkerze und des Ofenbruchs mit demselben Namen deutet darauf hin, daß man eine Gleichartigkeit in ihren Wirkungen, vielleicht die Anwendbarkeit der letzteren Substanz zur Messingbereitung, damals schon erkannt habe, aber keiner der Alten erwähnt dieser Anwendbarkeit ausdrücklich. Auch die zunächst folgenden lateinischen Schriftsteller nennen nie, wo sie Zusätze zur Messingbereitung anführen, die künstliche *Cadmia* ausdrücklich. Festus (um 400 etwa) hat in seiner Schrift *de verborum significatione* folgende Erklärungen: *Cadmea terra, quae in aes conjicitur, ut fiat aurichalcum, und: aurichalcum vel orichalcum quidam putant compositum ex aere et auro, sive quod colorem habeat aureum. Orichalcum sane dicitur, quia in montuosis locis invenitur. Mons etenim Graece ὄρος appellatur.* Isidorus im 7. Jahrhundert erklärt in seinem Werke über die Abstammung der Wörter: *aurichalcum dictum, quod et splendorem auri et duritiem aeris possideat; fit autem ex aere et igne multo, ac medicaminibus* (Zusätze) *perducitur ad aureum colorem.*

Den Alchemisten war die Färbung des Kupfers durch zinkhaltige Substanzen so früh bekannt, als man die Existenz der Alchemie sicher zurückverfolgen kann. Der Alexandriner Zosimus giebt im Anfang des 5. Jahrhunderts die Vorschrift, Cyprißches Kupfer zu schmelzen und fein zerriebene Tutia darauf zu streuen. Wenn dieser Zusatz wirklich schon bei Zosimus

als Tutia bezeichnet ist (von den Schriften desselben sind nur wenige Bruchstücke edirt, und der Inhalt der obigen Vorschrift nur durch die Relation eines Späteren bekannt), so haben diejenigen Unrecht, welche behaupten, die Bezeichnung Tutia finde sich zuerst bei Avicenna im 11. Jahrhundert. Auch Geber im 8. Jahrhundert kannte die Verwandlung des Kupfers in Messing, und in den Uebersetzungen seiner Schriften wird der nöthige Zusatz gleichfalls als Tutia bezeichnet; tutia Venerem citrinat citrinitate bona, heißt es in der Summa perfectionis magisterii. Gleichbedeutend mit Tutia soll sich auch bei den arabischen Schriftstellern climia finden, woraus calimia, lapis caliminaris oder calaminaris und im Deutschen Galmei geworden sein soll; diese Bezeichnungen gehen, so weit sich das aus den arabischen Schriften Mitgetheilte beurtheilen läßt, sowohl auf den natürlichen Galmei, wie auf zinkhaltigen Dfenbruch.

Bei den Abendländern äußert sich im 13. Jahrhundert Albertus Magnus (in seinem Werke de rebus metallicis et mineralibus) über den in Rede stehenden Gegenstand; er wußte, daß der natürliche Galmei wie auch die bei dem Rösten von (zinkhaltigen) Erzen sich sublimirende Substanz zur Bereitung des Messings anwendbar ist. Der erstere heißt bei ihm callaminaris (vergl. Theil III, Seite 104 f.), die letztere Tutia; tuthia, sagt er, cuius usus frequens est in transmutationibus metallorum, est artificialis et non naturalis commistio; fit autem tuthia ex fumo qui elevatur superius, et adhaerendo corporibus duris coagulatur, ubi purificatur aes a lapidibus et stanno, quae sunt in ipso. Aus dem 15. Jahrhundert spricht Basilius Valentinus in seinem letzten Testament: „Man bringt ganz abendtheuerlicher Weise ins Kupfer die Röthe, und machet Messing daraus“, geht aber nicht darauf ein, wie das letztere geschehe; in derselben Schrift, da wo er vom Bleierz handelt, nennt er auch den Galmei, aber ohne ihn näher zu beschreiben.

Agricola spricht die Ansicht aus, das Messing sei eine Mischung, aber er meint, seine Bestandtheile seien Kupfer und eine Erde (Galmei). In seinem Werke de ortu et causis subterraneorum sagt er: Mista fieri ex terra et metallo, comprobatur orichalcum, quod ex aere et cadmia fossilis fit. In der Abhandlung de natura fossilium erwähnt er, daß man statt des gewöhnlichen Galmei's auch Dfenbruch zur Darstellung des Messings nehme: Sunt qui in cadmiae fossilis locum cadmiam fornacum substituunt. Diese Nutzung des bisher für unbrauchbar angesehenen Dfen-

bruchs führte im Großen um die Mitte des 16. Jahrhunderts zuerst Erasmus Ebner aus Nürnberg am Harze aus.

So wurde in dem 16. Jahrhundert die Ansicht allgemein, Messing bestehe aus Kupfer und einer Erde; die einsichtsvollsten Metallurgen gelangten nicht zu der Einsicht, ein eigenthümliches Metall legire sich bei der Messingbereitung mit dem Kupfer. Doch war dieses eigenthümliche Metall schon lange einzelnen bekannt und auch von diesen benannt worden. Es fehlte nur die Anerkennung, daß es in dem Galmei und in dem Ofenbruch von dem Auszuschmelzen zinkischer Erze enthalten sei.

Erkenntniß des
Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Dioskorides spricht bereits davon, man solle die Cadmia mit Kohle erhitzen, bis sie glänzend werde, allein seine Ausdrücke sind nicht bestimmt genug, um entscheiden zu lassen, ob man hierbei metallisches Zink wahrgenommen habe oder nicht. — Einige wollen die erste Kenntniß dieses Metalls dem Albertus Magnus zuweisen, aber auch hierfür sind keine genügenden Gründe vorhanden. In seiner Schrift *de rebus metallicis et mineralibus* spricht er von einem Fossil, dessen Metall im Feuer nicht schmelze, sondern verfliege; dieses Mineral deutete man als Galmei, aber es wird bei Albertus *marcasita* (vergl. über dieses Wort Seite 110) genannt, während der Galmei sonst bei ihm *lapis calaminaris* heißt. — Das Wort Zink kommt zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert vor; in seinem Triumphwagen des Antimonii sagt er: »Es wird auch wohl ohne die« (d. h. außer den) »gewissen Metalle ein Mineral geboren aus den *tribus principiis*« (Salz, Schwefel, Quecksilber) »als Vitriol oder anders mehr, als Cobolt, Zinken, Marchasit oder Wismuth«, und in dem dritten Buch seines letzten Testaments: »Die Mineralia aber begreifen und haben in sich, oder unter sich, alle Erze, Metallen, Mineralien, Marcasiten, Kalk, Zinken, allerlei Kieß, Wismuth und Stein, sie seyen edel oder unedel«. Basilius zählte nach der ersteren Stelle das, was er Zink nannte, nicht zu den eigentlichen Metallen. Bestimmt aber war das ein metallischer Körper, was bei Paracelsus Zink heißt; in seinem Tractat von Mineralien sagt dieser: »Also ist noch ein Metall, als der Zinken; derselbig ist unbekandt in der Gemeine und ist dermaßen ein Metall einer sonderlichen Art; — keine Malleabilität hat er, — und seine Farben ist unterschiedlich von anderen Farben, also daß er den anderen Metallen, wie sie wachsen, gar nicht gleich ist«. An einem andern Orte zählt er den Zink aus:

drücklich zu den Bastarden der Metalle (Halbmetallen; vergl. Theil III, Seite 95). Erkenntnis des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Paracelsus giebt ebenso wenig wie Basilus an, aus was die Substanz, die sie Zink nennen, dargestellt wird. — Bei Agricola und anderen gegen das Ende des 16. Jahrhunderts lebenden Schriftstellern kommt das Wort Zink vor, aber meistens bedeutet es bei ihnen nicht das Metall, sondern nur Zinkerz. Bei Agricola habe ich das Wort nur zweimal gefunden. Einmal in der Schrift *de natura fossilium*, wo er nach der Besprechung des Galmeis (*cadmia*) fortfährt: *Cum hac cadmia et pyrite cognitionem habet mistum, quod Norici et Rheti Zuicum (sicher soll dies Zincum heißen) vocant; id aurum et argentum in se continet, atque vel rubet vel albicat; reperitur etiam in Suditis montibus; sed horum metallorum expers, ex quo tormentorum, quae bombardas appellamus, globi et vasa ad coquendum apta conflantur.* Dieses *mistum* wird dann von ihm nochmals als *cadmia naturalis* bezeichnet. Es scheint hier von dem Zinkerz aus Kärnthen, Graubünden und Schlessien die Rede zu sein. Sodann im Bermannus, wo von dem *pyrites* die Rede ist, und den verschiedenen Mineralien, welchen dieser Name beigelegt wurde. Da heißt es es von einer Art: *ejus magna copia Reichsteini, quod est in Silesia, unde mihi nuper allatum est, effoditur, multo etiam major Raurisi misti, quod zincum nominant, quodque specie differt a pyrite.* Uebrigens scheint Agricola das metallische Zink, aber unter anderen Namen, gekannt zu haben; in den Registern zum Werke *de re metallica*, in welchen er die gebräuchtesten lateinischen Ausdrücke durch die gangbaren deutschen erklärt, wird *cadmia metallica* durch »Kobelt« gegeben, und außerdem auch noch bemerkt: *liquor candidus primo e fornace defluens, cum Goselariae excoquitur pyrites, kobelt, quem parietes fornacis exsudant, conterfe.* (Die Namen *Contersey* oder *Contrafait* mögen davon abgeleitet sein, weil das so bezeichnete Metall zur Nachbildung des Goldes dienen kann; sie finden sich noch in dem 18. Jahrhundert manchmal gebraucht.) Daß aus dem Galmei etwas geschmolzen werden kann, sagt Agricola auch in seiner Schrift *de ortu et causis subterraneorum*: *Calor aliquando tam vehementer coquit quaedam (mista), ut ex fornacibus ardentibus fluxisse videantur, id quod in cadmia et pyrite conspicere licet.*

Ähnlich faßte auch Johann Matthaeus, ein Joachimsthaler Bergkünstler und großer Bergwerkskundiger, den Begriff Zink auf, indem er

Erkenntniß des
Zinks als eines ei-
gentümlichen Me-
talls.

in seinen Predigten 1562 sagt: »Zu Freiberg hat man rothen und weißen Zink« (d. i. Zinkerz). Andere verstanden unter Zink ein Metall, verwechselten es aber mit anderen Halbmetallen; so meinte der sächsische Gelehrte Georg Fabricius in seiner Abhandlung *de metallicis rebus* (welche in Conrad Gesner's Sammlung mineralogischer Schriften: *de omni rerum fossilium genere libri aliquot*, 1565 herauskam), *stibium* möge wohl das sein, was die Bergleute *cincum* nennen, welches sich zwar gießen, aber nicht hämmern lasse. Löhneiß verwechselte dagegen in seinem »Bericht vom Bergwerk« 1617 den Zink mit dem Wismuth.

Libavius war in Bezug auf die Kenntniß des Zinks in einer sonderbaren Lage. Er nennt in seiner Schrift *de judicio aquarum mineralium* (1597) das Zink in der Bedeutung, wie Agricola und Matthaeus: *Est in mineris flavus color — — cadmiae glebosae, quam galnam nominant, aeri cuidam, venae ferrugineae et quod dicitur zincum*. Dieses Zink scheint er aber nie gesehen zu haben (in dem zweiten Theile seiner *Commentariorum Alchemiae* [1606] spricht er gar von dem Zink als einer salzartigen, dem Vitriol ähnlichen Substanz: *Chalcanthum cognatum est cum alumine; — — cognata est ei aerugo, chrysocola, quae est quasi putrefacta aerugo, item Zinckum dictum*); auch ist ein Brief von ihm uns aufbewahrt worden, worin er sich beklagt, daß er es nicht erhalten könne. Die Ursache hiervon war vielleicht, daß, wie Pott in seiner *Dissertatio de zinco* versichert, der Verkauf des Zinks vom Harz gegen das Ende des 16. Jahrhunderts durch den Herzog Julius von Braunschweig-Lüneburg verboten war, wahrscheinlich weil dieser mit Alchemisten viel verhandelnde Fürst glaubte, es sei besonders anwendbar zur Metallveredlung. Und doch hatte Libavius, ohne es zu wissen, Zink, und er kannte es genauer, als irgend einer seiner Zeitgenossen oder nächsten Nachfolger. In seiner Abhandlung *de natura metallorum*, welche zuerst 1597 erschien, erzählt er, in Ostindien gebe es eine besondere Art Zinn, welche *Calacem* genannt werde. Davon sei im vorigen Jahre nach Holland gekommen, und Freunde haben ihm Einiges davon mitgetheilt. Er beschreibt nun seine äußeren Eigenschaften sehr genau, und vergleicht es mit den anderen Metallen. Er versichert, es sei kein Zink (Conterfen), wie Einige behauptet haben (*quidam arbitrati sunt, esse aes album, quod contrafinum vocant, sed non est*); es sei anders auf der Schnittfläche und im Bruch. Von dem Wismuth unterschied er es, wie schon oben, Seite 112, angegeben wurde.

Es sei klingend, weshalb es die Spanier Tintinazo nennen sollen (tintinare, klingen; ist die Benennung nicht eher verderbt aus Tuttanego, wie früher auch das ostindische Zink bezeichnet wurde?). Er beschreibt nun noch genau die Drydation des Zinks durch Verbrennung (vergl. unten Zinkoxyd); es bilde sich dabei eine pompholyx, quae non differt a pompholyge illa, quam reddit cadmia argentaria aut cypria, qualisque in orichalco faciendo consistit. Er kommt zu dem Schlusse, nicht daß das neue Metall auch in dem gewöhnlichen Galmei enthalten sei, sondern ut calaem conflatum sit ex argento et cadmia, quae arsenico et argento vivo constat; das Silber sei es, welches ihm die metallischen Eigenschaften gebe, aber wegen der arsenikalischen und mercurialischen Beimischungen sei das Silber nicht leicht zu trennen.

Erkenntnis des
Zinks als eines ei-
genthümlichen Me-
talls.

Die Unsicherheit über das Verhältniß des Galmei's zum Zink, über die chemische Eigenthümlichkeit des letzteren Metalls, dauerte während des 17. Jahrhunderts noch fort. Glauber gab zwar in seiner Schrift »Deutschlands Wohlfarth« (1657) an, der Galmei sei eine Zinkminer, und Homberg, welcher 1695 über die Verwandlung des Kupfers in Messing durch Zink oder Galmei Untersuchungen anstellte, sagte bestimmt, der Galmei sei das Erz des Zinks, aber noch Lemery hielt 1675 das Zink für identisch mit Wismuth (vergl. Seite 111). Boyle nennt das Zink unter diesem Namen und als Spelter; letzteres Wort heißt eigentlich Spiauter, und scheint indischen Ursprungs zu sein, da das indische Zink vorzugsweise so bezeichnet wurde. — Fast allgemein glaubte man auch noch, das aus Kupfer und Galmei bereitete Messing enthalte den letzteren als solchen, nicht ausschließlich das in ihm enthaltene Metall. Stahl führt, an Agricola's Ansicht (Seite 115) erinnernd, das Messing noch in seinem Specimen Becherianum (1702) als Beweis dafür an, eine Erde könne sich mit einem Metall zu einer ductilen Legirung verbinden; cadmia sub ipsa commixione cum metallo, seu cupro, est adhuc atque manet terrea substantia. Richtiger behauptete das Gegentheil Kunkel in seinen »Anmerkungen von denen principiis chymicis« (1677) und in seinem Laboratorium (um 1700 geschrieben, 1716 publicirt); am letzteren Orte sagt er: »Ich habe auch vor diesem in meinen Anmerkungen angeführt, wie der Galmei seinen mercurialischen« (metallischen) »Theil in das Kupfer fahren ließe, und es zu Messing machte. Denn du wirst ja nimmer glauben, daß es als ein sal das Kupfer angire; als eine terra kann es auch nicht hineingehen, maßen sonst das

Erkenntnis des
Zinks als eines ei-
genthümlichen Me-
talle.

Kupfer sehr ungeschmeidig werden, auch nicht färbert würde.“ Darauf sagte Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Schwefel« (1718): »Daß der Galmei freilich in der trockenen erdischen Form, wie er aus den Goslarischen Defen gebrochen wird, nicht in das Kupfer gehe, sondern erst eine metallische Gestalt gewinnen müsse, hätte Kunkel aus dem Goslarischen Messingmachen anmerken können, da die Töpfe, nebst dem Kupfer und Galmei, auch viel verbrennliches Wesen vom Kohlen-Gestiebe in sich enthalten, auch eben deswegen der Zink, weil er solche metallische Gestalt hat, so schnell in das geflossene Kupfer ingehet«.

So war es endlich ausgesprochen (und Stahl's Schule erkannte es an), daß der Galmei Kupfer zu Messing macht, indem sich vorher aus ihm Zink bildet, und daß das Zink das Metall des Galmei's ist. Henkel meldete in seiner Pyritologia 1725, er könne aus dem Galmei das Zink darstellen, verschwieg jedoch die näheren Umstände dieser Operation. In England scheint seit 1730 etwa die Darstellung des Zinks im Großen stattgefunden zu haben. Aber noch G. Brandt sagte 1735 in den Denkschriften der Upsaler Akademie, man könne den Galmei nicht für sich zu Zink reduciren, sondern nur bei Gegenwart von Kupfer. Daß das erstere doch möglich sei, wenn man die Reduction in verschlossenen Gefäßen ausführe, zeigten A. v. Swab 1742 und Marggraf 1746.

Brandt rechnete 1735 das Zink zu den Halbmetallen; die Eigenthümlichkeit desselben wurde 1743 durch Malouin bestätigt. Laffone suchte 1772 zu beweisen, der Phosphor müsse ein Bestandtheil des Zinks sein; er stützte sich dabei auf die Ähnlichkeit in den Flammen beider Körper, und zur weiteren Unterstützung führte er auch die Phosphorescenz der Zinkblumen an (daß der Pfengalmei phosphorescire, hatte schon Henkel 1744 bemerkt). Auch Wenzel nahm in seiner Einleitung zur höheren Chemie (1773) den Phosphor als einen Bestandtheil des Zinks an.

Daß das Zink bei erhöhter Temperatur dehnbar sei, entdeckten 1805 die Engländer Hobson und Sylvester zu Sheffield.

Boyle, in seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation (1675), führte bereits an, flüchtiges Laugensalz löse Zink auf. Laffone machte 1775 auf dasselbe aufmerksam, und zeigte 1777, daß es auch ägendes fixes Alkali thue. (Den gewöhnlichen Gehalt des Zinks an anderen Metallen übersah man damals noch.) Durch Erhitzen von Zink-

Löslichkeit des Zinks
in Alkali.

blumen mit Salpeter und Auflösen der kauftischen Masse glaubte Respour 1668 ein Alkaleß bereiten zu können (vergl. Theil II, Seite 243).

Daß in dem Galmei der Zinkkalk mit Kiesel Erde verbunden sei, zeigte Bergman 1779. Derselbe behauptete damals schon, daß in einem englischen Zinkerz (Zinkspath) Kohlensäure mit dem Zinkkalk verbunden sei, und bestimmte die Menge des letzteren richtig zu 65 Procent. (Sage hatte hingegen 1770 behauptet, in diesem Erz sei Salzsäure enthalten.) Bergman's Wahrnehmung wurde übersehen, und unter Galmei das kiesel saure nie das kohlen saure Zinkoryd begriffen, bis Jonas Smithson 1803 diese beiden Mineralien wieder unterschied.

Genaure Unterscheidung des Galmei's.

Das Zinkoryd, welches bei dem Bearbeiten zinkhaltiger Substanzen sublimirt, sammelten bereits die Alten; wie schon oben bemerkt, wurde es wie der Galmei als Cadmia bezeichnet. *Γεννάται ἢ καδμεία ἐκ τοῦ χαλκοῦ καμινεομένου, προσιζανούσης τῆς λιγνύος τοῖς τοίχοις καὶ τῇ κορυφῇ τῶν καμίνων* (Cadmia entsteht bei dem Schmelzen des Erzes [Messings] in Defen, indem der Rauch an die Wände und den oberen Theil der Defen sich ansetzt), sagt Dioskorides; er fügt hinzu, auch bei dem Verbrennen des Pyrites (Kieses) und in Silberschmelzöfen bilde sich Cadmia. Dasselbe berichtet Plinius. Das feiner zertheilte Zinkoryd (die Zinkblumen) wurde als Pompholyx unterschieden; nach Dioskorides sublimirt diese, wenn bei der Messingbereitung sehr viel Cadmia angewandt wird; gebliffentlich wurde sie auch dargestellt, indem Cadmia mit Kohle zum Verbrennen in einen Feuerraum gebracht wurde, der mit einem andern Klume in Verbindung stand, wo sich das gebildete Zinkoryd absetzte. *Πομφόλυξ ἐρίων τολύπαις ἀφομοιοῦται* (die Pompholyx gleicht Büscheln Wolle), meint Dioskorides; auf dieselbe Vergleichung hin heißt sie bei den Alchemisten des Mittelalters *lana philosophica*. Wegen der Ähnlichkeit des durch Verbrennung gebildeten Zinkoryds mit Schneeflocken wird es bei den Alchemisten auch als *nix alba* bezeichnet, woraus die Benennungen »weißes Nichts« und »*nihilum album*« entstanden.

Zinkoryd.

Ueber die Kenntnisse der Araber und der Alchemisten bis zum 16. Jahrhundert in Betreff des Zinkoryds habe ich schon oben berichtet. Bei Libavius um 1600 heißt die Pompholyx *spiritus volatilis cadmiae*. In seiner oben angeführten Untersuchung über das Calacem der Indier wird zuerst der Bereitung des Zinkoryds durch Verbrennung des Zinks erwähnt.

Metallum in ignem illatum cum urgetur follibus, expirat initio halitus paucos; sed mox ardere incipit totum, omnique abjecta metallica natura in pompholygem seu thutiam Arabum resolvitur, quae nihil est aliud quam pars metalli mercurialis, coagulata quidem, sed non fixa. Si adjicias halonitrum, flagrat luculentius et pertinacius. Libavius beobachtete auch zuerst die Farbenveränderung des Zinkoxyds in der Hitze; mirum est, favillam istam (das Dryd) in igni totam esse auream, sed extra ignem plane niveam.

Zinkvitriol.

Bereits im 14. Jahrhundert soll in Kärnthen Zinkvitriol gesotten worden sein, aber diese Angabe ist nicht wohl verbürgt. Im 15. Jahrhundert erwähnt Basilus Valentinus des weißen Vitriols; in dem ersten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Man sehe die ∇ « (Wasser) »zu Goslar an, wie einen schönen weißen und rothen Vitriol findet man daselbst«. Doch muß das Präparat wenig in Aufnahme gekommen sein, da die Kunst, es zu sieden, im 16. Jahrhundert als eine neue Entdeckung auftritt. In dieser Zeit geschah dies am Harz zu Goslar, und zwar durch Auslaugen gerösteter Erze. Es wurde damals als weißer Vitriol (chalcantum oder atramentum candidum nennt ihn Agricola in der Theil III, Seite 64 mitgetheilten Stelle) oder Erzalaun benannt, auch als Galizenstein (der Ursprung dieses Namens ist unbekannt; auch der Eisenvitriol wird zu jener Zeit manchmal als grüner Galizenstein bezeichnet).

Die Bestandtheile des weißen Vitriols blieben lange unbekannt, namentlich, mit was die Schwefelsäure (über die Erkenntniß derselben in den Vitriolen vergl. Theil III, Seite 304 ff.) in ihm verbunden sei. N. Lemery meint 1675 in seinem Cours de chymie, dieser sei der Vitriol, welcher am wenigsten Metallisches enthalte: le vitriol blanc est le plus dépuré de substance metallique, aber er sagt nicht, was statt dessen darin sei. Sein Sohn L. Lemery sagt 1707 in einer Abhandlung über die Vitriole, der weiße ergebe dieselben Bestandtheile wie der grüne; St. F. Geoffroy 1713, in ihm sei die Vitriolsäure entweder mit Galmei verbunden, oder mit einer eisenartigen Erde, die mit Blei oder Zinn gemischt sei. El. J. Geoffroy kam 1727 der Zusammensetzung des weißen Vitriols ziemlich auf die Spur; er suchte ihn aus Galmei und Schwefelsäure darzustellen, erhielt aber immer (wegen des unreinen Galmei's) ein grünes Salz, so daß er den Gegenstand, ohne ihn aufklären zu können, verlassen mußte. Boerhave meint 1732

in seinen Elementis chemiae: Vitriolum album videtur parum differre a vero viridi, forte paulo majori calori originem debens, ut in factio apparet (daß der grüne und blaue Vitriol durch Entwässern weiß werden, führte Viele in der Beurtheilung des weißen Vitriols irre). L. L^emer y untersuchte 1735 den weißen Vitriol abermals und unterschied jetzt denjenigen, welcher entwässert grüner Vitriol ist, von dem eigenthümlichen weißen Vitriol; er meinte, der letztere bestehe aus Eisenvitriol und Alaun, und versicherte, aus diesen beiden Körpern eine ganz ähnliche Substanz dargestellt zu haben. (Im folgenden Jahre gab er indeß, auf einen Widerspruch von D^eh^amel, zu, daß Alaun und Eisenvitriol zusammen aufgelöst einzeln herauskrystallisiren, glaubte aber doch, der weiße Vitriol könne aus beiden Substanzen bestehen, und aufgelöst ohne Zersetzung wieder krystallisiren.) H^ellot erwähnt in seiner Untersuchung des Zinks (gleichfalls 1735) eines Briefes von Neumann an Geoffroy, worin der erstere schreibt, die Basis des weißen Vitriols sei sicher nur Zink oder Galmei; H^ellot bestätigte diese Behauptung, indem er aus einer Auflösung des Zinks in Schwefelsäure weißen Vitriol darstellte. Endlich zeigte in diesem Jahre auch noch G. Brandt in den Denkschriften der Upsaler Akademie, die Basis des weißen Vitriols sei Zink; er bewies es, indem er weißen Vitriol calcinirte und mit Kohle und Kupfer erhitzte, wobei er Messing erhielt, und auch, indem er Zink in Schwefelsäure löste und krystallisiren ließ.

Zinkvitriol.

Der Blende erwähnt Basilius Valentinus in seinem letzten Testament da, wo er von dem Bleierz spricht. Agricola sagt, Blende sei galena inanis, ein unnützes Bleierz. Die Blende scheint hiernach so benannt worden zu sein, weil sie den täuscht, der aus ihr Blei gewinnen will; so hieß sie auch später pseudogalena und fausse galéne. Daß sie ein Zinkerz sei, zeigte zuerst Brandt 1735. — Künstliches Schwefelzink darzustellen, bemühten sich Malouin (1743) und viele Andere vergebens, so daß um 1780 angenommen wurde, beide Substanzen haben gar keine Verwandtschaft zu einander. Daß sich eine Verbindung darstellen lasse, wenn man Schwefel auf Zinkkalk in der Hitze einwirken lasse, behauptete der deutsche Chemiker Dehne 1781; Guyton de Morveau bestätigte es 1783, und glaubte, auch in der Blende sei verkalktes Zink mit Schwefel vereinigt.

Schwefelzink.

Das Chlorzink (mit Zinkoxyd verunreinigt) stellte zuerst Glauber dar. In seinen furnis novis philosophicis (1648) lehrt er das oleum la-

Chlorzink.

Ehlorzint.

pidis calaminaris bereiten; man soll Galmei mit starker Salzsäure digeriren und die Lösung stark erhitzen, so gehe das Phlegma davon und es bleibe »ein dickes oleum, so fett anzugreifen als Baumöhl, auch nicht sonderlich corrosivisch, denn der spiritus salis hat sich an dem Galmei matt gefressen und also seine Schärfe dadurch verloren. Dieses oleum muß vor der Luft wohl verwahrt werden, sonst es in wenig Tagen viel Luft an sich zeucht, und zu Wasser wird.« Daß die gesättigte Auflösung des Zinks in Salzsäure bei starker Hitze einen Theil ihrer Säure fahren läßt, beobachtete Wenzel 1777. Zinkbutter durch Destillation von Zinkblumen mit Salmiak stellte Hellot 1735 dar; durch Destillation von Zink mit Quecksilbersublimat Pott 1741. Daß Zink in dephlogisirter Salzsäure (Ehlor) zu einer butterähnlichen Substanz zerfließe, beobachtete zuerst der Leipziger Professor Gallisch in seiner Abhandlung de acido salis ejusque dephlogisticatione (1782); daß dies bei fein vertheiltem Zink unter Feuererscheinung geschehe, Westrumb 1790.

Cadmium.

Die Entdeckung des Cadmiums wurde im Frühjahr 1818 von Seiten mehrerer Chemiker gleichzeitig bekannt. Stromeyer *) hatte bereits im Herbst 1817 zuerst das Vorkommen dieses Metalls beachtet, bei der Untersuchung eines aus der chemischen Fabrik zu Salzgitter bezogenen kohlen-sauren Zinkoxyds, welches er in mehreren Hildesheimischen Apotheken antraf; das aus diesem dargestellte Zinkoxyd zeigte, ohne Eisen zu enthalten, einen Stich in's Gelbliche, und Stromeyer erkannte daß dies von der Beimischung des Oxyds eines neuen Metalls herrühre, das er auch, aber nur in kleiner Menge, in mehreren anderen Sorten Zinkoxyd und in metallischem Zink auffand. Stromeyer war mit der Untersuchung desselben beschäftigt, als auch Hermann zu Schönebeck das neue Metall entdeckte. Dieser hatte Zinkoxyd, welches in Schlesiën als Nebenproduct gewonnen

*) Friedrich Stromeyer war 1778 zu Göttingen geboren. Er wandte seine Studien anfangs der Botanik, später der Scheidekunst zu, in welcher er sich hauptsächlich unter Bauquelin ausbildete, und starb als Professor der Chemie zu Göttingen 1835. Von ihm erschienen: »Tabellarische Uebersicht der chemischen einfachen und zusammengesetzten Stoffe« (1806); »Grundriß der theoretischen Chemie« (2 Thle. 1808); »Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper« (1821).

wurde, zur arzneilichen Verwendung in Handel gebracht; in Magdeburg wurde dieses als arsenikhaltig (weil seine Auflösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab) confiscirt. Hermann fand darin keine Spur Arsenik, wohl aber ein neues Metall; er wandte sich an Stromeyer um Prüfung seiner Versuche, und gab von seiner Entdeckung im Mai 1818 öffentliche Nachricht. Gleichzeitig kündigten auch Meißner in Halle und Karsten in Berlin an, daß sie ein neues Metall (ersterer aus Präparaten, die man aus dem Hermann'schen Zinkoxyd dargestellt hatte, letzterer aus schlesischen Zinkerzen) erhalten hätten. Karsten schlug für das neue Metall den Namen Melinum vor (melinus, quittenartig; um an die quitten gelbe Farbe des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff zu erinnern), Gilbert die Bezeichnung Junonium; John und Staberoh in Berlin nannten es Klaprothium. Auch Stromeyer machte seine Entdeckung jetzt bekannt, und bezeichnete das neue Metall als Cadmium (weil es sich hauptsächlich in der *calmia fornacum*, dem Ofenbruch, vorfindet); schon im September 1818 veröffentlichte er die vollständige chemische Untersuchung dieses Körpers.

Cadmium.

Die Geschichte des Zinns unterliegt in den älteren Zeiten großer Unsicherheit; mit vieler Zuversicht behauptete man lange, dieses Metall sei schon den Hebräern (die seiner unter dem Wortlaut Bedil erwähnen sollen), den Griechen in frühester Zeit (als *κασσίτερος*) und den Römern (als *plumbum candidum* oder als *stannum*) bekannt gewesen; aber genauere Nachforschungen zeigten, daß mehreren dieser Worte erst viel später die Bedeutung Zinn beigelegt wurde, und gewiß ist jetzt, daß auf die Kenntniß des Zinns in älterer Zeit nicht unbedingt aus dem Vorkommen der eben angeführten Bezeichnungen geschlossen werden darf.

Sinn.
Erkenntniß des
Zinns als eines ei-
genständlichen Me-
talls.

Daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn gemeint sei, läßt sich aus keiner der Stellen schließen, welche die Sprachforscher in Betreff dieses Wortes zusammengestellt haben; im Gegentheil wird daraus ersichtlich, daß Bedil wahrscheinlich auch Blei bedeutet habe, da es z. B. auch um das Senkel der Bauleute, das Bleiloth, zu bezeichnen gebraucht wird. Die Ansicht, daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn zu verstehen sei, wurde dadurch veranlaßt, daß die älteste griechische Uebersetzung des alten Testaments (in dem 3. Jahrhundert vor Chr.) jenes Wort meist durch *κασσίτερος* wiedergiebt,

Erkenntnis des
Sinns als eines ei-
gentümlichen Me-
talls.

welches man später wiederum mit Zinn übersezte; was *κασσίτερος* damals bedeutete, ist indeß ungewiß, und zudem ist in jener Uebersetzung für Bedi in einzelnen Fällen auch *μόλιβος* (Blei) gesetzt. Es läßt sich somit nicht erweisen, daß die Israeliten das Zinn kannten, und wenn es der Fall war, so wurde es von dem Blei nicht so genau unterschieden, daß beide Metalle stets mit verschiedenen Namen bezeichnet worden wären.

Als ebenso ungewiß stellt sich bei näherer Untersuchung heraus, ob unter den Waaren, welche die Phönicier aus entfernteren Gegenden zu den östlich wohnenden Völkern gebracht haben sollen, Zinn gewesen sei, wie man dies längere Zeit darauf hin behauptete, daß *κασσίτερος* der Griechen unbedenklich für unser Zinn gehalten wurde. Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. sagt, *κασσίτερος* komme von den Cassiteriden, Inseln, deren Lage er nicht kannte, die aber später allgemein als britannische Inseln betrachtet wurden. Unentschieden ist es, ob diesen Inseln dieser Name von dem Metall, das sich dort findet, beigelegt wurde, oder ob das Metall den Namen von dem Orte seines Vorkommens erhalten habe; ebenso unentschieden, der Sprache welches Volkes das Wort *κασσίτερος* eigentlich entstamme. Bei den Griechen findet es sich schon zu Homer's Zeit gebraucht, aber was dieser von der so bezeichneten Substanz angiebt, läßt nicht entscheiden, ob unser heutiges Zinn damit gemeint sei; es spricht sogar mehr gegen diese letztere Ansicht als für sie. Mit jenem Metall waren die Weinschienen, Harnische und Schilde der Kämpfer verziert. Ungewiß bleibt so für lange Zeit, was *κασσίτερος* eigentlich gewesen sei; eine zinnhaltige Legirung scheint indeß Aristoteles im 4. Jahrhundert vor Chr. darunter zu verstehen, wo er in seiner Schrift de mirabilibus auscultationibus sagt, Celtischer *κασσίτερος* solle leichter schmelzen als Blei, sogar schon im Wasser, auch färbe es ab.

Bestimmter läßt sich behaupten, daß in dem 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung unter *κασσίτερος* unser heutiges Zinn gemeint gewesen sei; wenigstens war dieses sicher das *plumbum candidum* oder *album* der Römer, und Plinius sagt ausdrücklich, *plumbum candidum* und *cassiteron* seien einerlei. Daß übrigens die Römer Blei und Zinn als *plumbum nigrum* und *plumbum candidum* oder *album* bezeichneten, deutet gleichfalls darauf hin, daß beide Metalle lange für nicht wesentlich verschieden gehalten wurden, wie denn auch noch Plinius in ihnen eher zwei Arten eines Metalls, als zwei verschiedene Metalle gesehen zu haben scheint. (Sequitur

natura plumbi. Cujus duo genera, nigrum atque candidum, sagt er.) Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls
 Plinius giebt an, das Zinn (plumbum candidum) sei theurer als das Blei; man sage, es werde aus den Cassiteriden im atlantischen Ocean geholt, gewiß aber sei es, daß es in Portugal und dem spanischen Gallicien vorkomme. Dieses unterscheidet sich dadurch vom Blei, daß in dem ersteren kein Silber enthalten sei. Man erkenne das Zinn daran*), daß es geschmolzen auf Papier gegossen dieses wohl durch sein Gewicht, aber nicht durch seine Hitze zerreiße (nicht verbrenne; plumbi albi experimentum charta est, ut liquefactum pondere videatur, non calore, rupisse); es sei nicht so biegsam als das Blei (plumbi albi natura plus aridi habet, contraque, nigri tota humida est, sagt Plinius, die Biegsamkeit von Zinn und Blei mit der vom dürrn und feuchten Substanzen, Holz z. B., vergleichend). Endlich diene das Zinn noch zum Löthen des Bleies und zum Verzinnen (vergl. unten).

Bei Plinius kommt auch die Bezeichnung stannum vor, welche später allgemein für Zinn gebraucht wurde und aus welcher für mehrere Sprachen die Benennung dieses Metalls gebildet wurde. Bei Plinius selbst ist aber stannum nicht Zinn, sondern es scheint zur Bezeichnung verschiedener Metalllegirungen gebraucht worden zu sein. Plinius erwähnt dieselben, wo er von der Bereitung des Bleies (aus reinen oder silberhaltigen Erzen) spricht. Plumbi nigri origo duplex est: aut enim sua provenit vena, nec quidquam aliud ex se parit; aut cum argento nascitur, mixtisque venis conflatur. Ejus qui primus fluit in fornacibus liquor, stannum appellatur; qui secundus, argentum; quod remansit in fornacibus, galena, quae est tertia portio additae venae. Haec rursus conflata, dat nigrum plumbum deductis partibus duabus. Hiernach war offenbar das stannum eine Bleilegirung, so viel Unsicheres auch sonst diese Stelle bietet, von der nicht einmal ausgemacht ist, ob Plinius von den

*) Hinsichtlich der Angabe dieses Kennzeichens, der Schmelzbarkeit des Zinns bei niedrigerer Temperatur, scheint sich Plinius zu widersprechen, sofern er kurz vorher sagt: Plumbum album nulli rei sine mixtura utile est. Neque argentum ex eo plumbatur, quoniam prius liquescit argentum. Man glaubte hierin die Angabe zu sehen, Silber schmelze leichter als Zinn. Könnte des Plinius Ausspruch nicht den Sinn haben, man wende das Zinn nicht zum Löthen des Silbers an, weil dieses (die entstehende Silberlegirung) dadurch zu leichtflüßig werde (so daß schon bei dem Löthen ein Theil des zu Löthenden in Fluß geräth, was nicht beabsichtigt ist)?

Erkenntniß des
Zinns als eines ei-
genhümlichen Me-
talls.

verschiedenen Producten, die in drei Perioden eines Schmelzprocesses sich bilden, redet, oder von drei verschiedenen Schmelzprocessen (Aus-schmelzen silberhaltigen Bleies, Abtreiben des Bleies, Reduciren der Blätte). Auch entstehe stannum durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Blei und Zinn (sit et alio modo, mixtis albi plumbi nigrique paribus libris). Durch Zusatz von einer weißen Metalllegirung werde das stannum zu Zinn verfälscht (nunc adulteratur stannum addita aeris candidi tertia portione in plumbum album). Manches stannum mag indeß einen größeren Gehalt an Zinn gehabt haben, sofern es wie das plumbum album zum Ueberziehen kupferner Gefäße und auch mit Kupfer gemischt zur Darstellung eines Spiegelmetalls angewandt wurde (optima specula apud majores fuerant Brundusina [von Brindisi in Calabrien], stanno et aere mixtis). Nachweisbar wird stannum für Zinn erst seit dem 4. Jahrhundert nach Chr. gebraucht, von welcher Zeit an bei einzelnen lateinischen Schriftstellern das griechische *κασσίτερος* durch stannum wiedergegeben ist.

Geber kannte das Zinn gut, er erwähnt mehrerer seiner auszeichnenden Eigenschaften, so namentlich seines Geschreies (des Geräusches bei dem Biegen). In seiner Summa perfectionis magisterii sagt er: Jupiter est corpus metallicum album, non pure lividum, et sonans parum stridorem, mollitiem, liquefactionis sine ignitione velocitatem possidens; cineritium et cementum (die Cupellation und das Erhitzen mit verdickenden Substanzen) non exspectans; sub malleo extendibile. — Vitium tamen est ei quia omne corpus frangit (spröde Legirungen giebt). praeter Saturnum et purissimum solem. Von dieser Eigenschaft heißt das Zinn bei den abendländischen Alchemisten auch manchmal *diabolus metallorum*, gewöhnlicher jedoch Jupiter.

Verzinnen.

Zu Plinius' Zeiten war das Verzinnen kupferner Gefäße bereits bekannt Plumbum album incoquitur aereis operibus Galliarum invento, ita ut vix discerni possit ab argento, eaque incoctilia vocant. Auch das stannum wurde hierzu angewandt. Stannum illitum aeneis vasis, saporem gratiorem facit, et compescit aeruginis virus; mirumque, pondus non auget (man weiß, daß bei dem Verzinnen der Gefäße ihr Gewicht nur sehr wenig zunimmt). Plinius spricht nicht von der Verzinnung des Eisens. Noch Agricola nennt diese nicht, da wo er in seiner Schrift *de natura fossilium* von den Mitteln spricht, Eisen gegen Rost zu schützen, aber in derselben Schrift erwähnt er später dieser Kunst. Aes aut orichalcum aut

ferrum incoquendum argento aut stanno, aut stanno argentario aut plumbo candido, prius illinitur aceto, in quo sal ammoniacus facticius fuerit resolutus; mox in argentum liquidum aut in aliud ex metallis jam commemoratis imponitur. In quo si brevi tempore remanserit, eo obduci solet. — Fabri ferrarii ad liquidum plumbum candidum addentes sevim, opera ex ferro incoquunt, eo prius tantummodo polita. Doch scheint die Verzinnung des Eisens damals wenig allgemein gewesen zu sein, denn man findet gewöhnlich angegeben, sie sei um 1620 in Böhmen entdeckt worden; erst hundert Jahre später kam sie in England in Ausführung. Auch in Frankreich wurden zu jener Zeit Versuche gemacht, diesen Gewerbszweig einzuführen, und seit 1726 einzelne Fabriken errichtet.

Verzinnen.

So früh auch bekannt war, daß sich das Zinn leicht verkalten läßt, so spät erst wurden die verschiedenen Oxydationsstufen dieses Metalls genauer unterschieden. W. Pelletier zeigte zuerst 1792, daß sich das Zinn in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen und so zwei Reihen von Salzen bilden kann. Proust führte Pelletier's Untersuchungen weiter aus. Doch herrschte immer noch einige Ungewißheit über die wahre Zahl der Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff; so hielten einige Chemiker im Anfange dieses Jahrhunderts die gewöhnliche Zinnasche für ein eigenthümliches Oxyd, das weniger Sauerstoff enthalte, als das jetzt sogenannte Zinnorydul. Berzelius unterschied 1812 drei Oxyde des Zinns; das in der Auflösung des Metalls durch Salzsäure enthaltene, dasjenige, welches aus dem wässerigen Zinnchlorid durch Alkalien niedergeschlagen werden kann, und das durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entstehende. Er glaubte, das zweite enthalte auf dieselbe Menge Zinn anderthalb, das dritte doppelt so viel Sauerstoff als das erstere. Diese Annahme, das aus Zinnchlorid gefällte Oxyd und das mittelst Zinn und Salpetersäure dargestellte seien im Sauerstoffgehalt verschieden, gründete sich hauptsächlich auf ihr verschiedenes chemisches Verhalten. J. Davy zeigte jedoch in demselben Jahre, daß der Chlorgehalt in dem Zinnchlorür und dem Zinnchlorid sich verhalte, wie der Sauerstoffgehalt in dem Zinnorydul und dem mit Salpetersäure bereiteten Zinnoryd, woraus zu schließen war, das in dem wässerigen Zinnchlorid anzunehmende Zinnoryd habe denselben Sauerstoffgehalt, wie das mit Salpetersäure bereitete. Auch Gay-Lussac äußerte 1816 die Vermuthung, daß aus wässerigem Zinnchlorid durch Alkali ausgeschiedne Zinnoryd sei

Oxyde des Zinns.

dieselbe Drydationsstufe, wie das unlösliche mit Salpetersäure dargestellte Zinnoryd, und Berzelius selbst bestätigte dies 1817. — Die frühere Annahme eines Zinnoryds, worin auf dieselbe Menge Metall anderthalbmal so viel Sauerstoff enthalten sei, als in dem Drydul, war somit widerlegt; daß die erstere Verbindung doch existirt und wie sie dargestellt wird, zeigte Fuchs 1832.

Schwefelzinn.

Von der Verbindung des Schwefels mit geschmolzenem Zinn spricht Kunkel in seinem *Laboratorium chymicum*; sie war indeß schon viel früher bekannt. Kunkel erwähnt auch bei Gelegenheit dieser Verbindung der Sublimation derselben, und nennt Salmiak als einen hierfür nothwendigen Zusatz; doch drückt er sich so unbestimmt aus, daß ich nicht weiß, ob ihm darauf hin die Kenntniß des Zinnsulfids zugeschrieben werden darf; ebensovienig weiß ich, ob er sonst wo sich so deutlich äußert, daß man ihn, wie dies mehrfach geschieht, als den Entdecker dieser Verbindung ansehen kann. Ueber die Entdeckung des Musivgoldes sind mir überhaupt keine genaueren Angaben bekannt. In dem 18. Jahrhundert wurde es als Malerfarbe gebraucht, und unächtes Malergold, Zudengold, *aurum mosaicum* oder *musivum*, Musivgold u. s. w. genannt; damals auch stellte man es schon durch Erhitzen von Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak dar, und nach dieser Zubereitung hielt man es für quecksilberhaltig und gebrauchte es als antisyphilitisches Mittel. Vollständigere Versuche über seine Zubereitung stellte zuerst der Engländer Peter Woulf 1771 an, der zugleich die Abwesenheit des Quecksilbers in dieser Verbindung darthat. B. Pelletier hielt 1792 Schwefel mit höchst oxydirtem Zinn, Proust 1805 Schwefel und Zinn mit sehr wenig Sauerstoff verbunden für die Bestandtheile des Musivgoldes. J. Davy und Berzelius bewiesen 1812 die Abwesenheit des Sauerstoffs in dieser Verbindung.

Ehlorzinn.

Libavius erwähnt in seiner *Praxis alchymiae* (1605) und in seinem *Syntagma selectorum arcanorum* (1611) der rauchenden Flüssigkeit, welche man durch Destillation des Zinns (oder Zinnamalgams) mit Quecksilbersublimat erhält. Diese Flüssigkeit heißt bei ihm *liquor* oder *spiritus argenti vivi sublimati*, später gewöhnlich *spiritus fumans Libavii* oder auch manchmal *sumigatorium perpetuum joviale*. Daß sie mit wenig Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarre, bemerkte Demachy 1770. Wässeriges

Zinnchlorid, durch Auflösen von Zinn in Königswasser, ist seit ungefähr 1630 bekannter, wo Drebbel seine Nutzbarkeit für die Färberei entdeckte. — Die Lösung des Zinns in reiner Salzsäure wurde lange mit der in Salpetersäure verwechselt; B. Pelletier unterschied sie zuerst 1792. — Aus der ersteren Lösung stellte den Zinnbaum zuerst Ilsemann 1786 durch Präcipitation mit Zink dar.

Boyle bemerkte in seinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum (1675), daß die Salpetersäure das Zinn mehr zerfrisst als auflöst; in seinen Experiments and considerations touching colours (1663) hatte er dagegen schon angegeben, daß die Auflösung des Zinns in (verdünntem) Scheidewasser leicht gallertartig werde. Auch Kunkel beschäftigte sich viel damit, die Auflösung des Zinns in Salpetersäure zuwege zu bringen, und giebt in seinem Laboratorium chymicum an, man müsse das Zinn nur in kleiner Menge in die verdünnte Säure eintragen, um alle Erhöhung zu vermeiden; in der Wärme schlage sich weißer Zinnkalk nieder.

Salpetersaures
Zinn.

Daß den Israeliten das Blei bekannt gewesen sei, wird daraus geschlossen, daß das Metall, welches in den Büchern des alten Testaments unter dem Wortlaut Dseret Erwähnung findet, in der ältesten griechischen Uebersetzung bereits durch μόλιβος wiedergegeben wurde, welches letztere Wort bei den Griechen ohne Zweifel unser jetziges Blei bedeutete. Oben (Seite 125 f.) wurde indeß schon bemerkt, daß zu den Zeiten der Israeliten, wenn Blei und Zinn damals schon bekannt waren, diese Metalle doch noch oft verwechselt worden zu sein scheinen. Genauere Nachrichten darüber findet man erst bei Plinius, bei welchem das Blei als plumbum nigrum unterschieden wird (vergl. Seite 126 f.); was er über das Ausschmelzen silberhaltigen Bleierzes sagt, habe ich schon Seite 127 angeführt. Die Römer verfertigten aus dem Blei Röhren zu Wasserleitungen, und Plinius giebt an, daß Blei könne nicht ohne Zinn, so wenig wie das Zinn ohne Blei, gelöst werden; er bemerkt außerdem noch ausdrücklich, zum Löthen der Bleiröhren wende man eine Legirung von zwei Theilen Blei auf Ein Theil Zinn an.

Blei.

Das Bleioxyd war gleichfalls den Alten bekannt, aber es wurde von anderen Bleiverbindungen nicht gehörig unterschieden. Molybdaena und

Bleioxyd.

Bleioryd.

galena scheinen bald Bleiglanz, bald verkalktes Blei zu bedeuten. Dioskorides sagt, gebranntes Blei werde dargestellt, indem man dünne Bleistreifen mit Schwefel erhitzt und beständig umrühre, bis das Blei zu Asche verbrannt sei; er warnt vor dem schädlichen Dunst, der hierbei aufsteige. Aber er giebt auch an, daß Andere bei dieser Darstellung statt des Schwefels Bleiweiß zusetzen, und daß noch Andere das Blei ohne Zusatz bei stärkerem Feuer unter stetigem Umrühren erhitzen, was aber eine schwierigere Darstellungsweise sei, da das Product dann leicht die Farbe der Bleiglätte annehme. Außer dem, was bei Dioskorides *μόλυβδος κεκαυμένος* (gebranntes Blei, bei Plinius *plumbum ustum*) heißt, wird noch eine ähnliche Substanz als *σκωρία μολύβδου* (Bleischlacke, *scoria plumbi*) unterschieden, welche gelblich von Farbe und glasig sei; eine andere als *μολύβδαυα* (Bleiglätte, galena), welche der Silberglätte gleiche, gelb und glänzend sei, in den Defen, wo Silber bereitet werde, entstehe, und zur Bereitung von Pflastern diene; eine andere als *σκωρία ἀργύρου* (Silberslacke, *scoria argenti* bei Plinius, welcher sagt, sie sei der *molybdaena* ähnlich); endlich noch eine als *λιθάργυρος* (Silberglätte), welche aus Blei oder Silber gebrannt werde. So betrachtete man die verschiedenen Abarten einer und derselben Substanz als ganz verschiedene Körper. — Dioskorides und Plinius geben noch an, die *Molybdana* komme auch natürlich vor; der Letztere sagt, zum Unterschied werde die in Silberöfen durch Brennen erzeugte *molybdaena metallica* genannt *).

Mennige.

Das rothe Bleioryd wurde schon zu Plinius' Zeit dargestellt; doch war es nach diesem nur Wenigen bekannt. Minium bedeutet bei ihnen sowohl Zinnober als auch Mennige, und die Nachrichten über beide Substan-

Bleiglas.

*) In mehreren Arten antiken Glases hat man ziemliche Quantitäten Bleioryd gefunden, was es wahrscheinlich macht, daß die Anwendung des Bleioryds zur Glasbereitung den Alten bekannt gewesen sei. Den Glasflüssen, welche Edelsteine nachahmen sollen, Bleioryd zuzusetzen, schrieb Porta in seiner *Magia naturalis* (1567) vor.

Bleiglasur.

Geber sagt in seiner Schrift *de investigatione magisterii*, man soll Kochsalzlösung in *vase terreo plumbato*, et non in metallo, abdampfen; ist hier die Rede von einem mit Bleiglasur versehenen irdenen Geschirre? Mit Bestimmtheit wird der Bleiglasur vom 13. Jahrhundert an erwähnt; Albertus Magnus spricht in seiner Schrift *de Alchymia* von der Glasur mit Mennige, Petrus Bonus von Ferrara, der in der ersten Hälfte des 14. Jahrhunderts lebte, in seiner *Margarita pretiosa* von der Anwendung einer Mischung von Zinn und Blei zu demselben Zwecke.

zum sind unsicher, da vielfache Verwechslungen zwischen ihnen stattfanden (vergl. auch die Geschichte des Zinnober). Plinius sagt, außer dem minium, welches argentum vivum gebe, existire noch ein anderes, das aus (bleihaltigen) Silber- oder Bleierzen erhalten werde; diese, in Defen geröthet, gebrannt und gemahlen, geben ein secundarium minium, perquam paucis notum. An einer andern Stelle sagt er, Sandarach (rothes Schwefelarsenik) werde nachgemacht aus gebranntem Bleiweiß, ex cerussa in fornace cocta, und anderswo auch ausdrücklich, das Bleiweiß werde durch Feuer roth; cerussa, si coquatur, rufescit. (Auch Dioskorides sagt, man brenne das Bleiweiß, bis es roth wie Sandarach werde.) Später bedeutet minium, welches also zuerst zur Bezeichnung des Zinnober gebraucht wurde, immer die Verfälschung des Zinnober oder das rothe Bleioxyd. Unter diesem Namen wird das letztere in den lateinischen Uebersetzungen von Geber's Schriften angeführt (z. B. in der Summa perfectionis magisterii: plumbum aduritur et fit minium); ebenso heißt es bei Albertus Magnus und allen Folgenden.

Mennige.

Scheele wußte bereits, daß die Mennige durch wässeriges Chlor dunkel gefärbt wird; eine gleiche Wirkung beobachtete schon Priestley von der Salpetersäure. Proust und Bauquelin gaben über die Bildung des braunen Bleioxyds nähere Auskunft.

Braunes Bleioxyd.

Daß eine Mischung aus Blei und Zinn sich besonders leicht und mit Aufschwellen verkalft und dabei eine Art Verbrennung zeigt, hebt Stahl in seiner Schrift von dem sulphure (1718) hervor; er erwähnt auch, daß Blaubauer hieraus den Schluß gezogen habe, in dem Blei stecke ein Salpeter, der mit dem Schwefel des Zinns sich entzünde.

Das natürlich vorkommende Schwefelblei scheint, wie schon oben bemerkt, den Alten bereits bekannt gewesen zu sein. Doch dauerte es lange, bis seine Zusammensetzung richtig eingesehen wurde, so daß noch Kunkel den Schwefelgehalt desselben leugnete. Daß das Eisen bei dem Erhigen mit Schwefelblei aus diesem das Metall abscheidet, wußte Boyle und empfahl diese Methode in seinem Previous hydrostatical way of estimating ores zur Bereitung des Bleies im Großen. — In der Bildung des Schwefelbleies aus bleihaltigen Flüssigkeiten mit gewissen schwefelhaltigen Substanzen konnte man eine Reaction auf das erstere Metall kennen, und da die Aufbereitung des Bleies eine der ersten Bestrebungen der analytischen Chemie auf

Schwefelblei.

Nachweisung des Bleies.

Schwefelblei.

nassem Wege war und hauptsächlich die fortgesetzte Untersuchung dieses Gegenstandes zur Anwendung des Schwefelwasserstoffs in der Analyse führte, so mögen einige genauere Angaben über diese Reaction hier beigebracht werden.

Anlaß zu der Auffuchung von Mitteln, durch welche man Blei in Flüssigkeiten nachweisen könne, gab hauptsächlich die Verfälschung des Weins mit jenem Metall. — Schon bei den Römern, wo man bereits eingekochten Most anwandte, um schlechtere Weine zu verbessern, empfahlen die Schriftsteller über Landwirthschaft, das Einkochen in bleiernen Gefäßen vorzunehmen. Ungewiß ist, ob man damals schon an dem Blei die Eigenschaft, dem Weine die Säure zu benehmen, erkannt habe; Plinius spricht von der Anwendung des Bleies bei saurem Weine, die aber nicht geschah, um diese Eigenschaft aufzuheben, sondern um ihr Dasein gewisser zu erkennen; die Probe, ob ein Wein sauer werden wolle, war damals die, daß man einen Bleistreifen hineinlegte und zusah, ob dieser seine Farbe verändere (angegriffen werde). Später wird die Verfälschung des Weins durch Blei erst wieder durch Andreas Jessner angegeben, welcher in seiner »Kunstkammer« (1595) sagt, der Wein bleibe süß, wenn man drei bis vier Pfunde Blei in das Faß lege. Die Verfälschung des Weins mit Bleiglätte ist neueren Ursprungs; der Tübinger Professor Johann Zeller berichtet in seiner *Dissertatio de docimasia vini lithargyrio mangonisati* (1707), dieser Betrug sei in Frankreich aufgekommen. In diesem Lande wurde demselben in der That schon 1696 durch eine Verordnung zu wehren gesucht; zu derselben Zeit kommt diese Weinverfälschung auch in Deutschland, namentlich in Württemberg, vor.

In den Ephemeriden der deutschen Naturforscher von 1696 werden mehrere Untersuchungen von Wein, der mit Bleiglätte verfälscht war, angeführt. Eberhard Göckel, Arzt zu Ulm, glaubte diesen Zusatz dadurch nachweisen zu können, daß er den verdächtigen Wein mit Schwefelsäure mischte und zusah, ob er sich trübte; der Freiburgische Professor Johann Jacob Franz Vicarius prüfte auf dieselbe Art, wandte aber statt der Schwefelsäure fixes oder flüchtiges Alkali an. 1707 empfiehlt Zeller in der eben erwähnten Schrift als ein sichereres Reagens auf Blei den Extract von Auripigment mit Kalkwasser (die Wirkung dieser Flüssigkeit auf Bleisolution war schon früher bekannt; der französische Arzt Peter Borel von Castres beschrieb bereits in seinen *Historiis et observationibus medico-physicis* 1653 die Bereitung der Auflösung von Auripigment und

Kalk, welche er von einem Apotheker zu Montpellier, Brossan, gelernt hatte; diese Auflösung heißt bei Borel aqua magneticae longinquo agens, weil sie mit Bleießig gemachte Schriftzüge, selbst durch viele Blätter Papier oder ein Brett hindurch, durch ihren Dunst schwarz und sichtbar mache). Zeller schrieb vor, eine Unze Auripigment und zwei Unzen gebrannten Kalk gepulvert mit so viel Wasser eine Viertelstunde lang zu kochen, daß man nachher zwei Unzen klare Flüssigkeit abgießen könne; diese bildete die sogenannte Würtemberger Weinprobe *), nach deren Anzeige man unbedenklich bei gerichtlichen Untersuchungen verfuhr, bis 1779 Delius in Erlangen zeigte, daß bei ihrer Anwendung auch ein schwarzer Niederschlag erfolgen kann, wenn kein Blei zugegen ist. Fourcroy und Hahnemann schlugen 1787 gleichzeitig die Anwendung des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers zur Auffindung des Bleies vor; Fourcroy empfahl das reine Schwefelwasserstoffwasser, Hahnemann das angesäuerte, weil es nur das Blei, nicht das etwa im Wein enthaltene Eisen, mit dunkler Farbe niederschlägt; zuerst schrieb er vor, die Probestlüssigkeit aus Kalkschwefelleber mit Wasser, Weinstein und etwas Salzsäure, 1795, sie aus Kalkschwefelleber und Weinsäure zu bereiten; die so dargestellten Präparate wurden als Hahnemann'sche Weinproben bezeichnet.

Schwefelblei.

Das kohlen saure Bleioryd war den Alten bekannt. Schon im 4. Jahrhundert vor Ehr. beschreibt Theophrast in seiner Schrift *περι λίθων* (über Steine) die Zubereitung des Bleiweißes; man setze Blei der Einwirkung von Essig aus, und krake nach einiger Zeit die entstehende Substanz ab. Das Abgeschabte reibe und behandle man mit Wasser; das zuletzt sich absetzende sei *ψευδιον*. Dioskorides, Plinius und Vitruv berichten über dieselbe Darstellungsweise, die Ersteren erwähnen aber außerdem noch einer andern, wonach psimythium oder cerussa auch so entstehe, daß man die Auflösung von Blei in Essig zur Trockne bringe. Es wurde somach essigsaureres Blei mit dem Bleiweiß verwechselt, ebenso wie auch das gebrannte Bleiweiß von dem ungebrannten nicht genau unterschieden worden zu sein scheint. — Bleiweiß wird bei Geber erwähnt, der in seiner *Summa perfectionis magisterii* sagt: *plumbum ponendo super vaporem aceti fit*

Bleiweiß.

*) Zeller selbst und nach ihm wieder Demachy 1770 machten darauf aufmerksam, daß auch andere Arten Schwefelleber dieselben Dienste thun, wie die aus Auripigment und Kalk bereitete.

Bleiweiß.

cerussa; aber in seiner Schrift de investigatione magisterii glaubt er es zu reinigen, indem er es in essigsaures Salz verwandelt (vergl. bei essigsaurem Bleioryd).

Allen Späteren ist das Bleiweiß gleichfalls bekannt; Basiliius Valentinius rieth aber schon, zu chemischen Arbeiten selbst bereitetes anzuwenden, weil das käufliche verfälscht sein könne. Wie schon Theophrastos das Bleiweiß neben den Grünspan gestellt hatte, so galten diese beiden Körper bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts für ähnliche Verbindungen. Wie Geber glaubte, das Bleiweiß werde durch Auflösen in Essig und Abdampfen nicht verändert, sondern nur gereinigt, meinte auch Libavius in seiner Alchymia (1595): Scobs Saturni solvitur acri aceto in lacteum liquorem, qui abstracta humiditate relinquit cerussam. N. Lemery behauptete in seinem Cours de chymie (1675), das Bleiweiß eigne sich am besten unter allen Bleipräparaten zur Auflösung in Essigsäure, weil es selbst schon solche Säure enthalte (à cause du vinaigre dont la ceruse est déjà empreinte). Noch Macquer scheint 1778 geneigt, das Bleiweiß für eine Verbindung von Essigsäure mit Blei anzusehen. Doch hatte Bergman schon 1774 in seiner Abhandlung de acido aëreo gezeigt, das Bleiweiß sei nur kohlensaures Bleioryd (calx plumbi aërata).

Chlorblei.

Die älteste auf das Chlorblei Bezug habende Beobachtung ist wohl die, welche Dioskorides anführt, daß λευκόρυπος (Silberglätte) mit Steinsalz und warmem Wasser weiß werde. Nach der Entdeckung und Benennung des Hornsilbers wurde das analoge Chlorblei als Hornblei, plumbum corneum, benannt. Hornblei, aus der Lösung des Bleies in Scheidewasser durch Salzwasser gefällt, anstatt Bleiweiß als Farbe anzuwenden, rieth Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi 1656. — Die gelbe Farbe, welche aus Chlorblei und Bleioryd besteht und jetzt als Casseler Gelb bekannt ist, wurde schon 1787 in England im Großen dargestellt; Turner, welcher damals ein Patent auf die Abscheidung des Natrons aus Kochsalz durch Bleioryd nahm, bereitete sie durch Calcination des weißen Rückstandes, der sich hierbei bildet. Daß sich das salzsaure Blei mit einem Ueberschuß von Bleioryd verbinden könne und dann bei der Calcination gelb werde, zeigte auch Bauquelin 1799.

Salpetersaures
Bleioryd.

Das salpetersaure Bleioryd kommt bereits in des Libavius Alchymia (1595) vor; es heißt hier calx plumbi dulcis. Fit per aquam for-

tem comminuto plumbo affusam vase in aqua frigida locato. Fit instar crystallorum.

Daß eine Legirung aus Zinn und Blei leichtflüssiger ist, als jeder dieser Körper für sich, war schon zu Plinius' Zeit bekannt, wie aus seinen Angaben über das Löthen dieser Metalle hervorgeht (vergl. Seite 131). Ein noch leichtflüssigeres Metallgemisch durch Zusatz von Wismuth darzustellen, versuchte zuerst Newton, wie mehrere seiner Landsleute versichern. Hombert empfahl 1699 eine Legirung aus gleichen Gewichtstheilen Blei, Zinn und Wismuth als besonders leichtflüssig zum Injiciren anatomischer Präparate. Die leichtflüssigste Mischung aus diesen Metallen darzustellen bemühten sich später besonders Valentin Rose der Ältere und Marggraf 1771 und d'Arcet 1775.

Leichtflüssiges Metall.

Das Eisen war den Völkern des Alterthums, über welche wir die genauesten Kenntnisse haben, bekannt. Moses erwähnt des Eisens und der Ofen, in welchen dieses Metall geschmolzen wurde, und läßt die Bekanntschaft mit demselben bis vor die Sündfluth zurückgehen, indem er aus jener Zeit Tubalcain als einen Künstler in Erz und Eisen nennt. Bei Homer wird auf die Bearbeitung des Eisens hingewiesen; die Griechen verlegten die erste Bekanntschaft mit dieser Kunst in die fabelhafte Zeit des Prometheus und der Cyclophen; nach Hesiod wurde die Kenntniß des Eisens von Phrygien nach Griechenland durch die Daktyler gebracht, welche zur Zeit des Minos (nach Einigen in dem 15. Jahrhundert vor Chr.) nach Kreta kamen. Aber noch in späterer Zeit war der Gebrauch des Eisens einigen Europa nahe wohnenden Völkern unbekannt; Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. berichtet dies von den Massageten, einem scythischen Volksstamme. Sicher ist, daß früher allgemein zu der Bereitung vieler Geräthschaften, welche jetzt aus Eisen verfertigt werden, Kupferlegirungen angewandt wurden, daß überhaupt die Bearbeitung des Eisens und die Verbreitung des Gebrauchs desselben lange Zeit weit hinter der des Kupfers und seiner Legirungen zurückblieb. Isidorus sagt im 7. Jahrhundert: *Ferri usus post alia metalla repertus est.* Agricola stellt in seiner Schrift *de veteribus et novis metallis* die Angaben der Alten über die erste Bear-

Eisen.

Eisen. beitung, Schmieden, Schweißen und Gießen, des Eisens zusammen: Fabricam ferrariam invenerunt Cyclopes, qui nobiles aerarii et ferrarii fabri fuerunt; conglutinationem ferri excogitavit Glaucus Chius; ejus fundendi artem Theodorus Samius.

Ueber die Darstellung des Eisens haben uns die Alten keine hinlänglich genaue Angaben hinterlassen, daß sie in Kürze mitgetheilt werden könnten, und zu einer weitläufigen Untersuchung ist hier nicht der Ort. Der Magneteisenstein scheint das Eisenerz gewesen zu sein, aus welchem hauptsächlich das Metall dargestellt wurde.

Reaktionen.

Nur wenige Anzeigen eines Eisengehaltes waren den Alten bekannt. Plinius sagt, wo Eisen natürlich vorkomme, werde dies leicht an der Farbe der Erde erkannt. Daß damals die Verfälschung des Grünspans mit Eisenvitriol durch Galläpfelsaft nachgewiesen wurde, habe ich im II. Theile, Seite 51, erwähnt. Wissenschaftlich angewandt wurde dieses Reagens durch Paracelsus, welcher mittelst desselben Eisen in Mineralwassern nachweisen lehrte. Daß Galläpfel, Eichenlaub, Granatäpfel, Blauholz und andere adstringirende vegetabilische Substanzen die Eigenschaft haben, mit Eisensolution eine schwarze Farbe zu geben, wußte Boyle; in dem zweiten Theil seiner Schrift: *The usefulness of experimental philosophy* (1671) gab er bereits an, wie man mit reinem Wasser schreiben könne (3 Theile calcinirter Vitriol, 2 Theile Galläpfel und 1 Theil arabisches Gummi sollen gepulvert auf Papier eingerieben werden; die mit reinem Wasser auf solches Papier gezogenen Schriftzüge färben sich sogleich schwarz). Boyle wandte auch den Magnet an, um Eisen nachzuweisen. Derselben Mittel, wie Boyle, bediente sich auch Fr. Hoffmann, um den Eisengehalt gewisser Mineralwasser nachzuweisen; der sich aus ihnen absetzende Ocker wirke nach passender Behandlung im Feuer auf den Magnet, und die Mineralwasser selbst geben frisch, ehe sich das Eisen aus ihnen abgesetzt habe, mit Galläpfeln eine purpurne Farbe, wenn wenig, eine schwarze, wenn viel Eisen darin enthalten sei. — Die Reaction auf Eisen mit Blutlaugensalz führte Marggraf 1751 in die analytische Chemie ein, bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Regen- und Schneewassers und verschiedener Berliner Brunnenwasser.

Vorkommen.

Hinsichtlich des Vorkommens des Eisens will ich hier noch der Entdeckung desselben in vegetabilischen Substanzen und im Blute erwähnen. Die Nachweisung eines Eisengehaltes war lange Zeit dadurch unsicher

gemacht, daß noch im 17. Jahrhundert ausgezeichnete Chemiker, wie z. B. Becher (vergl. Theil I, Seite 178), das bei der chemischen Behandlung gewisser Substanzen sich zeigende Eisen nicht für ausgeschiedenes, sondern für neu gebildetes hielten. N. L e m e r y zeigte 1702 vor der Pariser Akademie, daß manche Asche eisenhaltig ist, insofern eine magnetisirte Klinge auf sie einwirkt. Aber so eingewurzelt waren die alten Vorurtheile, daß St. J. G e o f f r o y noch 1705, als er bei der Verbrennung von Vegetabilien stets eisenhaltige Asche erhielt, an die Möglichkeit glaubte, dieses Eisen sei durch die Verbrennung neu erzeugt. L. L e m e r y bewies hingegen 1706, dieses Eisen sei nur abgeschiedenes. G e o f f r o y vertheidigte seine irrige Ansicht 1707; er behauptete, allerdings lasse sich Eisen künstlich erzeugen, denn Thon mit Leinöl getränkt und geglüht enthalte jetzt mehr von diesem Metall, als vor dem Glühen darin gewesen sei. L e m e r y widerlegte ihn nochmals 1708. — Den Eisengehalt des Blutes wies der Italiener M e n g h i n i in den Denkschriften der Akademie zu Bologna 1747 nach.

Die Brüchigkeit mancher Arten von Schmiedeeisen mußte früh bekannt sein; schon P l i n i u s sagt, das Eisen sei sehr verschiedener Art, je nach dem Einfluß der Erde und des Himmels (der Herkunft). Einiges sei sehr weich, anderes fragile et aerosum. Was das letztere Beiwort ausdrücken soll, ist nicht klar; gewagt dürfte es sein, diesen Ausspruch dahin zu deuten, daß das brüchige Eisen Kupfer enthalte. B a s i l i u s V a l e n t i n u s sagt in dem zweiten Buche seines letzten Testaments, da wo er von dem Eisenerz, aber mit steter Bezugnahme auf das daraus darzustellende Eisen, handelt: »Der Eisenstein nimmt die höchsten Metalla an sich, Gold, Silber, Kupfer, Zinn und Blei, davon er spröde und ohnartig wird, aber Gold und Silber schaden ihm nicht, die machen ihn geschmeidig; welcher nun kupferflösig, oder mit geringen Metalls-Arten vermischt ist, der zerfällt auch leichtlich«. A g r i c o l a unterscheidet noch nicht die Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit; er sagt in seiner Schrift de re metallica auch nur, das schlechteste Eisen, welches auf dem Ambos unter dem Hammer wie Glas zerspringe, sei ferrum fragile et aerosum; ihm indeß ist wohl zuzutrauen, daß er das letztere Wort in der bestimmten Bedeutung als kupferhaltig gebrauchte. Auf welchen Beimischungen die Kaltbrüchigkeit und die Rothbrüchigkeit des Eisens beruhen, untersuchte 1751 B r a n d t; er urtheilte, daß die erstere Eigenschaft auf einer Beimischung von Arsenik, Wismuth oder Spießglanz beruhe, die

Vorkommen.

Kaltbrüchigkeit
und
Rothbrüchigkeit.

Kaltbrüchigkeit
und
Rothbrüchigkeit.

lehtere auf einem Gehalt an Schwefelsäure. J. C. F. Meyer in Stettin erhielt 1780 aus Gußeisen einen weißen erdartigen Körper; er betrachtete ihn als die Ursache der Kaltbrüchigkeit des aus Sumpferzen geschmolzenen Eisens, und stellte ihn aus solchem Eisen und aus diesen Erzen dar; er fand, daß man jenen Körper zu einem Korne von metallischem Aussehen schmelzen könne, und hielt ihn für ein neues Metall, welches er hydrosiderum oder Wassereisen nannte. Das weiße Pulver aus kaltbrüchigem Eisen, welches nach dem Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure zurückbleibt, untersuchte 1781 auch Bergman; auch er schmolz es mittelst eines Flußmittels und Kohle zu einem metallischen Korne, und erklärte dieses für ein neues Metall, welches er siderum nannte. Aber schon 1784 berichtigte Meyer seine früheren Angaben dahin, das Wassereisen sei Eisen mit Phosphorsäure verbunden. Gleichzeitig fand dies auch Klaproth. Beide Chemiker bewiesen die Zusammensetzung des Wassereisens durch Synthese, analytisch zeigte sie zuerst Scheele 1785. So wurde erkannt, daß der Phosphor das Eisen kaltbrüchig macht.

Stahl.

In den Schriften der Israeliten findet sich keine Angabe, welche auf Härtung des Eisens durch Ablöschen im Wasser zu beziehen wäre. Bei den Griechen war diese Kunst früh bekannt; Homer sagt, als dem Polyphem das Auge durch Ulysses mit einem glühenden Pfahle ausgebrannt worden sei, habe es gezischt, wie wenn ein Schmied ein großes Beil oder eine Art in kaltem Wasser ablösche, denn davon erhalte das Eisen seine Härte. Vorzügliche Kunstfertigkeit in der Bearbeitung des Eisens und Stahls schrieben die Alten den Chalybern zu, einer am schwarzen Meere wohnenden Völkerschaft; von diesem Namen soll dem Stahl bei den Griechen und Römern die Benennung *χάλυψ*, chalybs, beigelegt worden sein.

Ueber die Bereitung des Stahls bei den Alten fehlen genauere Nachrichten; einige unvollständige Angaben deuten darauf hin, daß man durch Umschmelzen des Roheisens ein stahlartiges Eisen gewonnen habe. Damals auch schon herrschte die noch jetzt hin und wieder gehegte Ansicht, Eisen oder schlechter Stahl verwandle sich durch längeres Aufbewahren unter der Erde in guten Stahl, indem der Rost die unedleren Bestandtheile ausziehe.

Plinius drückt sich über das Härten des Stahles so aus, daß man schließen möchte, die verschiedene Härte, welche glühendes Eisen oder Stahl durch das Ablöschen annimmt, habe man als auf der Verschiedenheit des dazu angewandten Wassers beruhend betrachtet; feinere Instrumente, sagt

Plinius noch, pflege man durch Ablöschen in Del zu härten, da sie durch Wasser zu brüchig und spröde würden. (Nucleus ferri excoquitur in formacibus ad indurandam aciem. — Summa autem differentia in aqua est, cui subinde candens immergitur. Haec alibi atque alibi utilior mobilitavit loca gloria ferri, — — quum ferraria metalla in his locis non sint. — — Tenuiora ferramenta oleo restingui mos est, ne aqua in fragilitatem durentur.)

Später hielt man allgemein den Stahl für ein besonders reines Eisen. Basilius Valentinus nennt ihn in seinem letzten Testament »das härteste, gereinigste, geschmeidigste Eisen«. Agricola lehrt in seiner Schrift de re metallica Feischstahl auf die noch gebräuchliche Art bereiten; auch er hält den Stahl für ein reineres Eisen, und bezeichnet ihn in seiner Schrift de natura fossilium als ein ferrum saepius liquefactum et a recrementis (von den Schlacken) purgatum. Libavius, in dem zweiten Theile seiner Commentariorum Alchemiae (1606), vergleicht die Darstellung des Stahls aus dem Eisen mit der Bereitung des Cementkupfers durch Eisen: Ferrum mutatur in aciem fluorum mineralium et extinctionis adjuvamento, et in cuprum auxilio chalcanti. Deutlich spricht seine Ansicht über die Verwandlung des Eisens in Stahl M. L'Emery in seinem Cours de Chymie (1675) aus: Le fer est un métal fort poreux, composé de sel vitriolique, de soufre et de terre mal liez et digerez ensemble. — On le reduit en acier par le moyen des cornes ou des ongles d'animaux, avec lesquelles on le stratifie et ensuite on le calcine; ces matières contenant beaucoup de sel volatile qui est Alkali, tuent les acides du fer qui tenoient ses pores ouverts, et le rendent plus compacte. Diesen irrigen Ansichten wollen wir gleich die des Franzosen Demeste beifügen, welcher 1779 in seinen Lettres sur la chymie etc. behauptete, in dem gemeinen Eisen sei Zink enthalten, und auf der Entfernung dieser Beimischung beruhe die Verwandlung des Eisens in Stahl.

Stahl und die zunächst auf ihn folgenden Chemiker hatten über den Unterschied zwischen Stahl und Eisen eine Ansicht, die zwischen der früheren und der neueren in der Mitte steht. Nach ihnen ist der Stahl Eisen im vollkommeneren metallischen Zustande; gemeines Eisen soll noch erdige Theile enthalten, Stahl hingegen mit Phlogiston gesättigt sein. Doch findet man nicht angegeben, daß in dem Anfange des 18. Jahrhunderts bereits das vermeintliche Phlogiston im Stahl specieller als Kohle gedeutet worden sei.

Stahl.

Die eben erwähnte Ansicht theilte auch Reaumur, dessen 1722 zuerst erschienene Schrift: *L'art de convertir le fer forgé en acier*, mit Recht hochgeschätzt wurde. Reaumur sah zwar ein, daß der Stahl in mancher Beziehung ein Mittelding zwischen Gußeisen und Schmiedeeisen ist, allein er hielt diese Erkenntniß nicht fest, sondern betrachtete das Schmiedeeisen als den Uebergang von Gußeisen zu Stahl bildend; Gußeisen führe noch viele unmetallische, schlackige und schweflige Theile bei sich, Schmiedeeisen sei von diesen freier aber enthalte noch Eisenkalk, Stahl sei völlig metallisches Eisen. Brandt äußerte sich 1751 dahin, der Stahl enthalte mehr brennbare Bestandtheile, als das Schmiedeeisen, was er ziemlich undeutlich so ausdrückte: wenn das eigenthümliche brennbare Wesen des Eisens durch den Zusatz solcher Materien vermehrt werde, die eine ziemlich feuerbeständige Fettigkeit enthalten, so werde Stahl daraus. Besonders wichtig für die Erkenntniß dieses Gegenstandes waren die Versuche Bergman's (1781). Dieser widerlegte die Ansicht, Stahl sei reicher an Phlogiston oder in einem vollkommeneren Zustande der Metallicität als Eisen; bei dem Auflösen von Gußeisen, Stahl und Schmiedeeisen gab das erste am wenigsten, das zweite mehr und das dritte am meisten Wasserstoffgas, und indem er die entwickelte Menge dieses Gases als den Maßstab des Phlogistongehaltes betrachtete, schloß er, Stahl enthalte weniger Phlogiston, als Schmiedeeisen; zur Controle dieser Folgerung untersuchte er auch, wieviel Stahl und wieviel Schmiedeeisen nöthig sind, um ein gewisses Gewicht Silber aus seiner schwefelsauren Lösung zu präcipitiren (wie er dadurch den Phlogistongehalt bestimmen zu können glaubte, siehe Theil II, Seite 362, und Theil III, Seite 143), und die Versuche bestätigten seine Ansicht. Dagegen fand er im Gußeisen mehr Graphit, als in dem Stahl, und in diesem mehr, als in dem Schmiedeeisen. Bergman erklärte diesen Graphit nicht geradezu für gewöhnliche Kohle, sondern definirte ihn, wie Scheele (vergl. Theil III, Seite 290) gethan hatte, als eine brennbare Verbindung aus Luftsäure und Phlogiston. Gußeisen geht nach Bergman in Stahl über durch Verminderung seines Gehaltes an Graphit und Vermehrung seines Gehaltes an Phlogiston, Schmiedeeisen umgekehrt.

Ähnlich sprach sich über den Unterschied zwischen Stahl und Schmiedeeisen der Schwede Rinmann 1782 aus; auch er hob hervor, daß Schmiedeeisen bereits eine vollkommen metallische Substanz ist. Dieses muß nach ihm, um zu Stahl zu werden, noch mehr Phlogiston aufnehmen, als

zur vollkommenen Metallicität erforderlich ist; aber er erinnerte ausdrücklich, er verstehe hier unter Phlogiston nicht das gewöhnlich mit diesem Namen bezeichnete Element, sondern das, was man sonst Plumbago (Graphit oder Bleisblei) nenne. Auf seine Untersuchung folgte die von Monge, Vandermonde und Berthollet gemeinschaftlich ausgeführte und in den Mémoires der Pariser Akademie für 1786 publicirte. Nach ihnen enthält das Gußeisen Kohle und Sauerstoff; die verschiedenen Arten von Gußeisen entstehen je nach der verschiedenen Menge beigemischter Kohle; Schmiedeeisen ist das reinste Eisen, hält aber auch noch etwas Kohle und sehr wenig Sauerstoff; Stahl ist durchaus metallisirtes (sauerstofffreies), aber kohlenhaltiges Eisen. Bei der Stahlbereitung durch Cémentation durchdringe die Kohle das Eisen. In demselben Jahre kam Guyton de Morveau zu denselben Folgerungen. Kirwan bestritt 1787, daß die Kohle einen so compacten Körper, wie Eisen, bei der Stahlbereitung durchdringen könne, wurde aber durch Monge 1788 widerlegt (vergl. Theil III, Seite 162). Das Schmiedeeisen wurde bald als sauerstofffrei betrachtet (so von Clouet 1799), aber im Gußeisen nahmen Mehrere noch im Anfange dieses Jahrhunderts einen Sauerstoffgehalt an.

Indischer Stahl war schon bei den Alten sehr geschätzt; der jetzt als *Wootz* bezeichnete wurde 1795 bekannt, wo einige Stücke desselben aus Bombay an die Royal Society nach London geschickt wurden; G. Pearson untersuchte ihn damals, aber erst Faraday und Stodart fanden 1819, daß er seine auszeichnenden Eigenschaften einem Gehalt an Aluminium verdankt.

So früh auch schon Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff bekannt und angewandt waren, so spät wurden erst die einzelnen Drydationsstufen dieses Metalls genauer unterschieden und bestimmt. Eisenrost soll bereits von Aeskulap (den man in das 16. Jahrhundert vor Chr. *arzneilich* gebraucht worden sein; bei Dioskorides wird außerdem auch *σκαπλιά σιδήρου* (Hammer Schlag?) genannt, als ein ähnliches, aber weniger wirksames Mittel wie der Eisenrost. Auch *αιματίνης*, Blutstein, wird bei Dioskorides erwähnt; dieser führt noch an, daß man den Blutstein auch durch Brennen (Glühen) des Magnetsteins bereite, und bei dem Magnet erinnert er abermals, daß Einige den geglähten für Blutstein verkaufen.

Dryde des Eisens.

Oxyde des Eisens.

Plinius erwähnt in gleichem Sinne des Eisenrostes, des Hammerschlagens (*squamae ferri*) und des Magnets. Der Magnet selbst wurde nach ihm manchmal auch *sideritis*, Eisenstein, genannt; als eine Abart des Magnets wird hier der Blutstein angeführt, dabei aber bemerkt, er habe nicht dieselbe Wirkung auf das Eisen, wie der erstere. Deutlich spricht sich Plinius noch aus über die Anziehung des Eisens durch den Magnet, und darüber, daß sich diese anziehende Kraft auf das Eisen übertragen läßt (so z. B. wo er von dem Eisen handelt: *De magnete lapide suo loco dicemus, concordiaque quam cum ferro habet. Sola haec materia vires ab eo lapide accipit, retinetque longo tempore, aliud apprehendens ferrum*). Auch auf einzelne Beobachtungen über die Anziehung zweier Magnete und über die Abstoßung von (magnetisirtem) Eisen durch den Magnet deutet Plinius hin, aber er berichtet unvollständig und deshalb irrig; als ein Kennzeichen des äthiopischen Magnets betrachtete man es z. B., daß er auch einen anderen Magnet anziehe; als eine besondere Eigenschaft eines gleichfalls in Aethiopien vorkommenden Minerals, Eisen abzustößen. (Ueber den Ursprung des Namens Magnet vergl. Seite 83; bei Plato und bei Theophrast kommt dieses Mineral auch unter dem Namen des Heraklitischen Steins vor, welcher daher rühren soll, daß der Fundort des Magnets, Magnesia in Lydien, auch Heraklea geheißen habe.)

Rothes oder gelbrothes Eisenoxyd wurde bei den abendländischen Chemikern gewöhnlich als *crocus martis* bezeichnet; dieser Name kommt in den lateinischen Uebersetzungen von Geber's Schriften vor. Die schwarzen Verbindungen von Eisen mit Sauerstoff wurden seit 1735 als *aethiops martis* bezeichnet; in diesem Jahre beschrieb unter diesem Namen L. Bermy die Verbindung, welche aus Eisenfeile und Wasser an der Luft entsteht. Nur wenige Angaben über die verschiedenen Methoden, wie der *crocus martis* dargestellt wurde, will ich hier mittheilen. Basilius Valentinus weist in seinem letzten Testament auf die Bereitung desselben durch Glühen des Metalls hin. Libavius beschreibt in seiner *Alchymia* viele Darstellungsweisen jenes Präparats; die durch Glühen des Metalls und Schlammes des gebildeten Oxyds schreibt er dem *Abucases* zu; unter andern erwähnt er auch der, eine Auflösung von Eisen in Essig abzdampfen und calciniren. Durch Glühen mit Salpeter und Auslaugen lehrte den nach ihm benannten *crocus martis* Zwelffer 1652 bereiten. — Colcothar oder Colchotar wird bei Basilius Valentinus genannt, in seiner Wieder-

hellung von dem großen Stein der uralten Weisen; er erwähnt seiner im Zusammenhang mit der Darstellung der Schwefelsäure, und scheint bereits darunter den Rückstand von der Destillation des Vitriols verstanden zu haben.

Lange Zeit unterschied man die verschiedenen Drydationsstufen des Eisens nicht nach ihrer Zusammensetzung, sondern nach ihrer medicinischen Wirkung. Doch nahmen schon die Anhänger der phlogistischen Theorie an, der Eisenkalk könne sich in verschiedenen Verhältnissen mit Phlogiston verbinden. Scheele zeigte 1777, daß der Niederschlag aus Eisenvitriollösung mit kauftischem Alkali in lufthaltigem Wasser oder an der Luft zu *crocus martis* wird, und daß dabei Sauerstoff verschwindet. Lavoisier unterschied in seiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Eisen in den Pariser Memoiren für 1782 zwei Drydationsstufen dieses Metalls, den *aethiops* und den *Ocker*; als ersterer sei es in der schwefelsauren Lösung enthalten, als letzterer in der mit Salpetersäure in der Wärme bereiteten. Doch waren seine Angaben über den Sauerstoffgehalt der Dryde sehr schwankend. In dem Anfang dieses Jahrhunderts herrschte große Verschiedenheit in den Ansichten über die Zahl der Drydationsstufen des Eisens. Berthollet nahm an, es existire deren eine große Menge (vergl. Theil II, Seite 321 f.); Proust nahm deren nur zwei als eigenthümliche an, das Eisenoryd und das Eisenorydul, und betrachtete die anderen von verschiedenen Chemikern angenommenen als Verbindungen oder Mengungen der genannten. Proust's Ansicht vertheidigte 1807 Bucholz, während Thénard zu derselben Zeit sich für Berthollet's Meinung erklärte. Gay-Lussac nahm 1811 außer dem Eisenoryd und dem Eisenorydul noch Eine intermediäre Verbindung als eine selbstständige an. Die jetzigen Ansichten über diesen Gegenstand befestigte Berzelius.

In Beziehung auf die von Fremy 1840 entdeckte Eisensäure liegen schon aus früherer Zeit Beobachtungen vor, welche auf die Bildung einer intensiv gefärbten Verbindung von Eisen mit Kali gingen, und später lange unberücksichtigt blieben. Stahl bemerkt in seinem Specimen Becherianum (1702): *Alcali solvit ferrum, combustione ferri dextra cum nitro; unde sal alcali nitri, causticum remanens, aliquam portionem ferri ita solvit, ut amethystino-purpureo colore limpido, etiam per filtrum siccum ducat.* Genau hundert Jahre später erschien in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie eine Arbeit von Ekeberg über die *Yttererde*; dieser

Dryde des Eisens.

Eisensäure.

Eisensäure.

Chemiker spricht hier von dem Verhalten des Gadolinitz bei dem Glühen mit Kali, und er bemerkt, daß man aus der dabei sich zeigenden Färbung nicht unbedingt nur auf Mangangehalt schließen dürfe. Er sagt: »Als ich eine starke Schmelzung vornahm, bekam die alkalische Auflösung eine dunkelrothe Pontackfarbe. Als ich sie abgoß und in die Wärme stellte, setzte sie einen ziegelrothen Eisenkalk ab«. In einer Note erinnert er zu dem ersten Satz: »die rothe Farbe beruht nicht auf dem Braunstein, denn ich habe gefunden, daß schon das Eisen allein bei seiner Auflösung in kauftischer Lauge die schönste Purpurfarbe geben kann, wenn nehmlich das Rösten vorhergegangen ist«.

Schwefel Eisen.

Das natürlich vorkommende Schwefel Eisen wurde bei den Alten von dem Kupferkies nicht gehörig unterschieden; πυρίτης, pyrites, Feuerstein, scheint den Eisenkies wie den Kupferkies bedeutet zu haben. Dioskorides sagt: πυρίτης είδος έστι λίθου, άφ' ου χαλκός μεταλλεύεται ηγέρτερον μέντοι τον χαλκοειδη, εύχερωσ δέ σπινθηρας άφιέντα (Der Pyrites ist eine Art Stein, aus welcher Erz [Kupfer] dargestellt wird; zu nehmen ist der wie Erz aussehende, und welcher leicht Funken giebt). Hier gehen einzelne Angaben bestimmt auf Kupferkies, welcher doch viel sparsamer Funken giebt, als der Eisenkies. Uebrigens wurde nach Dioskorides der Pyrites mit Honig gebrannt arzneilich angewandt. Plinius unterscheidet schon mehrere Arten von Pyrites; nach ihm nennen Einige die Steinart, aus welcher Mühlsteine verfertigt werden, Pyrites, weil sie viel Feuer gebe; ein anderes Mineral dieses Namens sei dem Erz ähnlich, und nun wird des Dioskorides Bericht über den Pyrites mitgetheilt; endlich gebe es nach Einigen eine dritte Art Pyrites, welche vorzüglich leicht Feuer gebe und am schwersten sei; diese diene vorzüglich zum Feuer schlagen. — Noch Agricola unterschied Eisen- und Kupferkies nur als Varietäten eines Minerals, doch auch in Rücksicht auf die Producte, die man daraus erhalten kann (Kupfer oder Eisenvitriol); nach dem erklärenden Register in seinen metallurgischen Schriften ist: »Pyrites, Kis; pyrites argenteo colore, Wasser oder weißer Kis; pyrites aureo colore, gelb Kis oder Kupferkis; pyrites atramenti sutorii parens, Atramentstein«.

Schwefelsaures
Eisenvitriol.

Den Eisenvitriol scheinen die Alten nicht im reineren Zustande gekannt zu haben; doch bestand wohl zum größten Theil aus ihm, was die Römer atramentum sutorium nannten (vergl. Theil II, Seite 51), aber es wurde

dieses von dem Kupfervitriol nicht unterschieden. Außerdem wurden eisen-
vitriolhaltige und alauhaltige Salze mit einander verwechselt (vergl. a. a. D.
und Seite 56 ff. in diesem Theil). Nach Plinius hatte das atramentum
sutorium eine bläuliche Farbe; dieses wurde aus natürlich vorkommenden
Wassern durch Abdampfen erhalten; man stellte auch künstliches dar, von
blässerer Farbe, welches man für weniger wirksam hielt. Das atramentum
sutorium wurde in der Arzneikunde und zum Schwärzen des Leders ange-
wandt (vergl. bei Kupfervitriol).

Schwefelsaures
Eisenoxydul.

Geber scheint den Eisenvitriol gekannt zu haben; wenigstens schreibt
er zu der Bereitung des Aethers vor, vitriolum rubificatum, wie es
in der späteren lateinischen Uebersetzung heißt, zu nehmen, was wohl nur
als gerösteter Eisenvitriol gedeutet werden kann. Mit Bestimmtheit er-
wähnt des grünen Vitriols zuerst Albertus Magnus (vergl. Theil III,
Seite 63), aber über die Art der Darstellung desselben ist auch aus jener
Zeit Nichts bekannt. Basilius Valentinus lehrt in seinem Traktat
von natürlichen und übernatürlichen Dingen grünen Vitriol darstellen:
»Nimm oleum vitrioli, solvir darin martem; mache einen Vitriol daraus«;
in dem vierten Buch seines letzten Testaments giebt er eine gleiche Vorschrift,
und schreibt vor, den Eisenvitriol durch Rösten in ein rothes Pulver zu ver-
wandeln. Schwefeleisen und daraus Vitriol zu bereiten lehrt er in seinen
Schlußreden: »Limaturam martis und Sulphur ana, calcinirs im Ziegel-
ofen bis es Purpurfarbe werde, darauf geuß desillirtes Wasser, so extrahirt
es ein schön grün Wasser; das zeuch ab ad tertias, laß schießen, so hast du
einen künstlichen Vitriol«.

Agricola spricht in seiner Schrift de re metallica von Pyrites, der
durch Verwittern Eisenvitriol gebe, und von solchem, der erst geröstet werde,
damit er dann zu Vitriol verwittere; die letztere Bereitungsart vergleicht er
mit der des Alauns: pyritae atramentosi, qui in numero mistorum sunt,
et aluminosi urantur, aquis diluantur, dilutum coquatur in cortinis
plumbeis donec densetur in atramentum sutorium. In seiner Schrift
de ortu et causis subterraneorum sagt er ausdrücklich, hellgrüner Vitriol
entstehe aus Eisenkies (atramentum sutorium subviride nascitur e pyrite
pallido).

Die Reinheit des Eisenvitriols zu prüfen, lehrte N. Lemery 1675
in seinem Cours de chymie: Pour faire l'esprit de vitriol, il faut prendre
un vitriol vert d'Angleterre, lequel étant frotté sur le fer, ne le fait

Schwefelsaures
Eisenorydul.

point changer de couleur, ce que montre qu'il ne participe point du cuivre. Um kupferhaltigen Eisenvitriol von dieser Verunreinigung zu befreien, schrieb *Vigani* in seiner *Medulla chymiae* 1683 vor, den unreinen Vitriol mit metallischem Eisen so lange in Berührung zu lassen, bis alles Kupfer ausgefällt ist.

Daß Schwefel und Eisenfeile in Berührung mit Wasser sich stark erhitzen, wurde durch *N. Lemeroy* 1700 bekannt, welcher damit kleine *Vulcane* nachbildete. Daß ein Gemenge von Schwefel und Eisen bei dem Verwittern Eisenvitriol giebt, beobachtete *Lefevre* 1730.

Darüber, auf was die Umwandlung des verwitternden Eisenkieses in Eisenvitriol beruht, wurden sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen. *Maryow* meinte in seinem Traktat *de sal-nitro etc.* (1669), der *spiritus nitro-aëreus* trete aus der Luft an den Schwefel des Kiesel und verwandle ihn in Säure, welche sich mit dem Metall zu Vitriol verbinde: *Vitriola e lapide, seu potius gleba salino-sulphurea, quam vulgo marchasitam vocant, conficiuntur; e qua igni commissa flores sulphuris vulgaris copiosius ampla eliciuntur; postquam autem gleba ea aëri, astrisque pluvii aliquandiu exposita est, et dein, prout ejus fert natura, sponte sua fermentata est, eadem vitriolo ubertim impraegnabitur. Nimirum spiritus nitro-aëreus cum sulphure metallico marchasitarum istarum effervescens, partem earum fixiorem in liquorem acidum convertit, qui mox ab ortu suo particulas metallicas lapidis dicti adoritur evocatque, tandemque cum iis in vitriolum coalescit. Henckel* hingegen glaubte in seiner *Pyritologia* (1725), die Luft liefere dem Kiesel salzige oder saure Theile, durch welche er zu Vitriol werde. *Brandt* meinte in den Abhandlungen der *Stockholmer Akademie* für 1741, der geröstete oder verwitternde Eisenkiesel ziehe aus der Luft nur Feuchtigkeit an, um zu Vitriol zu werden. *Lavoisier* zeigte in den *Memoiren der Pariser Akademie* für 1777, daß der Schwefelkiesel bei dem Verwittern Sauerstoffgas absorbiert, und erklärte hieraus die Bildung des Vitriols den antiphlogistischen Grundfägen gemäß. Diese Ansicht wurde zwar von den Gegnern *Lavoisier's* bestritten (weil denn z. B. *Scopoli* 1783 dagegen einwandte, die Luft in den Scherzgruben, wo stets viele Kiesel verwittern, sei sehr gut zum Athmen, und zeige in keiner Weise Mangel an Sauerstoff; es sei anzunehmen, in den Kiesel sei nicht so viel Phlogiston enthalten, daß alle darin befindliche Schwefelsäure zu Schwefel gemacht sei; die freie Schwefelsäure ziehe Feuer

figkeit aus der Luft an, und nur auf dem Zutreten von Wasser zum Rieß beruhe die Vitriolbildung), aber mit der Anerkennung der übrigen antiphlogistischen Lehren gleichfalls allgemein angenommen.

Schwefelsaures
Eisenoxydul.

Daß sich eine Auflösung von Eisenvitriol an der Luft trübt, erklärte bereits Bergman als auf der Einwirkung des Sauerstoffgases (der reinen Luft) beruhend; das Eisen in der Lösung werde dadurch stärker verkalkt, und da es in diesem Zustande mehr Säure zur Lösung nöthig habe, als vorhanden sei, falle es nieder (Eisenvitriollösung bleibe klar, nisi menstruum sorbuerit aërem purum, qui phlogiston fortissime attrahit, ideoque hujus portionem basi vitrioli eripit; sed haec calcinata jam plus quam antea requirit acidi, ut suspensa haereat, quod si non additur, ferrum sub ochrae facie necessario decedit, sagt er in seiner Dissertatio de analysi aquarum 1778).

Wässeriges Eisenchlorid kannte Glauber; in seinen novis furnis philosophicis (1648) lehrt er oleum martis bereiten; man soll Eisen in Salzsäure lösen und in einem Kolben abdampfen; »in fundo bleibt eine blutrothe massa, welche so hitzig als ein Feuer auf der Zunge ist. — Sie muß vor der Luft wohl bewahrt werden, sonst fließt es in ein geel oleum. — Wenn man solche rothe massam, ehe sie in ein oleum zerfließen, in ein oleum arenae vel silicum« (kieselsaures Kali) »leget, so wächst in einer oder zwei Stunden ein Baum daraus mit Wurzeln, Stamm, vielen Nesten und Ästigen, wunderbarlich anzusehen«. Diese Vegetation wurde Glauber's Eisenbaum genannt; als Lemeray's Eisenbaum wurde der Niederschlag bezeichnet, den fixes Alkali in salpetersaurer Eisensäure hervorbringt, und an welchem L. Lemeray 1706 dendritische Structur wahrnahm. — Boyle's Experimenta et observationes physicae (1690) enthalten die Wahrnehmung, daß sich aus einer Auflösung von Eisen in Salzsäure Krystalle bilden können, welche in Weingeist löslich sind.

Chloreisen.

Die Auflösung des Eisenchlorids in Weingeist bildete während des vorigen Jahrhunderts ein Geheimmittel, welches großes Aufsehen machte und dessen Vereitung viele Chemiker suchten. Der russische General Bestuscheff-Kammin, geleitet durch das Studium des Basiliius Valentinus und anderer Alchemisten, stellte jenes Heilmittel um 1725 zuerst dar, welches nach ihm als Bestuscheffsche Nerventinctur benannt wurde; durch einen Gehülfen ihm wurde die Vereitung an einen französischen Officier, Lamotte,

Chlor Eisen.

verrathen, nach welchem die Arznei auch Lamotte's Goldtropfen genannt wurde. Allgemein wurde sie für ein Goldpräparat gehalten, und ihre Bereitung blieb das Geheimniß Weniger bis zu 1780, wo die russische Regierung den Darstellungsproceß von den letzten damit vertrauten Personen kaufte und 1781 bekannt machte. Hiernach sollte Schwefelkies und Aes-sublimat mit einander erhitzt, das entstehende Eisenchlorid durch mühsame Operationen isolirt und in höchst rectificirtem Franzbranntwein aufgelöst werden. Klaproth erkannte sogleich, daß es der langwierigen Bereitungswesen zur Darstellung dieser Arznei nicht bedürfe, und lehrte sie 1782 auf die später stets gebräuchliche einfachere Art bereiten.

Eisen-salmiak.

Eisenchloridhaltigen Salmiak kannte wahrscheinlich Basilus Valentinus, welcher in seinen Schlußreden sagt: »Man sublimirt auch den calcinirten rothen Vitriol und Salmiac, so wird ein Sublimat, der solviret sich in Dehl« (ist zerfließlich).

Kobalt.
Frühere Bedeutung
dieses Wortes.

Der Name Kobalt oder Kobalt war bereits gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in der bergmännischen und mineralogischen Sprache gebräuchlich; bei Basilus Valentinus kommt er vor. In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts findet sich jenes Wort bei Paracelsus und Agricola gebraucht; damals schon hatte es die zwei Bedeutungen, die jetzt durch Kobalt oder Kobalt ausgedrückt werden; man verstand darunter eine Art von Berggeistern und eine Art von Mineralien. Agricola sagt in seiner Schrift *de animalibus subterraneis*, wo er von den Dämonen handelt und nach Besprechung der grausamen und schädlichen: *Sunt deinde mites, quos Germanorum alii, et etiam Graeci, vocant Cobalos, quod hominum sunt imitatores.* — Zur Bezeichnung eines Minerals braucht schon Basilus Valentinus das Wort Kobalt, aber ohne nähere Erklärung; er stellt den darunter verstandenen Körper mit dem Zink und dem Wismuth zusammen (eine dahin bezügliche Stelle habe ich schon oben, Seite 116, mitgetheilt); in dem zweiten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Vor Gottes Thron stehen die sieben Erz=Engel, nach ihnen die sieben Planeten, ☉, ☽, und Sterne, mit den sieben Metallen=Gebürgen von ihrer Eigenschaft, als Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn, Bley, Quecksilber, darnach Vitriol, Antimonium, Schwefel, Wismuth, Kobalt, Allaun, Salz, samt allen andern Bergge-

nächsten«. Was Agricola als Mineralog Kobalt nennt, rechnet er im Allgemeinen zu dem Galtmei. In seiner Schrift *de re metallica* wollte Agricola jedes unter den Bergleuten gebräuchliche Wort lateinisch ausdrücken; zum besseren Verständniß seiner Arbeit stellte er selbst die von ihm angeordneten lateinischen Ausdrücke und die deutschen bergmännischen Bezeichnungen in besonderen Registern zusammen. Hier werden auch die verschiedenen Arten *cadmia* unterschieden: »*Cadmia fossilis* oder *lapis calaminaris*, Galtmei; *cadmia metallica*, Kobalt; *cadmia fornacum*, Ofenbruch«. An einer andern Stelle erläutert er: »*mistura* *cujus dimidia pars ex aere et argento constat*, kobelt«, und gleich darauf: »*liquor candidus primo e fornace defluens cum Goselariae excoquitur pyrites*, kobelt«. Auch im *Bermannus* stellt er den Kobalt mit der *Cadmia* zusammen: *Hoc genus metallici cobaltum vocant, Graeci vero cadmiam*; und an einem andern Orte derselben Schrift sagt er, nachdem er von dem Eisenkies gehandelt hat: *Sed est praeterea aliud genus ferrei quasi interdum coloris, cobaltum vocant, Graeci cadmiam, non multum differens a pyrite*. Deutscher beschreibt er hier das Mineral nicht; ebensowenig läßt sich mit Sicherheit erkennen, was *Paracelsus* unter Kobalt verstand. Dieser sagt in seinem ersten Traktat von Mineralien: »Es wird ein Metall aus den Kobaloten, derselbig Metall läßt sich gießen, fließt wie der Zink, hat ein besondere schwarze farb, über blei und eisen, gar mit kein glanz oder metallischer schein, leßt sich schlagen, hemmern, doch nicht so viel, daß er möchte zu etwas gebraucht werden«.

Seit jener Zeit kommt das Wort Kobalt in mineralogischen Schriften häufiger vor. Der Begriff, welchen man damit verband, war lange sehr unbestimmt; man scheint allgemein damit Mineralien bezeichnet zu haben, aus welchen man ungeachtet ihres metallischen Ansehens kein damals nutzbares Metall gewinnen konnte, und Kobalt bedeutete also, ähnlich wie Blende (vergl. Seite 123), täuschendes Erz. Später belegte man mit diesem Namen diejenigen Erze, welche das Glas blau färben, und in ihnen erkannte man endlich einen besonderen metallischen Grundstoff.

Klaproth fand in antikem blauen Glase kein Kobalt, aber *H. Davy* wies es in solchem nach, und auch in blauer Farbe, die aus dem Alterthume herstammte, wurde es aufgefunden. Hiernach scheint schon in früher Zeit bekannt gewesen zu sein, daß gewisse Erze das Glas blau färben, aber jeden-

Kobalt.
Frühere Bedeutung
dieses Wortes.

Färbung des
Glases mit Kobalt.
Saffre.

Färbung des
Glases mit Kobalt.
Zaffer.

falls war diese Kenntniß sehr beschränkt und unsicher, denn keiner der Alten erwähnt dieser blauen Färbung des Glases durch einen eigenthümlichen Stoff, und die meisten alten blauen Gläser sind auch durch Kupferoxyd und nicht durch Kobalt gefärbt. — Die besondere Wirkung der Kobalterz auf Glas wurde mit Bestimmtheit erst in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts entdeckt, und zwar soll dies durch einen Glasmacher Christoph Schürer im Erzgebirge geschehen sein. Das von diesem erhaltene blaue Glas wurde zuerst von Töpfern benutzt; bald ging es als Handelswaare bis Holland, und hier verfertigte man dann auch solches, und daraus gemahlene blaue Farbe, zu deren Bereitung gerösteter Kobalt aus Sachsen bezogen wurde.

Dieses geröstete und mit Sand gemengte Kobalterz wurde bald mit verschiedenen Namen bezeichnet. Wegen seiner Anwendung zur Bereitung blauen Glases mag man es Sapphir genannt haben, und daraus scheint Zaffer, Safflor und selbst Safran geworden zu sein. Diese Erklärung ist mir wahrscheinlicher, als die unten mitzutheilende des Libavius, wonach umgekehrt Zaffer aus Safran durch verdorbene Aussprache entstanden sein soll. Das Erz, welches durch Rösten zu Zaffer wird, wurde indeß damals nicht Kobalt, sondern, weil der Speiskobalt im Erzgebirge meist von Wismuth begleitet ist, Wismuthertz genannt, und wenn der Wismuth durch Ausfaigern getrennt war, hieß das Zurückbleibende Wismuthgrauen. Darauf bezieht sich des Agricola Angabe in seiner (1529 zuerst erschienenen) Schrift Bermannus, wo er von dem Wismuth spricht: *Torrere idem solent, atque ex ejus potiore parte metallum, e viliori pigmentum quoddam genus non contemnendum conficiunt.* — Viringuccio in seiner Pirotechnia (1540) erwähnt bereits der Zaffera und ihrer Anwendung, um Glas blau zu färben, aber er wußte ebensowenig, als Cardanus, Cäsalspinus, Porta und viele Andere bis gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, was diese Handelswaare eigentlich sei; selbst Libavius wußte es 1595 noch nicht, denn sonst hätte er sich wohl in seiner zu jener Zeit erschienenen Alchymia, wo er von der Nachahmung des Sapphirs spricht, nicht in der Art auf Porta bezogen, daß er nur sagt: *Porta quandam Zapharam habet et vitrum; est terra quaedam coeruleo colore tingens vitrum.* Doch hatte schon Agricola in dem wörterklärenden Register zu seiner (1546 zuerst erschienenen) Schrift *de re metallica* darüber Aufklärung gegeben, indem er sagte: »*Recrementum plumbi cinerei*« (Wis-

muthschlacke), »Zaffera, so blau ferbet«; auch Matthesius hatte es in einer 1559 gehaltenen und 1578 veröffentlichten Predigt angedeutet, indem er vom Wismuth sagt: »Am meisten braucht man es zu Farben, denn man brennt eine schöne blaue Farbe aus Wismuthgrauen, — — solche nennen die Töpfer Saffranfarbe«; und Libavius selbst sagt in dem 1606 erschienenen ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae: Recrementa (bismuthi) croceo colore placentia tinctoribus pictoribusque inserviunt, alibi etiam reverberii furno exercitata in Lazurium figulorum vitrariumque et similium transmutantur, titulo Zapharae (fors ex Germanorum safran, quo crocum indigetant) prostant. Genauere Angaben über die Bereitung der Zaffer machte Kunkel in seiner Glasmacherkunst 1679. — Schmalte, mit Kobalt blau gefärbtes und fein gemahltes Glas, heißt eigentlich smaltum, wie einige Schriftsteller des Mittelalters das deutsche Wort Schmelzglas lateinisch ausdrückten.

Färbung des
Glases mit Kobalt.
Zaffer.

Daß die blaufärbende Wirkung der Erze, die man zur Bereitung der Zaffer anwendet, auf dem Gehalt an einem eigenthümlichen Metall beruht, behauptete zuerst Brandt *). In seiner Abhandlung über die Halbmetalle, welche sich in den Schriften der Upsaler Akademie für 1735 findet, nennt er zuerst auch den Kobaltkönig als dahin gehörig. Auf das gemeinsame Vorkommen des Wismuths und der Kobalterze Bezug nehmend, bemerkt er, man verwechsle meist beide mit einander, aber der metallische Antheil der Kobalterze sei kein Wismuth; es sei in den ersteren ein eigenthümliches Halbmetall enthalten, welches sich mit Wismuth nicht legire und bei weitem strangflüssiger sei; reines Wismuth könne dem Glase keine blaue Farbe geben, sondern dies sei dem Kobalt eigen; die Lösung des Wismuths in Scheidewasser oder Königswasser werde schon durch reines Wasser weiß gefällt, während dies bei Kobaltsolution nicht der Fall sei, mit welcher fixes Laugensalz; einen nach dem Ausfüßen dunklen, flüchtiges Laugensalz einen rothen Niederschlag gebe. In einer Abhandlung in den Schriften derselben Akademie für 1742 beschrieb Brandt eine neue Art des Vorkommens von

Erkenntniß des
Kobalts als eines
eigenthümlichen
Metalls.

*) Georg Brandt war 1694 in der schwedischen Provinz Westmanland geboren; er studirte zu Upsala Chemie und Mineralogie, machte mehrere mineralogische Reisen und wurde dann zum Vorsteher des chemischen Laboratoriums zu Stockholm und zum Berggrath ernannt. Er starb 1768.

Erfenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls.

Kobalt; bisher hatte man dasselbe immer in Begleitung von Arsenik angetroffen, Brandt zeigte jetzt, daß es auch arsenikfrei (als Kobaltkies) vorkomme. Er bestätigte die große Strengflüßigkeit des Kobaltmetalls, dessen Magnetismus er bereits behauptete. Er widerlegte die Ansicht, daß die blaue Färbung der Schmalte auf der Wirkung von Eisen und Arsenik beruhe. — Doch leitete noch J. F. Henckel *) in seinen »kleinen mineralogischen und chymischen Schriften« (1744) die färbende Eigenschaft der Kobalterze von ihrem Eisengehalt ab, und Lehmann in seiner Cadmiologia (1761—1776) handelte weitläufig von dem Farbenkobalt, ohne in ihm ein eigenthümliches Metall als wesentlichsten Bestandtheil anzuerkennen; ja noch 1783 glaubten viele an die Wahrheit einer damals publicirten Nachricht, zu Wien habe man die Darstellung von Kobalt aus Eisen und Arsenik entdeckt, und bereite damit Schmalte. — Die Eigenthümlichkeit des Kobaltmetalls bestätigte Bergman 1780; nach ihm arbeiteten über dasselbe und seine Verbindungen vorzüglich Tassaert (1798), Bucholz (1799), Richter (1800), Thénard (1802), Proust (1806) und mehrere andere Chemiker, mit sehr verschiedenen Resultaten, namentlich in Bezug auf die Zahl der Verbindungen zwischen Kobalt und Sauerstoff. Die bestimmtere Festsetzung der Drydationsstufen dieses Metalls gehört der neueren Zeit an.

Kobaltsäure.

Auch die Beobachtungen, welche auf die Existenz einer Kobaltsäure schließen ließen, können hier nicht besprochen werden; wohl aber ist anzuführen, daß Brugnatelli 1798 die Existenz einer besonderen Kobaltsäure

*) Johann Friedrich Henckel, geboren 1679, lebte als Arzt zu Freiberg in Sachsen, widmete sich hauptsächlich der Mineralogie, Metallurgie und Chemie, und wurde berühmt darin. König August II. von Polen ernannte ihn zum Berggrath. Er starb zu Freiberg 1744. Von seinen Schriften sind hier zu nennen: »Pyritologia oder Kießhistorie« (1725); »Flora saturnizans, die Verwandtschaft des Pflanzen- mit dem Mineralreich« (1722); »Kleine mineralogische und chymische Schriften« (1744). Diese wurden zusammen in das Französische übersetzt (Oeuvres de Mr. Henckel, traduits de l'Allemand; 1760). Seine Abhandlung de appropriatione (vergl. Theil II, Seite 305) erschien 1727. Noch hat man von ihm mehrere kleinere Werke über sächsische Mineralwasser, und mehrere Abhandlungen in den Schriften der deutschen Naturforscher. Nach seinem Tode wurde der von ihm hinterlassene »Unterricht in der Mineralogie« (1747) herausgegeben, und noch später seine Correspondenz: »Mineralogische, chymische und alchymistische Briefe« (2 Theile; 1792—1794).

in der Zaffer behauptete, und daß Darracq, Gehlen und Bucholz erkannten, die vermeintliche Kobaltsäure sei nur Arseniksäure.

Die Kobalterze waren den früheren Chemikern deswegen auch interessant, weil sich aus ihnen sympathetische Dinten bereiten lassen; über die letzteren wollen wir hier einige genauere Angaben zusammenstellen.

Sympathetische
Dinte.

Unter sympathetischer Dinte verstand man jede Feuchtigkeit, mit der sich unsichtbare Schriftzüge ziehen lassen, die nach Belieben durch chemische Kunstgriffe gefärbt gezeigt werden können. Das älteste Kunststück dieser Art beruht auf der Schwärzung von Schriftzügen, die mit essigsäurem Blei gemacht sind, durch ein Decoct von Auripigment mit Kalk; es ist bereits (Seite 134 f.) angeführt worden, daß dasselbe zuerst 1653 durch Borel veröffentlicht wurde. Die beiden hier angewandten Flüssigkeiten wurden zuerst *agmae magneticae e longinquo agentes* genannt, später sympathetische Dinten. Man giebt an, dieser letztere Ausdruck sei durch *le Mort* eingeführt worden, weil in einer Sammlung chemischer Vorschriften, die 1684 als *Collectanea chymica Leydensia* erschienen, auch *atramentum sympatheticum* nach *le Mort* zu machen gelehrt wird. Aber schon in der Ausgabe von 1681 des *Cours de chymie* von N. Lemery werden die beiden genannten Flüssigkeiten als *encres appellées sympathiques* beschrieben (und die Wirkung als auf einer Präcipitation und Reduction des Bleies beruhend erklärt).

Allmählig wurden noch andere sympathetische Dinten bekannt, wie denn B. Homburg in einem vor der Pariser Akademie 1698 über diesen Gegenstand gehaltenen Vortrag außer Bleieffig und Schwefelleber auch Gold- und Zinnlösung, Spießglanzlösung und antimonialische Schwefelleber, und geistige Rosentinctur und verdünnte Vitriolsäure als sympathetische Dinten anführte. Der aus dem Kobalt entstehenden, die durch Erwärmung sichtbar werden oder die Farbe verändern, geschieht zuerst Erwähnung in der schon einmal (Seite 88) angeführten alchemistischen Schrift: »Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« von D. I. W., dessen Verfasser der Gotha'sche Leibarzt Jacob Waiz gewesen sein soll. Hierin wird angegeben, wenn man die (kobalthaltige) Bismuthminer mit Salmiac kochet und den Rückstand mit destillirtem Essig auskocht, so erhalte man nach der Abdunstung ein Salz, das in der Wärme grasgrün, bei dem Erkalten aber himmelblau, violett und endlich rosenfarben werde. Koche man

Sympathetische
Dinte.

das Wismuthertz mit destillirtem Essig, etwas Salz, Salpeter und Alaun, so lange bis der Essig rosenfarben werde, und dunste man dann gelinde bis zur Saftconsistenz ein, so sehe das Präparat in der Wärme grasgrün aus, und gehe bei dem Erkalten durch himmelblau und violett in die Rosenfarbe über. Neues Erwärmen bringe dieselbe Aufeinanderfolge der Farben hervor. Auch wenn man das Erz in Scheidewasser löse, Kochsalz zur Solution setze und zur Trockne abdunste, oder wenn man das Erz mit Glaubersalz schmelze, den Rückstand mit Salzsäure ausziehe und zur Trockne bringe, erhalte man ein Salz, das in der Kälte rosenfarben, in der Wärme grün sei.

Diese Versuche wurden wenig beachtet und die angezeigten Farbenveränderungen erst allgemeiner bekannt, als Hellot in den Pariser Memoiren für 1737 die Eigenschaften der Kobaltsolution als einer neuen sympathetischen Dinte beschrieb. Er wurde dadurch zur Untersuchung veranlaßt, daß 1736 ein Künstler aus Stolberg in Paris ein Salz zeigte, das in der Kälte roth, in der Wärme blau war, und das er aus einer *minera marchasitae* von Schneeberg, die zur Schmaltebereitung diene, gezogen haben wollte. Hellot bearbeitete viele Erze, um dieses Salz zu erhalten; er fand, daß die Lösung in Salpetersäure nur dann Schriftzüge giebt, welche in der Wärme grün werden, wenn man ein salzsaures Salz, das seine Säure leicht abgiebt, zugesetzt hat, und daß die Lösung in Salzsäure dieselbe Eigenschaft hat. Er bemerkte, der Theil des Kobalterzes gebe wohl der sympathetischen Dinte die Farbe, welcher auch das Glas bei der Schmaltebereitung blau färbe, allein er behauptete auch, man erhalte diese Dinte besser aus wismuthhaltigen Kobalterzen, als aus reinen.

Nach dem Bekanntwerden von Hellot's Arbeit wurde in Deutschland (noch 1737) angekündigt, schon vor sechs Jahren habe Professor Reichmeyer zu Jena diese sympathetische Dinte gekannt und in seinen Vorlesungen gezeigt. — Ob die Entdeckung derselben schon früher von einem Franzosen in Anspruch genommen wurde, oder ob folgende Note, welche sich in der Sammlung von Fr. Hoffmann's Schriften unter seiner, 1732 erschienenen, *Dissertatio de acido vitrioli vinoso* findet, erst später zugesetzt wurde, kann ich nicht entscheiden. In der Dissertation selbst steht, der Aether sei auch dienlich *ad extractionem variegati et mutabilis ex minera wismuthi parati coloris* (des salzsauren Kobalts?); die Anmerkung dazu lautet: *Hoc sal ex minera wismuthi paratum jam per aliquot lustra laboratoriiis germanis innotuit, unde ejus inventionem externi* (prout

nonnullis ipsorum solenne est) nullo jure sibi vindicare poterunt; dann wird richtig angegeben, das Salz sei schwach röthlich und werde bei jedesmaligem Erhitzen grün. — Uebrigens hielt man stets noch den Wismuth für mitwirkend an der Entstehung der Färbung; Pott sagt 1739 in seiner *Collectio observationum chymicarum*, aus der *minera bismuthi* werde die sympathetische Dinte erhalten. 1744 zeigte der württembergische Leibarzt Joh. Albr. Gesner in seiner *historia cadmiae fossilis metallicae sive cobalti*, daß nicht der Wismuth, sondern nur der Kobalt diese Dinte gebe.

Die am frühesten bekannte Verbindung des Nickels war der Kupfernickel, dessen zuerst von Hiärne 1694 erwähnt wird. Seiner Farbe wegen wurde dieses Mineral zuerst für ein Kupfererz gehalten, und die Vergeblichkeit der Bemühungen, aus ihm dieses Metall zu gewinnen, ließ ihm den Namen beilegen (Nickel wird in der niederen Sprache einiger Gegenden Deutschlands als Schimpfwort gebraucht). Doch erhielt sich bei vielen Metallurgen und Mineralogen die Ansicht, der Kupfernickel sei eine Kupferverbindung. Dies glaubte z. B. J. H. Link in einer Abhandlung über den Kobalt in den *Philosophical Transactions* für 1726 (er hielt den Kupfernickel für Kobalterz, dem Kupfer beigemischt sei, wie man aus der grünen Farbe der salpetersauren Lösung ersehen könne), Cramer in seinen *Elementis artis docimasticae* (1739), Henckel, der das fragliche Mineral jedoch lieber zu den Kobalterzen rechnen wollte, und mehrere Andere, namentlich Linné (welcher es für Kupfer, das durch Arsenik vererzt sei, hielt). Wallerius bezeichnete den Kupfernickel als kupferrothes Kobalterz, das aus Kobalt, Eisen und Arsenik bestehe.

In den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1751 gab Cronstedt die Untersuchung einer Erzart von den Kobaltgruben in Helsingland. Es verwitterte diese an der Luft mit grünem Beschlag, woraus man einen so gefärbten Bitriol in langen Krystallen erhalten könne. Dieser Bitriol lasse beim Erhitzen einen grauen Kalkthar, aus welchem man ein gelbes, im Bruche weißes, hartes und sprödes Metall gewinnen könne. Der metallische Antheil des Bitriols gebe mit Borax ein braunes Glas. Das Erz enthalte Eisen und Kobalt, aber außerdem ein neues Halbmetall, dessen

Nickel.
Frühere Bedeutung
dieses Wortes.

Erkenntniß des
Nickels als eines
eigenthümlichen
Metalls.

Erkenntnis des
Nickels als eines
eigenthümlichen
Metalls.

Auflösung in Scheidewasser mit fixem Alkali einen weißlich grünen Niederschlag gebe, welcher kein Kupfer enthalte. — In den Abhandlungen derselben Akademie für 1754 theilte Cronstedt weiter mit, das neue Halbmetall komme am reichlichsten in dem Kupfernickel vor, in Beziehung auf welches Mineral er das Metall selbst Nickel nennen wolle. In dem Kupfernickel von Freiberg fand er Arsenik, Nickel, Schwefel und Eisen. Er zeigte auch, daß die sogenannte Speise, welche bei der Schmaltebereitung sich an dem Boden der Hasen absetzt, größtentheils aus Nickel bestehe, mit Kobalt, Eisen, Schwefel und Arsenik vereinigt, und daß sie keineswegs, wie man damals sich technisch ausgedrückt habe, ein verbrannter Kobalt sei, der seine Seele verloren habe. Nickel verbinde sich leicht mit Schwefel; selbst der Nickelskalk vereinige sich damit; die Verbindung sei gelb und werde durch Erhitzen in einen Kalk verwandelt. Kupfer gebe mit Nickel ein hartes, weißes Metall, in welchem sich das Kupfer leicht durch die grüne Färbung, die es dem Boraxglas mittheile, und durch die Fällung mittelst Zink und Eisen nachweisen lasse. Solchergehalt (da Kupfernickel und metallisches Nickel diese Reactionen nicht zeigen) sei zu bezweifeln, ob der Kupfernickel Kupfer in solcher Menge enthalte, um davon den Namen zu führen, und ob die charakteristischen Eigenschaften des Nickels von einer Beimischung von Kupfer abzuleiten seien. Das Nickel sei also keine Legirung, sondern ein eigenthümliches Halbmetall.

Cronstedt's Ansicht wurde von vielen Chemikern angenommen; mehrere indeß beharrten dabei, im Kupfernickel sei Kupfer enthalten, aber kein neues Metall. So z. B. meinte Sage in seinen *Elements de mineralogie docimastique* (1772), der Kupfernickel bestehe aus Eisen, Kupfer, Kobalt und Arsenik, und Monnet behauptete in seinem *Traité de la dissolution des métaux* (1775), was man als Kobaltmetall und Nickelmetall ansehen sei wesentlich ein und dasselbe eigenthümliche Metall, Kobalt sei Nickel, der mit Eisen und Arsenik vereinigt sei. 1775 erschien Bergman's Arbeit über das Nickel, durch welche dargelegt wurde, daß Cronstedt das regulinische Metall nur in sehr unreinem Zustande erhalten habe; auch von dem Metall, welches er mit großer Ausdauer gereinigt hatte, glaubte Bergman, es sei noch nicht ganz rein, da es vom Magnet gezogen wurde, was ihn auf einen Eisengehalt schließen ließ. Bergman hielt das Nickel für ein dem Eisen sehr ähnliches Metall, welches man aber doch als ein eigenthümliches betrachten müsse. In dieser Arbeit wird auch bereits des

in abgestumpften quadratischen Pyramiden krystallisirenden Nickelvitriols erwähnt.

Nach Bergman wurde die Eigenthümlichkeit des Nickels selten mehr gelläugnet. Deyeur berichtete zwar noch 1799 an das Pariser Nationalinstitut über eine von Leblanc eingereichte Abhandlung, worin diese Eigenthümlichkeit wieder bestritten wurde, aber durch mehrere Chemiker, namentlich Proust (1803 und 1806), Richter (1804), Tupputi (1811) u. A. wurden alle Zweifel darüber beseitigt und die Verbindungen des Nickels genauer erforscht.

Nickel in meteorischem (südamerikanischem) Eisen fand zuerst Proust Nickel im Meteor-eisen. 1799. (S. E. F. Meyer in Stettin hatte schon 1777 wahrgenommen, daß bei der Behandlung des sibirischen [Pallas'schen] gebiegenen Eisens mit Schwefelsäure eine grüne Solution entstand, welche sich mit Salmiakgeist blau färbte.)

Lange Zeit wußte man in Europa von dem Nickel keine nützliche Anwendung zu machen. Cronstedt versuchte 1754, das Nickelorydul in der Pulmalerei anzuwenden, fand es aber nicht besonders brauchbar. Noch 1824 gab Thénard in seinem *Traité de chimie* an, von dem Nickel mache man keinen Gebrauch. Doch hatte schon 1776 Engeström gefunden, daß die in China zur Anfertigung von Geräthschaften gebräuchliche Metalllegirung, welche unter dem Namen Packfong *) ausgeführt wurde, aus Kupfer, Nickel und Zink bestehe. Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts verarbeitete man bei Suhl im Hennebergischen eine weiße Metallmischung unter dem Namen Weißkupfer, die man aus alten, zu Kupferhütten gehörigen Schlacken darstellte, und von welcher erst 1823 ermittelt wurde, daß sie aus Kupfer und Zink bestehe. Um diese Zeit erhielt die Fabrication des Argentans oder Neusilbers größere Verbreitung. Argentan oder Neusilber.

Wenn den Uebersetzungen der Schriften des alten Testaments Vertrauen zu schenken ist, war das Kupfer (welches oft als Erz bezeichnet wird) Kupfer.

*) Packfong ist verderbt aus dem chinesischen Pak-Tong, welches weißes Kupfer bedeutet. Tong-Pak (Tombak) bedeutet wohl ganz dasselbe, wurde aber von den Europäern statt auf Weißkupfer sogleich auf Messing bezogen, wie denn irriger Gebrauch von ausländischen Namen für Metalle und Metalllegirungen nicht selten war.

Kupfer.

den Israeliten wohlbekannt; schon vor der Sündfluth sogar war nach Moses Tubalkain geschickt im Bearbeiten des Erzes. In der That ist das Kupfer allen seinen Eigenschaften nach dasjenige Metall, welches vorzugsweise frühe bearbeitet werden konnte, da es im gediegenen Zustande vorkommt, nach dem Schmelzen sogleich hämmerbar und dehnbar ist, und durch Zusatz anderer Metalle einen beträchtlichen Grad von Härte annehmen kann. Auch waren in dem Alterthume — wie die Zeugnisse gleichzeitiger Schriftsteller und Antiquitäten, die sich bis auf unsere Zeit erhalten haben, ausweisen — viele Geräthschaften von Kupfer oder Erz, welche später, nachdem die Gewinnung und Bearbeitung des Eisens sich vervollkommenet hatten, allgemein aus dem letzteren Metall angefertigt wurden; so werden die Helden des Trojanischen Krieges als mit ehernen Waffen ausgerüstet geschildert, und selbst für Geräthschaften des Ackerbaues und für Handwerkszeug scheint Erz (Kupfer oder eine Legirung desselben), und nicht Eisen, damals das gebräuchlichere Material gewesen zu sein. (Apud antiquos priore aeris quam ferri cognitus usus; aere quippe primi proscindebant terram, aere certamina belli gerebant, äußert sich auch Isidorus im Anfange des 7. Jahrhunderts.) Der Zustand der metallurgischen Kenntnisse der Völker des Alterthums läßt sich dem der amerikanischen Völkerschaften im 16. Jahrhundert vergleichen, bei welchen auch die Bearbeitung des Eisens fast unbekannt war, Waffen und ähnliche Gegenstände aber aus Erz angefertigt wurden.

Schon oben (Seite 113) wurde darauf aufmerksam gemacht, wie *χαλκός* und *aes* sowohl Kupfer als Messing bedeuten; jedenfalls aber gingen beide Bezeichnungen früher auf Kupfer, als auf Messing, da die Bereitung des letzteren die Kenntniß des Kupfers voraussetzte. Plinius wirft die zwei Bedeutungen von *aes* zusammen; er sagt: *aes fit e lapide aereo, quem vocant cadmiam*, was auf Messing zu gehen scheint, und gleich darauf: *fit et ex alio lapide, quem chalcitem vocant in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio*, was sich wohl auf Kupfer bezieht. Dieses nannten die Römer *aes cyprium*, später nur *cyprium*, und daraus wurde endlich *cuprum*. Einer andern Gegend schrieben die Griechen die Entdeckung des Kupfers zu; Solinus, welcher später als Plinius lebte, giebt an, zu Chalcis in Euboea sei zuerst Kupfer gefunden worden, und von dem Namen dieser Stadt soll die griechische Bezeichnung für Kupfer und Erz, *χαλκός*, abgeleitet sein.

Aus der späteren Zeit haben wir über die Erkenntniß des metallischen

Kupfers hier nur wenig anzuführen. Geber machte bereits in seiner Summa perfectionis magisterii darauf aufmerksam, daß das Kupfer von sauren Flüssigkeiten leicht angegriffen wird: in hoc tamen vitium habet (Venus), quoniam livescit de facili et infectionem ex aëre, acribus et acutis suscipit. Diese Eigenschaft des Kupfers, mit Säuren und mit anderen Metallen leicht Verbindungen einzugehen, ließ es bei den Alchemisten auch als meretrix metallorum benannt werden. — Geber's und Becher's Ansichten über die Zusammensetzung des Kupfers habe ich im III. Theile, Seite 988 und 110, erwähnt; über ihre irrigen Meinungen ist sich weniger zu wundern, als darüber, das Winterl 1787 angab, einen Kupferkalk in Nickel und Reißblei zerlegt zu haben, und daß derselbe Chemiker 1789 behauptete, das Kupfer bestehe aus Nickel, Reißblei, Kieselerde und einem flüchtigen Stoffe. — Vom Cementkupfer spricht zuerst *Vasilius Valentini*; im ersten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Das Cement oder Laugen zu Schmolnis in Ungarn, das zerfriszt das Eisen zu Schlich, und so man denselben Eisenschlich aus dem Trog wieder herausnimmt, so ist es gut ?« (Kupfer). Mehreres über die Fällung des Kupfers durch Eisen werde ich weiter unten anführen. — Die erste Angabe über einen Kupfergehalt von Pflanzenasche rührt von *Bucholz* (1816) her.

Von den Eigenschaften des Kupfers wurden früh erkannt, und dienten zum Theil bald als Anhaltspunkte zur Erkennung dieses Metalls, die Färbung, welche es verkalkt dem Glase mittheilt, die blaue Färbung, welche Salmiakgeist davon erhält, und die Präcipitation durch Eisen.

Von *Demokrit* von *Abdera* (im 5. Jahrhundert vor Chr.) sagt *Sieneca*, er habe die Kunst verstanden, *Smaragde* nachzuahmen, aber ohne anzugeben, wie. *Theophrast* (um 300 vor Chr.) berichtet in seiner Schrift über die Steine, dasjenige Glas sei besonders ausgezeichnet, welchem Kupfer zugemischt sei, denn es habe dann eine Verschiedenheit in der Farbe. *Diodor*, im 1. Jahrhundert vor Chr., giebt an, in den Kupferschmieden mache man *Smaragde*. *Plinius* sagt, das Glas werde mit Zusatz von Kupfer bereitet; die Massen, welche da entstehen, seien *colore pingui nigricantes*, und sie werden dann wieder geschmolzen und gefärbt (heißt dieses: mit anderem Glas zusammengeschmolzen, so daß durch die Verdünnung die grüne Farbe deutlicher hervortritt, oder: durch Anröchern, *Desoxydiren*, roth gefärbt?). Die Analyse von antikem grünem Glase hat es außer Zwei-

Färbung des Glases durch Kupfer.

Färbung des Glases durch Kupfer.

fel gesetzt, daß es mittelst Kupferoxyds gefärbt wurde. — Bei den ersten abendländischen Alchemisten wird nur sehr versteckt angedeutet, daß Glas durch Kupfer grün gefärbt werden kann. Raymund Lull schreibt in seinem *Compendio animae transmutationis artis metallorum* vor, wenn man *exmiraldum* (emeraude, Smaragd) machen wolle, sei *aqua terrestris cupri* und *aqua aerea cupri* anzuwenden. Basilius Valentinus sagt in seinen Gedichten von den Eigenschaften der sieben Planeten, der Smaragd sei der Venus (dem Kupfer) eigen, und in der Abhandlung von den natürlichen und übernatürlichen Dingen: »In dem Schmaragd ist der Sulphur Veneris«. Im 16. Jahrhundert wird die Anwendung des Kupferkalkes zur grünen Färbung des Glases von Allen gelehrt, die über die Nachahmung der Edelsteine schrieben.

Rothes Glas, mittelst Kupferoxydul, färbten die Alten gleichfalls. Plinius bespricht ein *rubens vitrum atque non translucens, haematinon* (blutroth) appellatum, welches ein so zubereitetes Glas gewesen zu sein scheint. Auch ist in antikem rothen Glase der Gehalt an Kupfer durch die Analyse nachgewiesen, neben Eisen, dessen Zusatz (um das Oxydiren des Kupfers zu Oxyd zu verhüten) damals also schon als nützlich erkannt worden war. Meri, im Anfange des 17. Jahrhunderts, lehrte Kupfer calciniren, um mittelst desselben Glas roth zu färben; auch er schrieb vor, Eisenfeile, Eisenhammerschlag und andere desoxydirende Substanzen zuzusetzen, damit die rothe Farbe schön erscheine. Kunkel sagt in seinem *Laboratorio chymico*: »Man setze den« (mit Alkali) »geschmolzenen Rießlingen nur 2« (Kupfer) »zu, und lasse sie mit dem Sale Tartari schmelzen, so wird man finden, daß dieses sogenannte Vitrum eine Röthe an sich nimmt«. Später kam die Kunst, mittelst Kupferoxydul rothes Glas zu bereiten, fast ganz in Vergessenheit; von einigen Künstlern wurde berichtet, sie könnten rothes Glas auch ohne Goldpurpur bereiten, und der bekannte Metallurg und Mineralog Ferber theilte 1773 in seinen »Briefen aus Wälschland« mit, die schönsten rothen Stifte zu Mosaikarbeiten habe zu Rom früher nur ein Künstler, Namens Mathioli, und zwar aus einer Kupferschlacke, darstellen können; aber im Allgemeinen betrachtete man die Kunst, rothes Glas ohne Zusatz von Gold hervorzubringen, als verloren gegangen. Erst von 1828 an, wo Engelhardt's Lösung einer über diesen Gegenstand von dem Berliner Gewerbeverein gestellten Preisaufgabe publicirt wurde, ist das Verfahren, Glas mit Kupferoxydul roth zu färben, wieder allgemein bekannt.

Die Fällung des Kupfers durch Eisen finde ich zuerst bei *Vasilius* ^{Fällung des Kupfers durch Eisen.} *Valentinus* erwähnt. Bald berichtet er einfach das *Factum* (vergl. Seite 161), und drückt sich dann selbst ganz richtig aus, Eisen fälle Kupfer (vergl. die Theil II, Seite 292 angeführte Stelle, wo σ bekanntlich Eisen, ρ Kupfer bedeutet), bald betrachtet er den Vorgang als auf einer wahren Metallverwandlung beruhend, wie er denn im Triumphwagen des Antimonii von einer aus (kupferhaltigem) Vitriol gewonnenen Lösung sagt: »Diese Solutio, dünn Eisenlamellen darinnen gesotten, transmutirt Martem wahrhaftig in Venerem«, und in dem ersten Buch seines letzten Testaments, wo er die Bildung des Cementkupfers als auf einer bloßen Färbung des Eisens beruhend ansieht: »Es kann aus dem Eisen ein ρ werden, wie dann das natürlich geschieht, da ihm eine solche metallische Farbe eine scharfe Lauge in Ungarn einbringt, daß das beste Kupfer daraus wird; doch behält es die *Umlässigkeit*« (Härte, Sprödigkeit) »noch, wiewohl sie von der Farbe etwas ist getrucket worden durch die *mercurios corporum*«. Dieser Irrthum ist bei *Vasilius* um so auffallender, da er von manchem Vitriol ganz gut wußte, daß Kupfer bereits in ihm enthalten ist (vergl. unten schwefelsaures Kupferoxyd). — Solche Ansichten, daß gewisse Wasser, in welchen man einen Gehalt an Kupfer nicht kannte oder leugnete, das Vermögen haben, Eisen in Kupfer zu verwandeln, erhielten sich aber lange. So führt *Paracelsus* in seinem *Tractat de tinctura physicorum* als einen Beweis für die Möglichkeit der Transmutation der Metalle an, daß bei Zips in Ungarn Brunnenwasser Eisen in Kupfer verwandle. So erklärt *Libavius* in dem II. Theil seiner *Commentariorum Alchemiae* diese Verwandlung als auf dem Umstande beruhend, daß zu den Elementen des Eisens noch Schwefel trete, wodurch die Mischung des Kupfers entstehe: *notum est ex ferro fieri cuprum, per augmentum vitriolati sulphuris*. Könnte man diesen zugesetzten Schwefel wieder abscheiden, so müsse wieder Eisen entstehen: *si jam hoc cuprum spoliatur, redibit natura ferri*. Uebrigens sah er die Verwandlung des Eisens in Kupfer für eine ganz ähnliche Sache an, wie die Verwandlung des Eisens in Stahl (vergl. Seite 141). Selbst nachdem *van Helmont* richtig behauptet hatte, Kupfer präexistire da schon, wo es durch Eisen ausgeschieden werde, und nachdem auch *Angelus Sala* dieselbe Wahrheit vertheidigt hatte, waren noch Viele, die an der alchemistischen Erklärung festhielten. Dieser Erklärung gemäß saßte 1664 *Wedel* in *Vena* die Erscheinung auf, welcher damals auf Befehl seines Landesherren nach

Ungarn schreiben mußte, um über die wunderbare Transmutation des Eisens zu Kupfer nähere Nachricht einzuholen, und noch 1690 führte der Helmstädter Professor der Chemie Stisser die Bildung des Cementkupfers als einen Beweis für die Möglichkeit der Metallverwandlung an. So langsam wurde die richtigere Auffassung des Vorganges angenommen. Uebrigens zeigte auch Boyle, daß Kupfer aus seinen Lösungen durch Zink (in seiner *History of Fluidity and Firmness*, 1661) und durch Eisen (in seiner *Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation*, 1675) metallisch gefällt werde, und erklärte den Vorgang dahin, daß das Auflösungsmitel hier ein aufgelöstes Metall fallen lasse, um das fallende aufzunehmen.

Färbung des Ammoniak
durch
Kupfer.

Schon die Alten scheinen die Färbung von Körpern, die flüchtiges Laugensalz enthalten, durch Kupfer wahrgenommen zu haben; wo Dioscorides von dem als *lös* (Grünspan) bezeichneten Körper redet, welcher Name mehreren sehr verschiedenen Kupferverbindungen beigelegt wurde, sagt er, wirksam sei dieser Körper auch, und von schöner Farbe, wenn er aus Kupfer, altem Urin und Essig bereitet sei. Die erste bestimmte Beobachtung über die blaue Färbung des Ammoniak mit Kupfer theilte aber Libavius in seiner Schrift *de judicio aquarum mineralium* (1597) mit: Kalkwasser, worin Salmiak gelöst sei, färbe sich in Berührung mit Messing blau (*aqua calcis, in qua sal ammonius solutus sit, caeruleo colore tingitur super orichalco*). Auf die Löslichkeit des Kupfers in flüchtigem Laugensalze machte dann wieder Boyle in seinen *Experimentis et considerationibus de coloribus* (1663) aufmerksam, und zeigte in dem zweiten Theile seiner Schrift *on the usefullness of experimental philosophy* (1671), daß sich diese Erscheinung als eine Reaction auf Kupfer benutzen lasse. Auch Glauber in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648) theilte mit: »wenn man *calcem Veneris*, welcher durch Ausglühen und Ablöschen gemachet, damit (mit spiritu urinae) übergeußet, zeucht er in einer Stund eine schöne blaue Farbe daraus«, und gab auch an, die gesättigte Lösung setze an einem kalten Orte einen »himmelblawen Vitriol« ab, »welcher in kleiner Dosi starke Vomitus machet«. Daß bei der Auflösung des Kupfers in Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit Luft absorbiert wird, nahm bereits Boyle wahr, und er gab auch in den *Philosophical Transactions* für 1675 an, daß eine farblose Auflösung des Kupfers in Salmiakgeist sich an der Luft blau färbt. Sein Landsmann Glare suchte in derselben Zeitschrift 1693

diese Farbenveränderung aus dem Zutritt von Salzen aus der Luft zu erklären.

Das Drydiren des Kupfers durch Glühen ist seit langer Zeit in Anwendung. Dioskorides sagt, gebranntes Kupfer, *κεκαυμένος χαλκός*, sei gut, wenn es roth sei und bei dem Reiben ein zinnoberrothes Pulver gelbe; das schwarze sei zu stark gebrannt. Es werde aus alten Schiffsnägeln bereitet, und zwar brennen es Einige in einem irdenen Geschirre mit Schwefel und Salz geschichtet, Andere mit Alaun, Andere ohne allen Zusatz, aber sehr lange; Einige brennen es auch, nachdem sie es mit Essig befeuchtet haben. Der Kupferhammerschlag heißt bei Dioskorides *ἀνθος χαλκοῦ* (flos aeris, Kupferblüthe); er sei leicht zu zerkleinern und zerrieben roth; er dürfe keine Kupferspäne enthalten, mit welchen er verfälscht werde. Er werde bereitet, indem man auf glühendes (eben ausgeschmolzenes) Kupfer Wasser gieße, durch die plötzliche Verdichtung und Zusammenziehung werde die besagte Kupferblüthe gleichsam ausgespien und blühe aus (*ὑπὸ τῆς αἰφνιδίου πικνωσεως καὶ συναγωγῆς ὥσπερ εἰ ἐκπτύεται καὶ ἐπανθεῖ τὸ προειρημένον*). Von diesem bei rascher Abkühlung des glühenden Kupfers freiwillig sich ablösenden Kupferhammerschlag wird von Dioskorides der bei dem Hämmern des Kupfers abfallende als *λεπίς χαλκοῦ* (squama aeris, Kupferschuppe) unterschieden, welche aus den Kupferschmieden von Cypern komme; diejenige sei zu verwerfen, welche von schlechtem und von weißem Kupfer herrühre; gut sei die, welche roth sei und mit Essig angefeuchtet Grünspan gebe. — In gleicher Weise äußert sich Plinius über das calcinirte Kupfer. — Auch Geber kannte die Calcination des Kupfers, und erklärte den Vorgang als auf einer Verbrennung der schwefligen Theile des Kupfers beruhend (*exposita ad ignitionem Veneris lamina, flammam dabit sulphuream, et squamam in superficie sua causabit pulverisabilem, et illud ideo, quoniam ex propinrioribus ejus partibus faciliorem sulphuris necesse est combustionem fieri*, sagt er in der Summa perfectionis magisterii).

Schon bei mehreren Chemikern aus dem Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie ist zwar von mehr oder minder verkalktem Kupfer die Rede, aber ohne daß in ihren Aussagen ein Beweis für die Kenntniß verschiedener Drydationsstufen dieses Metalls liegt. Erst Proust zeigte, daß außer dem schwarzen Kupferoxyd, welches in den gewöhnlichen Kupferoxydsalzen enthalten ist, noch eine niedrigere Drydationsstufe dieses Me-

Dryde des Kupfers. talls existire; er fand dies bei seinen Untersuchungen über das Zinn, welche 1798 und 1799 in verschiedenen Auszügen, 1800 vollständig veröffentlicht wurden; indem er Zinnchlorür auf schwefelsaures, salpetersaures, salzsaures, essigsaures oder kohlenensaures Kupferoxyd einwirken ließ, erhielt er Kupferchlorür, und er erkannte, daß dieser Körper, als salzsaures Kupfer betrachtet, ein neues Dryd des Kupfers von niedrigerem Sauerstoffgehalt einschließe. Dieses neue Dryd lehrte er durch Erhitzen des Kupferchlorürs mit Kali darstellen, und entdeckte an ihm, daß es in Berührung mit Schwefelsäure oder schwacher Salpetersäure in höheres Dryd und metallisches Kupfer zerfällt, auch daß seine Auflösung in Ammoniak farblos ist, und an der Luft sich durch Bildung des höheren Dryds bläut. — Als natürlich vorkommendes Kupferoxydul erkannten *Chenevix* 1802 das Rothkupfererz aus Cornwall (er bestimmte die Zusammensetzung dieses Dryduls richtiger, als dies durch *Proust* geschehen war) und *Klaproth* 1807 das aus Sibirien. — Krystalle von rothem Kupferkalk (Kupferoxydul), welche sich an den Bruchstücken einer unter Wasser gefundenen kupfernen Statue gebildet hatten, beschrieb schon *Sage* in den Pariser Memoiren für 1778.

Den Niederschlag aus Kupferlösung durch Weinstein Salz (kohlenensaures Kali) statt des Grünspans zum Malen anzuwenden, rieth *Glauber* in seiner *Explicatio miraculi mundi* (1656). Die Bildung dieses Niederschlags benutzte als eine Reaction auf Kupfer *Tachenius*; in seinem *Hippocrates chymicus* (1666) behauptete er, das venetianische Rosenwasser, an dem man brechenregende Wirkung wahrgenommen hatte, verdanke diese Eigenschaft einem Gehalt an Kupfer, welcher ihm von den kupfernen Destillationsgeräthschaften zukomme; um es nachzuweisen, habe man nur ein wenig Alkali zuzusetzen, wo ein grüner Niederschlag entstehe, den man zu Kupfer reduciren könne. — Daß die grünen Niederschläge, welche man bei unvollständiger Fällung von Kupferoxydsalzen mit Kali erhält, basische Salze sind, erkannte *Proust* 1799, und er behauptete bereits, daß der blaue Niederschlag, der bei vollständiger Fällung entsteht, Kupferoxydhydrat sei, was *Berthollet* noch 1803 bestritt, in der Meinung, auch der blaue Niederschlag sei ein basisches Salz.

Ueber die Chrysocolle
der Alten.

Hier ist auch Einiges über die Chrysocolle der Alten zu sagen, unter welcher Bezeichnung die verschiedenartigsten Körper zusammengefaßt wurden. Chrysocolle (von χρυσός, Gold, κολλάω, verbinden) bedeutet ursprünglich

eine Substanz, welche bei dem Löthen des Goldes angewandt wurde, und namentlich einen Körper, der aus Urin bereitet wurde (so giebt Strabon, Chryfocolla werde aus Kinderurin dargestellt), also ein (phosphorsäurehaltiges) Harnsalz. Dieses färbt sich bei dem Löthen des Goldes mit Kupfer oder einer Kupferlegirung blaugrün, und dieser Umstand wohl ließ die Bezeichnung Chryfocolla übertragen auf blaugüne oder grüne Körper überhaupt, von welchen man erkannte, daß sie in bestimmter Beziehung zum Kupfer stehen (bei dem damaligen Zustande der chemischen Kenntnisse ist wohl kaum zu sagen, daß man in allen als Chryfocolla benannten Substanzen wirklich einen Kupfergehalt erkannt habe). Aus einer solchen Uebersetzung dieses Namens mußte aber nothwendig eine große Confusion hervorgehen. So sagt Theophrast (um 300 vor Chr.) in seiner Schrift *περί λίθων* (über Steine), indem er gar auch noch die Bezeichnungen Chryfocolla und Smaragd zusammenfaßt, daß Viele glauben, diese beiden Mineralien seien einerlei Art, denn der Smaragd vereinige das Gold ebenso gut als die Chryfocolla, und man wende die kleineren Smaragde auch zum Löthen an. Von dem, was er hier Smaragd nennt, giebt er als einen Fundort die Insel Cypren an, und von der Chryfocolla sagt er, sie finde sich vorzüglich, wo Kupfergruben seien. Es ist also wohl Malachit gemeint. — Die eigentliche Chryfocolla wird bei Dioskorides als Grünspan (*λίος*) genannt; er sagt, ein solcher werde auch, um damit Gold zu löthen, von dem Goldschmieden bereitet, aus Kinderurin mittelst eines kupfernen Mörsers und Stößels; er spricht nicht vom Abdampfen, was ohne Zweifel noch geschah. Von der Chryfocolla sagt er, am besten sei die armenische, lauchgrüne, dann komme die macedonische und die cyprische; sie habe brechenereigende Wirkung. — Plinius berichtet, Chryfocolla sei eine Feuchtigkeit in den Erzgruben, welche durch die Kälte fest wie Bimsstein werde; bessere komme in den Kupfergruben, andere in Silber- und Bleigruben vor. Man mache auch künstliche, indem man Wasser während des Winters auf die Bergart einwirken und im Sommer vertrocknen lasse, so daß fast alle Chryfocolla zersetzte (*putris*) Bergart sei. Er unterscheidet mehrere Arten von Chryfocolla, und sagt dann, zum Goldlöthen werde auch welche gemacht aus cyprischem Grünspan und Urin. — Bei späteren Schriftstellern ist die Verwirrung fast noch größer, da einerseits grüne Kupfermineralien, andererseits alle Salze, die zum Löthen dienlich sind, Chryfocolla genannt wurden, namentlich der Borax.

Ueber die Chryfocolla der Alten.

Schwefelkupfer.

Geber scheint sich mit der Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer bereits beschäftigt zu haben, denn in seiner Summa perfectionis magisterii sagt er, Schwefel färbe das Kupfer goldgelb: Aes assumit ex eo (sulphure) solis effigiem. Ist hier wohl von der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefel und Eisen die Rede, oder geht jener Ausspruch daraus hervor, daß Geber vielleicht wußte, in dem Kupferkies sei neben Kupfer auch Schwefel enthalten? Der Kupferkies selbst war schon lange vor ihm zur Darstellung des Kupfers angewandt worden, wie die oben (Seite 146) aus Dioskorides angeführte Stelle beweist; derselbe Schriftsteller spricht auch von dem Röstn dieses Minerals, und daß es dabei zerreiblich werde. Die Existenz zweier verschiedener Schwefelungsstufen des Kupfers bewies Proust 1801.

Schwefelsaures
Kupferoxyd.

Ich habe schon bei der Geschichte des Eisenvitriols (Seite 146 f. dieses Theils) darauf aufmerksam gemacht, welche Unsicherheit in den früheren Mittheilungen über Vitriol im Allgemeinen herrscht. Auch die älteren Angaben, welche am passendsten auf den Kupfervitriol bezogen werden, können zum Theil auf Eisenvitriol gegangen sein. Daß das, was Dioskorides *χαλκανθον*, chalcantum, nennt, ein Vitriol gewesen sei, kann man aus den gleich mitzutheilenden Eigenschaften schließen; daß es Kupfervitriol war, macht die Etymologie des Namens wahrscheinlich, wonach das gemeinte Präparat in irgend einer Beziehung zu Kupfer stehen mußte. Dioskorides sagt Chalcantum sei zwar immer dasselbe, insofern es eine eingedickte Flüssigkeit sei, aber es gebe doch drei verschiedene Arten. Eine entstehe aus der Feuchtigkeit, welche tropfenweise in einige Gruben sickere, und werde von denen, welche die cyprischen Bergwerke bearbeiten, Stalaktis genannt. Eine andere stehe wie ein Sumpf in Höhlen, und gewinne Zusammenhang, wenn sie in ausgehöhlte Behälter gebracht worden sei. Die dritte, welche man gesottenes Chalcantum (*χαλκανθον ἐσθδόν*) nenne, werde in Spanien bereitet, und sei zwar von schöner Farbe, aber schwach an (medizinischen) Kräften; man siede die Auflösung und lasse sie dann in Behältern stehen; das Chalcantum werde hier fest, und man theile es in würfliche Stücke, welche unter sich verwachsen seien. Für das beste halte man, was blau-schwer, dicht und durchscheinend sei. Das gesottene (eisenhaltigere?) werde für besser zum Schwarzfärben gehalten, habe aber nach der Erfahrung weniger Heilkräfte. Unter diesen wird namentlich die brechenenerregende Wirkung genannt. Da wo Dioskorides vom Grünspan (*lós*) spricht, verwechselt er offenbar auch Kupfervitriol damit; er sagt, daß zwei Arten des ersten

auch in den Cyprischen Bergwerken entstehen sollen, eine, welche auf Mineralien ausblühe, die Kupfer enthalten, und eine andere, die bei großer Hitze aus einer Grube aussickere. — In einer neueren historischen Schrift findet man angegeben, nach Dioskorides und Plinius habe man auch Grünspan bereitet durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefel und durch die Einwirkung der Feuchtigkeit auf das entstehende Product; von keinem der genannten Schriftsteller ist mir indeß eine solche Angabe bekannt. — Plinius sagt, die Griechen nennen chalcantum, was bei den Römern atramentum sulfurium heiße. Es werde in Spanien aus Grubenwassern gesotten; die Flüssigkeit schöpfe man in hölzerne Behälter, in welche, von darüber liegenden Querkhölzern herab, durch Steine angespannte Stricke hängen, an welche das atramentum sich traubig anhänge (vergl. Theil III, Seite 64). Es entstehe auf verschiedene Weise, indem man in eine Art von Erde Gruben mache, an deren Wandungen es im Winter als Stalaktiten sich anhänge, oder in Höhlungen von Gesteinen, durch den Einfluß des Regenwassers und der Kälte, oder es werde nach Art des Salzes bereitet, durch die Sonnenhitze. Also gab es zwei Arten, fossiles (aus dem vitriolhaltigen Wasser durch Kälte auskrystallisirtes) und künstliches (durch Abdampfen gewonnenes). Je bleiffer es von Farbe sei, um so schlechter (zum medicinischen Gebrauch?) sei es; in der Heilkunst finde man vorzüglich das cyprische bewährt. Das war also wohl im Allgemeinen Kupfer- und eisenhaltiger Vitriol, durch die Zersetzung von Kupferkies entstanden.

Geber spricht von dem Vitriol aus Cypren (z. B. in der Theil III, Seite 226 mitgetheilten Stelle), der also wohl blauer Vitriol gewesen ist. In den Uebersetzungen seiner Schriften werden auch cuperosa und vitriolum Romanum genannt, aber ohne zureichende Beschreibung, daß man eine Neuthmaßung über die Bedeutung dieser Worte wagen dürfte; das erste bedeutet wahrscheinlich manchmal auch Grünspan. Basilius Valentinus spricht viel vom blauen Vitriol, den er durch Umkrystallisiren reinigen lehrte, »der beste Vitriol ist der, so in Ungarn gebrochen wird, eines sehr hohen Grades an Farbe, nicht sehr ungleich einem schönen blauen Saphyr; je öfter derselbig solviret und coaguliret wird, je öfter erhöht er sich in seiner Anschauung in die allerreinste Farb«, sagt er in seinem letzten Testament, und in seinen Schlußreden: »Man nimmt guten Ungarischen Vitriol und solviret ihn mit distillirtem Wasser, und coaguliret ihn wieder, krySTALLIRET, repetitur quinquies et sic munde purgatur, alsdenn seynd die Salia, Alaun und

Schwefelsaures
Kupferoxyd.

Niter davon geschieden^a). Basilius wußte übrigens von manchem Vitriol, daß das Kupfer darin präexistirt, und nicht erst durch chemische Mittel bei der Bearbeitung des Vitriols neu erzeugt wird; in der ersteren der angeführten Schriften sagt er: »Aus dem Gößlarischen fossili Victriol kann man ohne allen Zusatz Kupfer machen, aus dem man dann wieder einen Victriol machen kann«. Der blaue Vitriol (der aber nach den beschriebenen Operationen doch immer noch Eisen enthielt) heißt bei Basilius vitriolum commune: was bei ihm vitriolum Veneris genannt wird, ist oft Grünspan (vergl. Theil III, Seite 64), und überhaupt geht diese Bezeichnung bei älteren Schriftstellern auf sehr verschiedenartige Kupfersalze, wie denn Libavius in seiner Alchymia (1595) für die Bereitung des vitrioli Veneris vorschreibt: Ad medicinam ita fit: Lamellae cupri, vel etiam orichalci (Messing), oblinuntur aqua salis, vel liquore salis nitri, vel aceto destillato suspenduntur ad aërem, donec aeruginem reddant, quae eluitur aqua fontana; elementaris aquositas divaporatur ad spissitudinem syrupi; reliquum ponitur ad coagulandum; und wie auch noch Glauber Krystalle aus ammoniakalischer Kupferlösung (vergl. Seite 164) als vitriolum Veneris bezeichnet. — Basilius Valentinus scheint bereits gewußt zu haben, daß aus Kupfer und Eisen ein gemischter Vitriol entstehen kann; so sagt er in seinem letzten Testament: »Venus und Mars können in einem tugendhaften Vitriol zurückgebracht werden«. Aber nach den Stellen, wo er sich genauer darüber ausdrückt, ergiebt sich als seine Meinung, daß Säure, die aus kupferhaltigem Vitriol destillirt worden sei, mit Eisen einen Vitriol gebe, welcher die geheimen Kräfte beider Metalle besitze (daß man die aus blauem oder grünem Vitriol bereitete Säure für kupfer- oder eisenhaltig hielt, wurde schon im III. Theil, Seite 305 erinnert); in diesem Sinne sagt er in dem 4. Buche seines letzten Testaments, »durch solche Solution und Coagulation werde Venus und Mars recht mit einander vereinigt, und in der Offenbarung der verborgenen Handgriffe, »durch solche Mittel seyen ♂ und ♀ vereinigt worden«. Diejenigen aber, welche auf seine Autorität hin den Vitriol für die materia prima zur Darstellung des Steins der Weisen hielten (vergl. Theil II, Seite 229; er sagt auch in seinem letzten Testament, da wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, »daß wo Kupfer und Eisen vorhanden, der Saame des Goldes gemeinlich nicht weit davon ist«), arbeiteten vorzugsweise mit solchem Vitriol, zu dessen Bereitung beide Metalle gedient hatten, und auf diese Arbeiten beziehen sich

die Trostsprüche, die in alchemistischen Schriften des Mittelalters, und selbst noch von Becher, angeführt werden: »Wer da kennt Martis und Veneris Schlack, der kann füllen Beutel und Sack«, oder: »Qui non laborat in Venere et Marte, est stultus in arte« und ähnliche. — Agricola beschreibt in seiner Schrift de re metallica die Darstellung des Kupfervitriols bei der des Eisenvitriols und des Alauns, ohne die beiden ersteren als wesentlich verschieden anzusehen, und auch in seiner Abhandlung de natura fossilium unterscheidet er nur verschieden gefärbte, nicht aber wesentlich verschiedene Vitriole: (atramentum) aut candidum, aut pallidum, aut viride, aut caeruleum est, ac quoniam hi colores modo saturi sunt, modo dilutissimi, multae in eis differentiae sunt. Den Kupfervitriol im Kleinen darzustellen, wurden erst spät Vorschriften gegeben. Van Helmont in seinem Tractat de lithiasi (1644) schrieb vor, Kupfer mit Schwefel stark zu kochen und mit Regenwasser zu behandeln, Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648), Kupfer mit Schwefelsäure zu kochen (er sagt, man könne aus Eisen und Kupfer auch Vitriol durch gemeinen Schwefel [nach van Helmont's Methode] machen, allein es sei mühsamer). Stahl bemerkte in seiner Betrachtung von den Salzen (1723), daß aus salpetersaurer Kupferlösung, welcher Schwefelsäure zugesetzt wird, Kupfervitriol anzieht.

Schwefelsaures
Kupferoxyd.

Den Kupfersalmiak oder das cuprum ammoniacale lehrte zuerst Stricker zu Helmstädt in einem Specimine secundo actorum laboratorii chemici 1693 aus Kupfervitriolauslösung und Salmiakgeist als ein arcanum epilepticum darstellen.

Schwefelsaures
und Kupferoxyds
Ammoniak.

Boyle (Experimenta et observationes physicae, 1690) kannte bereits die Krystalle, welche aus einer Auflösung von Kupfer in Salzsäure sich bilden und in Weingeist löslich sind. Außer diesem wasserhaltigen Kupferchlorid war ihm auch das Kupferchlorür bekannt; in seinen Considerations and experiments about the origin of qualities and forms (1664) beschreibt er die Einwirkung in der Hitze von Quecksilbersublimat auf metallisches Kupfer, wie dieses zu einer brüchigen Masse zerfressen wird, welche er mit Benzoeharz vergleicht, und von der er beobachtete, daß sie an der Luft geräth wird. Sonst verglich auch Boyle den so entstehenden Körper mit Harz oder Gummi; er kannte auch seine Schmelzbarkeit. Das so bereitete Kupferchlorür wurde seitdem als resina cupri oder cuprum gummatosum,

Chlorkupfer.

Kupfergummi, bezeichnet. Als Verbindungen der Salzsäure mit zwei verschiedenen Drydationsstufen des Kupfers betrachtete das Kupferchlorid und das Kupferchlorür zuerst Proust, welcher das letztere durch die Einwirkung von Zinnchlorür auf Kupferoxydsalze (vergl. Seite 166) darstellen lehrte.

Salpetersaures
Kupferoxyd.

Glauber giebt in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648) an, die Lösung des Kupfers in Salpetersäure hinterlasse bei dem Verdunsten eine dunkelgrüne Masse. Boyle erwähnt in seinen *Doubts and Experiments touching the various Figures of Salts* (1664) der Krystalle, welche aus dieser Lösung anschießen, und macht in einer Abhandlung über einige Ursachen der Ungesundheit der Luft (1685) auch darauf aufmerksam, daß diese Lösung die Flamme blau und grün färbt. (Daß Kupferniederschläge die Flamme des darüber abbrennenden Weingeistes grün färben, gab Bourdelin in den Pariser Memoiren für 1755 an; nachher empfahl Marggraf 1765 Kupferlösung anzuwenden, um grünes Feuer zu machen.) Daß krystallisiertes salpetersaures Kupfer, in Stanniol gewickelt, Feuererscheinung zeigen kann, wurde durch Higgins 1773 bekannt.

Arsenigsaures
Kupferoxyd.

Arsenigsaures Kupferoxyd lehrte Scheele in den Schriften der Stockholmer Akademie 1778 durch Fällen einer Kupfervitriolsolution mit einer Lösung von weißem Arsenik in Potasche darstellen; der Präcipitat wurde später als Scheele'sches oder Schwedisches Grün bezeichnet.

Quecksilber.
Bekanntwerden des-
selben.

Das Quecksilber scheint später als das Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei oder Eisen bekannt geworden zu sein; Moses erwähnt seiner nicht, und eben so wenig die älteren griechischen Schriftsteller. Theophrast (um 300 vor Chr.) spricht davon in seiner Schrift *περὶ λίθων* (über Mineralien). Er sagt, die Kunst ahme manchmal die Natur nach, und bringe Dinge eigener Art hervor, einige des Nutzens, andere des Aussehens halber, manche vielleicht in beiderlei Rücksicht, wie das Quecksilber (*χυτόν ἄργυρον*, flüssiges Silber), denn auch davon mache man Gebrauch. Dieses werde gemacht, indem Zinnober mit Essig in einem kupfernen Gefäße mittelst eines kupfernen Stößels gerieben werde. — Dioskorides (im 1. Jahrhundert nach Chr.) sagt, Quecksilber (*ὕδραργυρος*, von *ὕδωρ*, Wasser und *ἄργυρος*, Silber) werde bereitet aus Zinnober; man thue in ein irdenes Geschirre eine eiserne Schale mit dem Zinnober, fitte einen Deckel darauf und erhize mit

Kohlen; der an dem Deckel sich anhängende Sublimat (wörtlich: Ruß) werde abgelöst und abgekühlt zu Quecksilber (θέντες γὰρ ἐπὶ λοπάδος κεραμείας κόγχρον σιδηροῦν, ἔχοντα κιννάβαρι, περικαθάπτουσιν ἄμβικια, περιαλείψαντες πηλῶ, εἶτα ὑποκαίουσιν ἀνθραξιν ἢ γὰρ προσίξουσα τῶ ἄμβικι αἰθάλη ἀποξυσθεῖσα καὶ ἀποψυχθεῖσα, ὑδράργυρος γίνεται). Es finde sich auch, wo Silber ausgeschmolzen werde; da vereinige es sich in Tropfen an der Decke (des Ofens? vielleicht bei Bearbeitung von Quecksilber und Silber haltendem Fahlz). Unerklärlich wäre aber folgende Angabe, wenn sie wirklich Dioskorides so gemacht hat: man bewahre das Quecksilber in gläsernen oder bleiernen oder zinnernen oder silbernen Gefäßen, denn jeden andern Stoff zertrübe es und mache ihn zerfließen (φυλάττεται δὲ ἐν ὑέλινοις, ἢ μολυβδίνοις, ἢ κροσσιτερίνοις, ἢ ἀργυροῖς ἀγγείοις· τὴν γὰρ ἄλλην ὕλην πᾶσαν διασθίει καὶ ποιεῖ ἀπορρεῖν, ist die allgemein angenommene Lesart, die aber schwerlich der ursprüngliche Text ist; Isidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, welcher über das Quecksilber Mehreres gerade so wie Dioskorides mittheilt, sagt auch richtiger: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, nam caeteras materias perforat). Verschluckt mache es verderblich, weil es durch seine Schwere die Eingeweide durchlöchere. — Plinius bezeichnet das natürliche Gediegen-Quecksilber als argentum vivum, und vergleicht die Form seines Vorkommens, daß es in Kügelchen auf Mineralien sitzt, mit Geschwüren. Nachdem er von den silberhaltigen Gängen und Adern gehandelt hat, fährt er fort: Est et lapis in his venis, cujus vomica liquoris aeterni argentum vivum appellatur; venenum rerum omnium. — — Omnia ei innatant, praeter aurum; id unum ad se trahit. (Bestimmter noch machte Vitruvius darauf aufmerksam, wie ein noch so schwerer Stein auf dem Quecksilber schwimme, während ein kleines Stück Gold darin unterfinke.) Das aus Zinnober künstlich dargestellte Quecksilber unterscheidet Plinius als hydrargyrum; er theilt die weiß schon bei Theophrast und Dioskorides erwähnten Verfahrensweisen mit, es aus dem Zinnober darzustellen.

Den abendländischen Chemikern war das Quecksilber stets bekannt; Mehreres, was auf ihre Ansichten über dasselbe Bezug hat, habe ich schon früher mitgetheilt, namentlich die Meinungen über das Quecksilber als ein Element aller Körper oder einen Bestandtheil der Metalle (Theil I, Seite 88, Theil II, Seite 271 f. und Theil III, Seite 97 ff.). Es wurde bereits er-

Quecksilber.
Bekanntwerden des-
selben.

Ansichten über
das Quecksilber als
Element.

Ansichten über
das Quecksilber als
Element.

innert, daß bei den Alchemisten des Mittelalters als Quecksilber derjenige hypothetische Bestandtheil der Körper bezeichnet wurde, welcher in der Hitze unverändert sich verflüchtigt; in diesem Sinne wird bei Raymund Lull der Weingeist *argentum vivum vegetabile*, und das bei der Destillation von faulem Urin gewonnene flüchtige Laugensalz *mercurius animalis* genannt, und in demselben Sinne sagt Basilius Valentinus in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«: »Es sind vielerlei Arten des Quecksilbers; der *mercurius* aus dem animalischen und vegetabilischen ist nur ein *fumus* oder Rauch, unbegreifliches Wesen, es werde dann solcher Rauch gefangen und zum Dehl gebracht« (*condensirt*). — Was hier noch nähere Angaben verlangt, sind besonders die Ansichten über die chemische Natur des Quecksilbers und die verschiedenen Methoden, es rein darzustellen.

Angaben über die
Reinigung und
Ansichten über die
chemische Natur
desselben.

Isidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, handelt in seinen *XX. L. originum* das Quecksilber mit dem Silber zusammen ab. Geber im 8. Jahrhundert spricht über das Quecksilber und seine Reinigung an verschiedenen Stellen seiner *Summa perfectionis magisterii*. Er sagt im Allgemeinen: *Argentum vivum, quod et Mercurius appellatur, antiquorum usu, est aqua viscosa in visceribus terrae, substantiae subtilis, albae terreae per calorem temperatissimum unita totali unione per minima, quousque humidum temperetur a sicco, et siccum ab humido aequaliter. Ideoque fugit superficiem planam de facili propter suae aquae humiditatem. — Non submergitur aliquod metallorum in Mercurio, nisi Sol (das Gold).* Zur Reinigung des Quecksilbers schreibt Geber die Destillation (oder Sublimation, wie die Operation in den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften bezeichnet ist) vor: *Nunc totam intentionem sublimationis argenti vivi determinemus. Est ergo completa summa illius depuratio terreatatis et remotio aqueitatis illius.* Geber giebt den Rath, das Quecksilber über Marmor oder Glas oder Salz, am besten aber über Kalk abzuziehen; er wußte bereits, daß bei Zusatz von Zinn oder Blei das Quecksilber unrein überdestillirt, so daß sich an ihm eine schwarze Haut bildet: *Ab istis (marmore, vitro etc.) mundatur (argentum vivum), ab aliis vero, cum quibus convenit, non mundatur sed potius corrumpitur, quia sulphureitatem habent omnia talia, quae ascendens cum eo in sublimatione ipsum corrumpit. Et in hoc experientiam vides, quia si sublimas illud a stanno vel plumbo, ipsum post sublimationem infectum conspicis*

nigredine. Eine andere Reinigungsmethode beſchreibt er in dem Kapitel de mercurii essentia; er ſagt hier, vieles Queckſilber ſei nicht recht weiß und ſetze eine ſchwarze Erde ab; man reinige es durch die Sublimation oder auf folgende Art: Sumatur patella vitrea vel terrea, et in ea mittatur argoentum vivum, super quod fundatur aceti fortissimi parva quantitas; post mittatur ad ignem lentum ne ferveat, et agitetur continue cum digitis super fundum patellae, ut dividatur argoentum vivum in similitudinem subtilissimi pulveris albi, donec totum acetum evaporet, et ipsum argoentum vivum redeat; post vero, quod factulentum et nigrum videris ex illo emanasse, lava et abjice, et hoc iterata vice multiplica, quousque videris colorem suae terreitatis in clarum mixtum albo caelestino colore perfecte mutari, quod perfectae lavationis est signum. Ganz dasselbe Verfahren beſchreibt er in derselben Schrift noch einmal in einem besonderen Kapitel de mercurii lavaero. — Auch Raymund Lull hielt viel auf ganz reines Queckſilber; in seinen Experimentis schreibt er einmal vor, zu nehmen Mercurium Hispaniae qui cum sigillo Hispaniae in vesicis advehitur, qui non sit sophisticatus, ein andermal, Queckſilber zur Reinigung mit Eſſig und Salz zu waſchen und durch Leder zu drücken. — Arnoldus Billanovanus ſagt in ſeinem Rosario philosophorum über die Zuſammeneſetzung des Queckſilbers: Argoentum vivum in prima sua radice est compositum ex terra alba, nimium subtili, sulphurea, cum aqua clara fortiter admista, donec fiat substantia una, non quiescens in superficie plana. — Baſilius Valentinus bediente ſich zu einigen ſeiner Arbeiten ſchon eines Queckſilbers, das aus Sublimat und Kalk darſtellt war; in dem vierten Buch ſeines letzten Teſtaments ſchreibt er vor: »Nimm Mercurium vivum, ſo auch ſo oft ſublimirt worden, wie angeſagt« (kurz vorher nennt er nämlich: »Mercurium vivum, der ſiebenmal ſublimirt und ſchneeweiß iſt«), »und durch lebendigen Kalk revificirt worden«. (Reines Queckſilber durch Reduction von Zinnober zu bereiten, war zu M. L emery's Zeit gebräuchlich.)

Die Entſtehung des Queckſilbers dachte ſich Baſilius ähnlich wie Beber; in dem zweiten Buche des letzten Teſtaments ſagt er: »das Queckſilber wird gewürckelt in ſeinen eigenen Bergſteinen von ſeiner Natur der Eallherden, und behändiger flüchtigen Erden, einer feuchten ſchmierichten, ſchleimichten, wäſſerigen Dlität, die vermengert wird mit der allerſubtilſten, ſchwefelichten, gekochten Erden, mit der allerſchwächſten, gemachſamen

Angaben über die
Reinigung und
Anſichten über die
chemiſche Natur
deſſelben.

Angaben über die
Reinigung und
Ansichten über die
chemische Natur
des Quecksilbers.

Verbindung, als eine ohnzeitige angenehme Frucht aller besonderen Metalle. Klarer, als über die Entstehung des Quecksilbers spricht er sich darüber aus, daß das darstellbare Quecksilber zu den Metallen zu rechnen sei (vergl. Theil III, Seite 100 und Theil IV, Seite 150). Dasselbe behauptete auch Agricola in seiner Schrift *de natura fossilium: Metalla specie distincta esse sex numero traduntur, aurum scilicet, argentum, aes, ferrum, plumbum album et nigrum; re autem vera sunt plura; nam etiam argentum vivum est metallum, ut hac de re a nobis dissentiant chymistae*. Libavius hingegen zählte in dem II. Theil seiner *Commentariorum Alchemiae* (1606) das Quecksilber unter die corpora, quae metallis sunt affinia, zu welchen er außerdem das Wisfmuth, das Spießglanz, den Schwefel, den Arsenik, den Bitriol und den Zinnober rechnete; nach ihm ist es ein liquor mineralis, ex aqua metallica viscida, terraque sulphurea exacte contemperatus, spirituosus, frigidus, humidus, albus in manifesto, calidus, siccus, citrinus, rubeus in occulto, familiarissimus metallis. Eine ähnliche Meinung hatte Becher, der in dem zweiten Supplement (1675) zu seiner *Physica subterranea* Definitionen, was Quecksilber sei, zu beliebiger Auswahl aufstellt: *Argentum vivum est species liquida sulphuris seu arsenici incombustibilis; vel Mercurius est vapor mineralis unctuosus, viscidus, crassus, in terrae poris congelatus in liquorem homogenum. — — Concludo, argentum vivum constare ex terra et aqua, hujus mundi gravissima et crassissima, optime invicem mixta, et subacta; — — seu si mavis chymice, argentum vivum est sal acetosum naturae mineralis, sic definiente Basilio et Sendivogio; aut juxta meam mentem, argentum vivum constat ex terra tertii generis (vergl. Theil II, Seite 277 f.), nempe ex terra salis acidi; unde imbibit sal urinosum, omneque sulphur pestilens arripit, ut in lue venerea, peste, sublimatione cum sulphure, et sale, videmus, cum quibus quandam habet analogiam. Auch Kunkel schloß sich der seit Geber herrschenden Ansicht an, das Quecksilber entstehe aus einer zähen, klebrigen Materie; *Examen meum colligere aliter non possum, quam eum (mercurium) in aqua primum et sale constare, et in terra generari, quemadmodum in concha margarita, ex viscosa videlicet materia quadam, quae ab aqua primum extracta in fodinarum anfractibus concrevit, ex qua per internum calorem mucilago quaedam generatur, meint er in seiner Philosophia chymica (davon das deutsche Original 1677 erschien). Boerhave sagt in seinem**

Elementis chymiae (1732), man kenne sechs Metalle; das Quecksilber unterscheidet sich von diesen wesentlich durch seine Flüssigkeit, und lasse sich mit ihnen nur in Beziehung auf sein Vorkommen, seine Schwere und seine leichte Verbindbarkeit mit Metallen zusammenstellen; ohne das Quecksilber zu den eigentlichen Metallen zu zählen, handelt er es doch unter ihnen ab, zunächst nach dem Silber. Daß Brandt es 1735 für ein Halbmetall erklärte, daß N. A. Vogel 1755 und Buffon noch 1785 ihm seiner hartnäckigen Flüssigkeit wegen den Charakter eines Metalls absprachen, wurde schon im III. Theil, Seite 95 f., angeführt. — Die letzten Anhänger Sthl's betrachteten das Quecksilber als aus einem erdartigen Bestandtheil und Phlogiston zusammengesetzt (so z. B. Macquer in seinem Dictionnaire de chymie 1778, der es jedoch unentschieden ließ, ob das Phlogiston oder der von Becher [vergl. Theil III, Seite 101 u. 109] als Mercurialerde bezeichnete hypothetische Grundstoff die Ursache der Flüchtigkeit und Flüssigkeit des Quecksilbers sei). Seit Lavoisier gilt es für einen chemisch einfachen Körper.

Angaben über die Reinigung und Ansichten über die chemische Natur desselben.

In dem III. Theile, Seite 100 ff. wurde bereits Mehreres über die angebliche Darstellung von Quecksilber aus anderen Metallen mitgetheilt; ich will hier noch einige Angaben über die künstliche Bereitung von Quecksilber nachtragen. Schon Basilius Valentinus giebt in seinem Triumphwagen des Antimonii ein Recept dafür. Sublimirtes Harnsalz, Salmiak, Weinstein und Essig sollen in einem verschlossenen Gefäße einen Monat lang digerirt, der Essig dann abdestillirt und aus dem Rückstande, nachdem er mit Terra Venetiana gemischt worden, bei starkem Feuer ein Spiritus destillirt werden; dieser Spiritus soll auf regulinisches Spießglanz gegossen und die Mischung zwei Monate lang putrificirt werden; dann soll der Spiritus abdestillirt und der Rückstand mit Stahlseile destillirt werden, so gehe ein wahrer lebendiger Mercurius über. Später mehrte sich die Zahl solcher Vorschriften sehr. Viele davon beruhten auf grober Unwissenheit; so schrieb 1682 J. E. Hanemann in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher über das Quecksilber aus dem Blutsteine, zu dessen Ausziehung unter anderen Zinnober gebraucht wurde. Juncker stellte 1730 in seinem Conspectus chymiae viele Angaben zusammen, nach welchen man Quecksilber aus Metallen erhalten sollte; nach ihm hat jedoch dieses künstliche Quecksilber etwas andere Eigenschaften als das gemeine, es soll specifisch schwerer sein und sich mit den Metallen inniger amalgamiren. Er behauptete, jedes Metall gebe

Angebliche künstliche Darstellung des Quecksilbers.

Angeblüche künstliche Darstellung des Quecksilbers.

Quecksilber, wenn man es fein zertheilt mit Salmiak sublimire, den Sublimat mit dem Rückstande mische und abermals sublimire, den neuen Sublimat und den Rückstand in einem verschlossenen Gefäße mit Essig, Weinstein Salz und dem flüchtigen Stoff, der bei der Erhitzung von Weinstein übergehe, digerire, dann destillire, und das Destillat mit Salzsäure niederschlage; der Präcipitat könne mit Weinstein Salz zu laufendem Quecksilber reducirt werden. Solcher Vorschriften finden sich am angezeigten Orte noch viele. Boerhave widerlegte mehrere solcher Angaben (vergl. Theil I, Seite 200), aber noch nach ihm wurden ähnliche Behauptungen vielfach aufgestellt. So theilte noch Macquer in seinem Dictionnaire de chimie (1778) mehrere solcher Vorschriften mit, ohne jedoch den Erfolg zu verbürgen, die er aus Wallerius' (1759 bis 1768 erschienener) *Chemia physica* und aus des (1685 zu Minden gebornen, 1747 gestorbenen) Jenaer Professors Leichmeyer *Institutionibus Chemiae* (welche zuerst 1729, dann wieder 1752 publicirt wurden) entlehnte. Mehrere davon — wo Quecksilberpräparate mit in Arbeit genommen wurden, durch den chemischen Proceß aber mehr Quecksilber erlangt werden sollte, als in jenen Präparaten enthalten sei — gründeten sich auf die damalige unvollkommene Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung oder auf die Bildung eines Quecksilberamalgams. Anderen Behauptungen mußten die größten Täuschungen zu Grunde liegen; so wurde angegeben, Quecksilber bilde sich, wenn man Eisenfeile ein Jahr hindurch der Luft ausseze, dann fein reibe, von Staub und Uneinigkeiten reinige und wieder ein Jahr hindurch an die Luft seze, und dann destillire; oder wenn man verkalktes Kupfer mit Salmiak gemischt der Luft ausseze und dann mit Seife destillire; oder wenn man Hornblei oder Hornsilber mit Salzsäure mische und einige Wochen digeriren lasse, die Mischung dann mit flüchtigem Laugensalz sättige, wieder einige Wochen digeriren lasse und dann mit schwarzem Fluß und Seife destillire. — Hierher gehören auch die Beobachtungen, die auf einen Quecksilbergehalt des Kochsalzes oder des Vitriols oder damit bereiteter Salzsäure schließen lassen, und welche manchmal künstliche Erzeugung von Quecksilber annehmen ließen. Boyle gab bereits an, in einer Mischung von Blei und Salzsäure, die einige Zeit in seinem Laboratorium gestanden hatte, etwas Quecksilber gefunden zu haben; Kunkel in seinem *Laboratorio chymico* berichtet, daß er aus Silber und Schwefelsäure Quecksilber gewonnen habe, was aber nicht eintraf, als er sechs mal rectificirte Säure anwandte, seiner Meinung nach, weil das rectificirte

Bitriolöl den Mercur der Metalle feuerbeständiger mache, als das nicht rectificirte. Becher sagt in seiner Physica subterranea, er habe Quecksilber aus Kochsalz und Thon erhalten; ebenso erwähnt Senac in seinem Nouveau Cours de Chymie (1723) des Quecksilbers im Kochsalz. Später gab h. M. Rouelle (1777) an, das französische Meer Salz enthalte Quecksilber; Proust fand 1799 dieses Metall in verschiedenen Sorten Salzsäure, und Wurzer gab 1823 an, Quecksilbersublimat bei der Bereitung von Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure erhalten zu haben.

In dem I. Theile, Seite 199, und in dem II., Seite 227 f., habe ich ^{Angeblüche Firzung des Quecksilbers.} nichtgetheilt, daß früher viele vergebliche Versuche angestellt wurden, das Quecksilber in einen festen Körper zu verwandeln. Einzelne Vorschriften erhielten sich, indess sehr lange; wie es Juncker in seinem Conspectus chemiae 1730 behauptet hatte, sagte noch Macquer in seinem Dictionnaire de chymie 1778: wenn man Quecksilber den Dämpfen von geschmolzenem Blei aussetze, oder wenn man es in siedendes Leinöl werfe, werde es so fest, daß man daraus kleine Gegenstände, wie Ringe u. a., verfertigen könne. — Daß das Quecksilber durch Kälte fest wird, beobachtete zuerst Braune zu ^{Gefrieren desselben.} Petersburg in dem Winter 1759 auf 1760; bei seinen Versuchen wurde die nöthige Kälte durch Vermischen von Schnee mit Scheidewasser hervorgebracht. Diese Beobachtung wurde bald bestätigt; den Gefrierpunkt des Quecksilbers, welcher zuerst sehr unrichtig (viel zu niedrig) angegeben wurde, bestimmte Cavendish 1783 genauer nach Versuchen, welche Hutchins nach seiner Anleitung zu Fort Albany an der Hudsonsbai angestellt hatte.

Von dem Quecksilber wurden in verhältnißmäßig früher Zeit viele Verbindungen bekannt; die Ursache war, daß während zweier Zeitalter der Chemie dieses Metall einen Anhaltspunkt für die herrschenden Bestrebungen abgab. Die Alchemisten beschäftigten sich vorzugsweise damit, weil sie diesen Körper, oder einen ihm ähnlichen und auch ebenso bezeichneten, für einen Bestandtheil der Metalle hielten, und glaubten, daß auf der Abänderung des Gehaltes eines Metalls an diesem Bestandtheil die Metallverwandlung, das Ziel ihrer Bemühungen, beruhe. Als die Chemie aus den Händen der Alchemisten in die der medicinischen Chemiker überging, und die Auffuchung kräftig wirkender chemischer Heilmittel ein Hauptpunkt chemischer Arbeiten wurde, gewann die Untersuchung der Quecksilberverbindungen neue Wichtigkeit. Viele Präparate dieses Metalls wurden bekannt, nachdem das Vorurtheil überwunden war, welches während vieler Jahrhunderte die innere ^{Arzneiliche Anwendung der Quecksilberpräparate.}

Arzneiliche Anwendung der Quecksilberpräparate.

Anwendung der Quecksilbermittel verhindert hatte. Schon Dioskrides spricht zwar, wie oben angegeben wurde, von dem Quecksilber in seiner Schrift *περὶ ὕλης ἰατρικῆς* (de medicinali materia), aber ohne anzugeben, gegen was man es als Arzneimittel gebrauche; von dem Zinnober sagt er, in den Bergwerken, wo derselbe gefunden werde, stoße er einen schädlichen Dunst aus. Zu Plinius' Zeit scheint die Anwendung von Quecksilberpräparaten in der Heilkunst versucht gewesen zu sein; dieser meint, da man enig darüber sei, daß das hydrargyrum giftig wirke, so halte er auch jeden Gebrauch des Zinnobers (woraus das hydrargyrum gewonnen wurde) in der Medicin für verwegen, ausgenommen allenfalls die äußerliche Anwendung. Lange wurden auch solche Mittel, wenn überhaupt, nur äußerlich und von Wenigen versucht, da allgemein, und namentlich auf Galen's Autorität hin, jedes Quecksilberpräparat unbedingt als Gift betrachtet wurde. Bis zu dem 15. Jahrhundert erwähnen nur Wenige der äußerlichen Anwendung des Quecksilbers. So Rhazes im Anfange des 10. Jahrhunderts eine Quecksilbersalbe; ebenso Gilbert aus England, welcher in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts ein compendium medicinae schrieb, und darin Quecksilbersalben mit Zusatz von gestoßenem Senf bereiten lehrte; Arnoldus Villanovanus, gegen das Ende desselben Jahrhunderts, sprach in seinem Breviario von einer aus Quecksilber durch Reiben mit Speichel bereiteten Salbe, welche die Krätze und den Ausatz heilen sollte, und er kannte den Speichelfluß, der auf den länger fortgesetzten Gebrauch derselben folgt. Innerliche Anwendung von Quecksilberpräparaten machte Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er meldet in seiner Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen, aus dem Quecksilber werden Wunderarzneien bereitet, und in ihm sei das höchste Arcanum menschlicher Gesundheit verborgen; doch sei der Mercurius zu diesem Zwecke besonders zu präpariren; der flüchtige diene nur äußerlich, der fixe aber innerlich. Auf eine nähere Beschreibung der gemeinten Präparate geht er hier nicht ein; undeutlich ist auch die Vorschrift zur Erlangung eines spiritus mercurii, welche er in dem Tractat von natürlichen und übernatürlichen Dingen giebt, wo er den nach zu erhaltenden Körper als ein Hauptmittel gegen die verschiedenartigsten Krankheiten rühmt. In der Auffassung der Mittel, welche Basilius als mercurialisches bezeichnet, muß man indeß vorsichtig sein, da sie oft nichts Mercurialisches an sich hatten, als den Namen; mit Bestimmtheit lassen sich indeß nach der gegebenen Beschreibung der Aes-sublimat, das salpete-

saure Quecksilber u. a. erkennen. Dggleich Basilius schon auf diejenige Wirkksamkeit der Quecksilbermittel aufmerksam machte, welche später auch die abgefastesten Feinde der chemischen Heilmittel zu Gunsten der Mercurialarzneien eine Ausnahme machen ließ, — die Wirkksamkeit gegen die Syphilis — blieb doch sein Vorgang, diese Mittel auch innerlich zu geben, in der nächsten Zeit ohne Nachfolger, da noch immer von den Arabisten sowohl als von den Galenisten jede arzneiliche Verordnung des Quecksilbers verdammt wurde. Lauten Widerspruch erfuhren an dem Ende des 15. *) und in den ersten Decennien des 16. Jahrhunderts die wenigen Aerzte, welche gegen die genannte Krankheit mit Fett bereitete Quecksilbersalbe anzuwenden sich erkühnten; den innerlichen Gebrauch dieses Metalls wagte damals nur der algierische Seeräuber Barbarossa, welcher von einem jüdischen Arzte die Vorschrift zu den lange noch nach ihm benannten (sein zertheiltes metallisches Quecksilber enthaltenden) Pillen erhalten hatte. Bald aber wurde diese Anwendung der Mercurialpräparate verbreiteter durch Paracelsus, welcher mineralischen Turpeth, Aesublimat und andere solche Verbindungen als innerliche Mittel verordnete und anpries. So sehr auch die von ihm angegriffene, den hergebrachten Lehrmeinungen treu anhängende Partei zuerst auch gegen solche Kühnheit eiferte, nahmen doch bald Viele, selbst von dieser Partei, die Anwendung der Quecksilberarzneien in Schutz; in Bezug auf diese Heilmittel trat zuerst eine Annäherung zwischen den Ansichten der Anhänger und der Gegner Paracelsus' ein. Die Folge war, daß eine große Menge von Aerzten sich bestrebte, aus dem Quecksilber neue wirksame Arzneien zu bereiten, so daß unter allen Metallen es wohl, neben dem Antimon, das Quecksilber ist, welches von dem pharmaceutischen Standpunkte aus früher am meisten bearbeitet wurde. Auch die chemische Erkenntniß des Quecksilbers zog von diesen Bestrebungen reichen Gewinn; aus der Anzahl von Verbindungen, in welche man dieses Metall zu bringen suchte, können indeß nur die in chemischer Beziehung vorzugsweise wichtigen hier Besprechung finden. Schon vor der Zeit, wo die pharmaceutische Chemie die Kenntniß der chemischen Verhältnisse des Quecksilbers erweiterte, waren

Arzneiliche Anwendung der Quecksilberpräparate.

*) Ein italienischer Arzt, Jacobus Berengarius Carpenis (später Professor der Medicin zu Padua), der sich bei dem Heere Carl's VIII. von Frankreich befand, als dieses Neapel belagerte (1495), soll damals, und nach der Meinung Cüniger zuerst, das Quecksilber gegen die Syphilis äußerlich gebraucht haben.

übrigens von den Alchemisten mehrere wichtige Verbindungen dieses Metalls entdeckt worden.

Quecksilberoxyd.

Das Quecksilberoxyd findet sich zuerst bei Geber erwähnt, und zwar das durch längeres Erhitzen des Metalls entstehende. Die Bildung dieses Körpers betrachtete er, wie schon im III. Theile (Seite 104) angegeben wurde, als auf dem Austreiben eines feuchten Bestandtheils aus dem Quecksilber beruhend; schwaches Feuer vermöge diesen Bestandtheil nicht zu verjagen, und kurze Zeit dauerndes starkes auch nicht, weil die Mischung des Quecksilbers zu gleichförmig sei. Zu den am eben angeführten Orte mitgetheilten Aussprüchen Geber's will ich hier noch folgende nachtragen, die gleichfalls seiner Summa perfectionis magisterii entnommen sind: Ingenium coagulationis argenti vivi cogitaverunt quidam fore per conservationem illius in igne temperato, qui cum illud putassent coagulasse, post remotionem ejus ab igne invenerunt illud fluere sicut prius: per hoc ergo in stuporem adducti sunt et in admirationem vehementem, arguentes, ad hoc perveniri non posse. Alii vero necessario ex principiis naturalibus supponentes humidum quodlibet ab ignis calore in siccitatem converti, conati sunt perseverantiae instantia continuare illius conservationem in igne, et per hanc continuationem ad hoc pervenerunt, ut ex eis aliqui in album, aliqui vero in rubeum converterint lapidem (festen Körper überhaupt), aliqui vero in citrinum. — — Asperitas ignis aqueitatem mercurii de facili removet, et hoc fit per vas, cuius figura sit multae longitudinis, in quo inveniens refrigerium locum adhaerentiae inveniat et quietis in ejus spondilibus, per suam longitudinem et non fugae viam, quousque iterata vice ad illius fundum praecipitetur, multa caliditate ignitionis, cum reiteratione multa, quousque fiat fixum. Geber warnt auch vor zu starkem Feuer; die Eigenschaften des entstehenden Körpers beschreibt er weiter nicht genauer.

Geber sagt noch, man mache den Mercur fest per ablationem totius humidi innati (auf die vorbeschriebene Weise) oder per inspissationem ipsius humidi. Ob dieser letztere Ausspruch auf Bildung von Quecksilberkalk auf nassem Wege geht, will ich nicht entscheiden. — Dieses Präparat stellte durch Erhitzen von salpetersaurem Quecksilber schon Raymond Lull dar. Er lehrt Scheidewasser durch Destillation von Bitriol, Salpeter und Zinnober machen, wie dies im III. Theile, Seite 227, angegeben wurde.

und giebt in seinen Experimentis die Vorschrift: In hac aqua (forti) dissolve Mercurium, et pone tantum aquae, ut omnino dissolvatur totum; postea per cineres (im Aschenbad) separabis aquam. Ultimo ignem augethis, donec rubicundus permaneat Mercurius praecipitatus. Quecksilberoxyd.

Beide Bereitungsweisen, durch bloßes Feuer und durch Calciniren des salpetersauren Quecksilbers, sind allen späteren Chemikern bekannt. Das Präparat wurde meist als Mercurius oder hydrargyrus praecipitatus ruber bezeichnet. Libavius sagt schon in seiner Alchymia (1595), dieser Körper sei *facili opera ad vivum revocabilis*. Bestimmter gab Boyle in seiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675) an, bei etwas zu starker Hitze werde der Quecksilberkalk wieder zu metallischem Quecksilber. Daß er bereits behauptete, der erstere Körper bilde sich, indem das metallische Quecksilber etwas aufnehme, was er mit feuriger oder salziger Materie verglich, wurde schon im III. Theile, Seite 122 f., angeführt. (So behauptete auch L. Lemeroy in den Pariser Memoiren für 1712, die rothe Farbe des im Feuer verkalkten Quecksilbers beweise, daß Feuertheilchen darin enthalten seien.) Wie aber vor Boyle die Ansicht geherrscht hatte, das Quecksilber gehe durch Verlust seines feuchten Bestandtheils in rothen Präcipitat über, so glaubte man nachher, dieser Körper entstehe, indem das metallische Quecksilber sein Phlogiston verliere. Wie wichtig Bayen's Entdeckung (1774), daß dieser Präcipitat sich in verschlossenen Gefäßen durch bloße Temperaturerhöhung unter Gasentwicklung reduciren lasse, und Lavoisier's damit zusammenhängende Arbeiten für die Theorie der Chemie geworden sind, wurde in dem III. Theile, Seite 145 ff., betrachtet. — Erwähnt mag hier noch werden, daß zwischen Baumé und Cadet 1774 eine Discussion statthatte, indem der erstere behauptete, rother Quecksilberkalk könne ohne Reduktionsmittel nicht metallisirt werden, sondern sublimire unverändert, während Cadet vertheidigte, er werde schon durch starke Hitze zu Metall; durch Commissäre der Pariser Akademie wurde der Streit, zu Gunsten Cadet's, entschieden.

Die Erkenntniß einer niedrigeren Oxydationsstufe des Quecksilbers, als Quecksilberoxydul. der rothe Präcipitat ist, wurde durch die Beobachtungen über die Verschiedenheit der kalt oder warm bereiteten Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure vorbereitet. N. Lemeroy bemerkte schon in seinem Cours de chymie (1675), wenn man weißen Präcipitat aus Quecksilberlösung mit Kochsalzwasser machen wolle, solle man Quecksilber in Salpetersäure auflösen, sans

Quecksilberoxydul. mettre le vaisseau sur le feu; als Grund giebt er nur an, der Niederschlag werde sonst nicht so weiß. Bestimmt machte auf die Verschiedenheit der kalt oder heiß bereiteten Quecksilberlösung zuerst Bergman aufmerksam, in seinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's (1775); er zeigte, daß beide Auflösungen mit Reagentien behandelt verschiedene Niederschläge geben. Damals bereits nahm man an, die Auflösung des Quecksilbers in kalter Salpetersäure erfolge unter geringerem, die in heißer unter größerem Verluste an Phlogiston. Diese Auffassung, daß in der ersteren Auflösung das Quecksilber in einem dem metallischen näher stehenden Zustande, als in der letzteren, enthalten sei, wurde später richtiger so ausgedrückt, in der ersteren sei das Quecksilber schwächer, in der letzteren stärker oxydirt enthalten.

Schwefelquecksilber.

Der Zinnober war den Alten bekannt. Theophrast (um 300 vor Chr.) sagt in seiner Schrift *περὶ λίθων* (über Mineralien), es gebe natürlichen und künstlichen Zinnober (*κιννάβαρι*); der natürliche komme in Spanien vor, er sei hart und wie ein Stein; auch finde er sich in Kolkhis. Der künstliche komme von einem einzigen Orte in Ephesus; er sei ein feiner glänzender rother Sand, welcher geschlämmt werde. Ein gewisser Kallias aus Athen habe, etwa neunzig Jahre vor Theophrast's Zeit, in dem glänzenden Sande Gold vermuthet, und deshalb ihn geschlämmt, statt des Goldes aber die schöne Farbe erhalten. Daß später der Zinnober mit der Mennige vielfach verwechselt wurde, habe ich bereits (Seite 132 f. dieses Theils) erwähnt. Dioskorides nennt den eigentlichen Zinnober manchmal *κιννάβαρι* (so in der oben, Seite 173, mitgetheilten Vorschrift zur Bereitung des Quecksilbers); wo er aber speciell über *κιννάβαρι* handelt, braucht er diese Bezeichnung für Drachenblut, und sagt, daß Viele irrthümlich glauben, *κιννάβαρι* und *ἀμμιον* seien dasselbe. Das letztere werde in Spanien bereitet, aus einem Mineral, welches dem silberhaltigen Sande beigemengt sei; bei der Behandlung in einem Ofen nehme es die blühendste und feurigste Farbe an. In den Bergwerken stoße es einen schädlichen Dunst aus, und deshalb umhüllen die Bergleute das Gesicht mit Woll, damit sie zwar sehen können, aber nicht die verderbliche Luft einathmen. Diese Angaben scheinen auf Zinnober und eine Sublimation desselben zu gehen, doch ließe sich vielleicht, was Dioskorides zuerst angiebt, auch auf eine Darstellung von Mennige beziehen. Plinius bezeichnet den

Zinnober als *minium*; *cinnabaris* bedeutet auch bei ihm Drachenblut. — Schwefelquecksilber.
 Der Zinnober wurde von den Alten hauptsächlich als Malerfarbe benutzt;
 H. Davy fand ihn in dem Anstrich der Zimmer eines antiken Gebäudes.

Wenden wir uns jetzt zu den ersten Beobachtungen über die künstliche Bildung des Zinnobers, nicht in dem Sinn, wie Theophrast von künstlichem, d. h. gereinigtem, Zinnober spricht, sondern über die Darstellung dieses Körpers aus seinen Bestandtheilen. Schon bei den Alexandrinern finden sich hierher gehörige Angaben; die *φυσικά και μυστικά* des angeblichen Demokrit (welche vor 400 nach Ehr. geschrieben sind) schreiben neben einer Menge anderer Substanzen auch Schwefel vor, um Quecksilber zu fixiren oder fest zu machen. Bestimmter giebt Geber im 8. Jahrhundert in seiner *Summa perfectionis magisterii* an: *Sulfur Mercurio associatum et assatum per sublimationem fit usifur* (so hieß der Zinnober oft; *uzifur*, dicitur *cinnabaris*, erklärt das 1657 erschienene *Lexicon chimicum* des Engländers Johnson). Im 13. Jahrhundert sagt Albertus Magnus in seiner Schrift *Compositum de compositis*: *argentum vivum cum sulfure sublimatum convertitur in pulverem rubeum splendentem*. Allen Späteren ist diese Bereitungsweise bekannt; zu Agricola's Zeiten wurde schon der Zinnober zu Venedig im Großen künstlich dargestellt.

Als Bestandtheile des Zinnobers scheint Geber nach der oben angeführten Stelle Quecksilber und Schwefel betrachtet zu haben, und diese Ansicht blieb lange die unbestrittene. So meint Libavius in seiner *Alchymia* (1595): *Cinnabaris est magisterium compositum ex hydrargyrio et sulphure una commistis, et sublimatione in massam sanguineam unius*; ebenso urtheilt er von der Zerlegung desselben durch Erhitzen mit kohlensaurem Kali: *Cinnabarin alii cum tartaro calcinato miscent sublimantque, unde segregatur in sua principia, seu membra, ex quibus fuit constituta, und in dem zweiten Theile seiner Commentariorum Alchemiae (1606) definiert er: Cinnabaris est corpus minerale, constans potissimum sulphure et argento vivo mutuo comprehensis*. Auch Kunckel glaubte in seinen »chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), der Zinnober enthalte Schwefel; Stahl, in dem *Specimine Becheriano* (1702) und in den »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718) hielt es für erwiesen, daß des Zinnobers alleinige Bestandtheile Quecksilber und Schwefel seien; ebenso Boerhave in seinen *Elementis Chemiae* (1732) und viele Andere. Der dänische Leibarzt Joh. Sam. Carl zeigte 1708

Schwefelqueck-
silber.

in den Schriften der deutschen Naturforscher, daß der natürliche, der künstliche und der (bei Destillation von Sublimat mit Schwefelantimon sich bildende) Spießglanzzinnober, welche man bis dahin, namentlich in medicinischer Wirkung, für verschieden gehalten hatte, derselbe Körper sind, und bestimmte die Zusammensetzung zu 6 Theilen Quecksilber auf 1 (richtiger ist auf 0,96) Theil Schwefel. — Becher meinte dagegen in seiner *Physica subterranea* (1669), der Zinnober enthalte Quecksilber und den erdartigen Bestandtheil des Schwefels; *cinabrium argentum vivum est, intermixta communis sulphuris terra*. N. Lemery wiederum behauptete in seinem *Cours de chymie* (1675), in dem Zinnober sei die Säure des Schwefels an Quecksilber gebunden, und darauf beruhe es, daß der erstere Körper fest sei; *la partie la plus acide du soulfre penetre le mercure, et lie tellement ses parties, qu'elle arreste l'agitation, en laquelle elles estoient*; er erklärte die Zersetzung des Zinnobers bei dem Erhitzen mit Kalk aus der Anziehung des Kalkes zu der Schwefelsäure im Zinnober. Eine der seinigen ähnliche Ansicht wurde später dadurch hervorgerufen, daß man den Unterschied zwischen dem schwarzen und dem rothen Schwefelquecksilber als auf verschiedener chemischer Constitution beruhend ansehen wollte; die Schwierigkeit, die Verschiedenheit dieser Körper zu erklären, wurde noch vergrößert durch die Erkenntniß der Bildung des Zinnobers auf nassem Wege.

Das schwarze Schwefelquecksilber lehrte zuerst Turquet de Mayerne, im Anfange des 17. Jahrhunderts, durch Zusammenreiben von warmem Quecksilber mit geschmolzenem Schwefel darstellen; es durch Zusammenreiben von Quecksilber mit festem Schwefel zu bereiten, schrieb zuerst der Engländer Walther Harris in seiner Schrift *de morbis aculis infantum* (1689) vor. Das Präparat wurde als *Aethiops mineralis* oder *mercurialis*, mineralischer oder Quecksilbermoor, benannt, und je nach der Bereitung als *Aethiops Turqueti* oder *Harrisii*, oder als *Aethiops empyros* oder *apyros* (mit oder ohne Feuer, d. i. Schmelzung des Schwefels, dargestellt). Das auf nassem Wege (aus Quecksilber oder Quecksilberkalk mit Kalkschwefelleber) gebildete schwarze Schwefelquecksilber kannte der Zürcher Professor Ludolf, der desselben in seiner »vollständigen und gründlichen Einleitung in die Chymie« (1752) erwähnt. Das durch Fällen gesättigter Quecksilberlösung mit einer Lösung von Schwefel in Aetzlaug dargestellte empfahl J. C. Jacobi 1757 in den Schriften der deutschen Naturforscher als Arzneimittel, unter der Bezeichnung *pulvis hypnoticus*;

mißstens wurde es als pulvis hypnoticus oder narcoticus Krielli benannt, nach einem Holländer Kriel, der es 1770 in den Schriften der Haarlemer Societät besonders anpries.

Schwefelquecksilber.

Wie sich Zinnober auf nassem Wege bilden kann, beschrieb zuerst Gottfried Schulz 1687 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher (ein halbes Quentchen Quecksilber sollte mit einem Loth von Boyle's flüchtiger Schwefelinctur [vergl. Theil III, Seite 251] gemischt und lange geschüttelt werden). Derselben Bildungsweise des Zinnobers erwähnt Fr. Hoffmann in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum (1722), und Wiegleb machte in seinen »kleinen chemischen Abhandlungen« (1767) wieder darauf aufmerksam. Baumé zeigte in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), daß flüchtige Schwefelleber nicht nur das metallische Quecksilber zu Zinnober macht, sondern auch den schwarzen Niederschlag, den sie mit Quecksilberlösungen oder Quecksilbersalzen hervorbringt, und daß die Lösung von Kalischwefelleber langsamer als flüchtige Schwefelleber wirkt. Sennelier behauptete in seinen Essais analytiques sur l'air inflammable (1784), der Niederschlag aus Sublimat oder einem andern Quecksilbersalz mit Schwefelwasserstoff verändere sich bei lange fortwauernder Einwirkung dieses Gases in Zinnober. Endlich entdeckte Kirchoff in Petersburg 1797 die nach ihm benannte Methode, den Zinnober auf nassem Wege darzustellen.

Zu Stahl's Zeit scheint bereits bekannt gewesen zu sein, daß der Zinnober durch Erhitzung schwarz gemacht werden kann; so nur läßt es sich erklären, wie er sich in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718) darüber wundern kann, daß Einige warnen, »man solle den Zinnober durch allzustarkes Feuer nicht verbrennen, als wovon er schwarz werde; da nicht allein das Gegentheil zu seiner schönsten Röthe gereicht, sondern seine Schwärze von nichts anders, als dem noch zuviel dabei steckenden Schwefel herkommt«. Stahl nahm also an, in dem schwarzen Schwefelquecksilber sei mehr Schwefel enthalten, als in dem rothen. Später glaubte man, das erstere sei eine losere, das zweite eine innigere Verbindung derselben Bestandtheile; so Macquer in seinem Dictionnaire de chymie (1778), und noch Fourcroy in der fünften Auflage seiner Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1793). In seinem Système des connaissances chimiques (1801) dagegen erklärte Fourcroy den Zinnober für geschwefeltes Quecksilberoxyd und den Quecksilbermoir für ein

Schwefelqueck-
silber.

weniger oxydirtes geschwefeltes Quecksilber; Bauquelin und mehrere andere Chemiker traten dieser Ansicht bei, und zwar behauptete der erstere, in einer Abhandlung über die Schwefelmetalle 1801, Schwefel verbinde sich mit Quecksilber nicht innig, der Quecksilbermoor sei eher ein Gemische als eine wahre Verbindung, sei aber das Quecksilber oxydirt, so verbinde sich der Schwefel sehr innig damit, und der Zinnober verdanke die rothe Farbe seinem Sauerstoffgehalt. Berthollet war in seiner Abhandlung über den Schwefelwasserstoff 1796 der Ansicht, in dem schwarzen Schwefelquecksilber sei Schwefelwasserstoff enthalten, es sei *sulfure hydrogène de mercure*, während der Zinnober *sulfure de mercure* ohne andere Beimischung sei. Bucholz hielt 1801 den Zinnober für schwefelwasserstoffsaures Schwefelquecksilber, und den Quecksilbermoor für bloßes Schwefelquecksilber, in welcher Meinung ihm Trommsdorff beitrug, der früher (1796) geglaubt hatte, Zinnober sei Schwefelquecksilber und Quecksilbermoor geschwefeltes Quecksilberoxyd. Proust vertheidigte 1801, daß der Zinnober nur aus Quecksilber und Schwefel bestehe, und 1803 publicirte auch Bucholz eine Reihe von Versuchen, um zu zeigen, daß der Zinnober sauerstofffrei sei; 1809 behauptete er, der durch directe Vereinigung von Schwefel und Quecksilber kalt bereitete Quecksilbermoor sei ein Gemenge von Schwefel und Quecksilberoxydul, der heiß bereitete eine Verbindung aus denselben Körpern, worin nur vielleicht das oxydirte Quecksilber ärmer an Sauerstoff sei, und der aus Quecksilberlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien entstehende Präcipitat sei wasserstoffhaltiges Schwefelquecksilber oder hydrothionsaures Quecksilber. Seguin bewies nochmals 1814, daß im Zinnober kein Sauerstoff ist; den Unterschied zwischen dem schwarzen und dem rothen Schwefelquecksilber erläuterten erst die der neueren Zeit angehörigen Untersuchungen von Fuchs über den Amorphismus.

Schwefelsaures
Quecksilberoxyd.

Schwefelsaures Quecksilber (Dryd oder Drydul? es sind keine Verhältnisse angegeben) bereitete schon Johann von Rocquetaillade im 14. Jahrhundert; sein *Liber lucis* enthält die Stelle: *Cum spiritu vitrioli Romani fit magnum adminiculum, ad congelandum Mercurium in substantia, et facit ipsum album sicut nivem.* — Das basische schwefelsaure Quecksilberoxyd kannte schon Basilius Valentinus, der in dem vierten Buche seines letzten Testaments, worin er die »Handgriffe« lehrt, verschiebt, Quecksilber in Schwefelsäure, die mit etwas Salpetersäure versetzt

sei, aufzulösen, die Solution zur Trockne zu bringen, und den Rückstand mit destillirtem Wasser wohl auszusüßen. In der Paracelsischen Schule wurde dies Salz meist mineralischer Turbith oder Turpeth genannt, aber diese Bezeichnung geht nicht immer auf das erwähnte Salz; so giebt Mynsicht in seinem *Armamentario medico-chymico* (1631) diese Benennung dem Niederschlag aus Sublimatlösung mit Weinstein Salz, wenn er ausgeschläßt und mit Honigwasser digerirt, und Weingeist darüber abgebrannt worden ist; Andere bezeichneten so das Quecksilberoxyd, welches durch Erhitzen des salpetersauren Salzes dargestellt ist. Libavius braucht in seiner *Alchymia* (1595) das Wort Turpeth als Gattungsnamen für sehr verschiedene Arten von Körpern; er definirt: *Turpethum est coagulum specificum fixum*, und nennt als dahin gehörig mehrere Substanzen, welche nicht durch eigentlich fällende Reagentien (wie Alkalien), sondern durch Verjagen des Lösungsmittels und nachheriges Waschen dargestellt sind. Ueber die eigentliche Bedeutung des Wortes Turpeth theilt Libavius mit: *Vox Turpethi ex Arabum sermone, quo seu corticem herbae ferulaceae seu ralicem signat, in chymiam irrepsit, propter conformem fortassis effectum, qui deprehensus est in mercurio certis modis in arcanum redacto. Itaque etiam ne quis vegetale turbith intelligeret, adjecerunt mineralia.*

Schwefelsaures
Quecksilberoxyd.

Das Quecksilberchlorid stellte Geber bereits dar. In seiner Schrift *de inventione veritatis* giebt er dafür folgende Anweisung: *Argentum vivum sic sublima. Sume de eo libram unam, vitrioli rubificati libras duas, aluminis rochae calcinati libram unam, et salis communis libram semis, et salis petrae quartam partem, et incorporatum sublima, et collige album, densum, clarum et ponderosum, quod circa vasis spondilitia inventum fuerit, et serva, ut tibi de aliis scripsimus. Sed si in prima sublimatione inventum fuerit turbidum vel immundum, quod tibi accidere poterit propter tuam negligentiam, illud cum eisdem fecibus noveris iterum sublimare, et serva.* Eine ähnliche Vorschrift gab Albertus Magnus in seiner Schrift *Compositum de compositis*, doch ließ er den Alaun und den Salpeter weg. Zu Basiliius Valentinus' Zeiten war der Sublimat schon Handelswaare; dieser Scheidekünstler hielt bereits die Salzsäure für einen Bestandtheil dieses Körpers, und er mußte, daß aus der Lösung desselben durch Eisen metallisches Quecksilber

Quecksilberchlorid.

Quecksilberchlorid, ausgeschieden wird. In der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« sagt er: *Recipe Mercurii sublimati*, wie man ihn bei den Krämern zu kaufen pfleget, und vom Vitriol und Salz sublimirt worden; denn der Hg^c (Mercur) »führet die *quintam essentiam spiritus salis* in der sublimation mit auf. — Den *Mercurium sublimatum* reibe gar klein, leg ihn auf ein Eisenblech ganz dünn auseinander gebreitet in Keller, laß es etliche Tag und Nacht stehen, so fleußt ein Wasser davon, auch rectificirt sich der Hg^c . Heiß bereitete salpetersaure Quecksilberlösung zur Trockne abzdampfen, und das zurückbleibende Salz mit calcinirtem Vitriol und Kochsalz zu sublimiren, schrieb N. Lemeray in seinem *Cours de chymie* (1675) vor. — Die Bereitungsweise aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz lehrte zuerst Kunkel in seinem *Laboratorio chymico* (welches 1716 publicirt wurde); er sagt: »der beste *Mercurius sublimatus*, so in der Chymie zu gebrauchen und mir gefallen, ist dieser, wann ich ein recht hoch von aller Phlegma geschiedenes *Oleum Vitrioli* nehme, mit dem *Mercurio vivo ana*, oder so es nicht wohl rectificirt, ein Theil *Mercurii* und anderthalb Theil des Oel. und ziehe solch *oleum* davon, bis der *Mercurius* aller coagulirt ist. Diesen weißen *Præcipitat* mit *Sale communi ana* sublimirt, giebt einen schönen *corrosivischen Sublimat*.« Dieselbe Methode beschrieb der Franzose Boulduc in den Pariser *Memoiren* für 1730 als neu. — Sublimat auf nassem Wege lehrte Monnet in den Schriften der Stockholmer Akademie 1771 darstellen; aus einer Mischung von Quecksilberlösung und Kochsalz schieße Sublimat an, ebenso bei dem Erkalten einer Mischung der heißen Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure mit Salzsäure.

Basilius Valentinus hatte schon die Salzsäure als einen Bestandtheil des Aetzsublimats betrachtet; nach ihm glaubten viele Chemiker, wegen der Bereitung dieses Präparats mit Vitriol, es sei darin Vitriolöl enthalten, und dieses verursache das Aetzendsein. N. Lemeray widerlegte 1709 diese Ansicht. Boerhave urtheilt von dem Sublimat, welchen er als ein *Vitriolum* (Metallsalz, vergl. Theil III, Seite 64 f.) bezeichnet, in seinen *Elementis chemiae*: *Basis hujus Vitrioli Argentum vivum purissimum, altera pars est spiritus Salis marini omnium meracissimus, qui ulla arte fieri potest, hic forma solida existens*. Daß der Sublimat längere Zeit als eine Verbindung von Salzsäure mit metallischem Quecksilber angesehen, und wie diese Ansicht berichtigt wurde, haben wir im III. Theile, Seite 79 ff. betrachtet.

Das regulinische Quecksilber und der Sublimat wurden als Mercurius Quecksilberflorid. vivus und Mercurius sublimatus unterschieden, aber die verworrene Sprache der Alchemisten ließ sie den letzteren manchmal selbst als Mercurium vivum sublimatum bezeichnen. So sagt Basilus Valentinus in einer Stelle seiner „Handgriffe“, welche dadurch interessant ist, daß in ihr der Precipitation des metallischen Quecksilbers aus Sublimatlösung durch schweflige Säure (ein Gemisch von dieser und von Schwefelsäure wurde durch Destillation kupferhaltigen Vitriols als spiritus vitrioli erhalten) erwähnt wird: »Nimm Mercurium vivum, der siebenmal sublimirt und schneeweiß ist, ein halbes Pfund, reib und stoß ihn aufs kleinste, und geuß darauf eine gute Quantität scharfen Essig, seuds über dem Feuer eine gute Stunde oder mehr, — — hebe es vom Feuer, laß es kalt werden, und den Mercurium wohl zu Boden sitzen, bis der Essig ganz lauter worden; will ers nicht bald thun, so tröpfle ein wenig spiritum Vitrioli in den Essig, der schlägt es nieder, denn der Vitriol schlägt nieder Mercurium vivum; — — geuß alsdann den Essig ab vom Niederschlag, so findest du den Mercurium wie einen kalten Schlich«. — Sonst wurde der Sublimat seiner heftigen Wirkungen wegen manchmal auch als Draco bezeichnet, und als ein vorzügliches Mittel, den regulinischen Zustand vieler Metalle zu vernichten, auch als mors oder malleus metallorum.

Viele Besorgnisse erregte in den beiden letzten Jahrhunderten der Verdorbnheit, der meiste käufliche Sublimat sei mit Arsenik verfälscht. Ein Deutscher, Jeremias Barth, von welchem 1615 Anmerkungen zu Bequin's Tirocinium chemicum herauskamen, brachte zuerst diese Meinung auf; er versicherte, wo man den Sublimat im Großen bereite, setze man gleichviel weißen Arsenik hinzu, denn dadurch sublimire er schneller und werde schwerer. Glaser in seinem Traité de chymie (1663) und mehrere Andere leugneten zwar die Möglichkeit einer solchen Verfälschung, aber der Glaube daran war allgemein; namentlich sprachen ihn Boyle in seiner Abhandlung de infido experimentorum successu (1661) aus: quod sublimatum admisto arsenico fucari solet, vulgo notissimum est, und N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675): On rencontre souvent dans les boutiques des Droguistes du Sublimé corrosif fait avec l'arsenic. Or pour en estre assuré, il ne faut que le frotter avec un peu de sel de Tartre; s'il noircit il y a infailliblement de l'arsenic, au contraire s'il jaunit, il est bon. Daß man aus dieser Erscheinung nicht auf

Quecksilberchlorid. einen Arsenikgehalt schließen dürfe, behauptete zuerst Barchusen in seiner *Pyrosophia* (1696), ebenso Boulduc in einer der Pariser Akademie 1699 vorgelegten Arbeit (der jedoch in einigen Nebensachen von Barchusen abwich) und L. Lemeroy 1734, welcher zeigte, daß schwarze Färbung hauptsächlich dann eintritt, wenn der Sublimat weniger äzend (mit Calomel verunreinigt) ist. Doch erhielt sich das einmal verbreitete Vorurtheil so lange, daß noch Wiegleb, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, dasselbe bekämpfen mußte.

Quecksilberchlorid. Die älteren Vorschriften zur Bereitung des Sublimats weichen in Beziehung auf die anzuwendende Menge Quecksilber so von einander ab, daß gewiß oft Gemenge aus Calomel und Sublimat, manchmal auch nur das erstere, erhalten wurden, und die Bezeichnung *Mercurius sublimatus* ging auf beide Präparate. Man unterschied sie hauptsächlich in medicinischer Beziehung, und das Calomel scheint schon im 16. Jahrhundert arzneilich angewandt worden zu sein. Quercetanus soll sich desselben bedient haben; wenigstens wurde es im 17. Jahrhundert oft als *Panchymachogum Quercetani* (auch als *Panchymachogum minerale*) bezeichnet. Libavius sagt in dem Register zu dem II. Theile seiner *Commentarien* (1606), als *aquila alba* werde auch ein *liquor viscosus ex sublimato albo philosophice praeparato* bezeichnet (sonst bedeutete *aquila alba* jeden weißen Körper, welcher aufsteigen, d. i. sublimiren, kann, namentlich den Salmiak, seit dem 17. Jahrhundert aber vorzugsweise das Calomel). Berstedt beschrieb die Zubereitung des Calomels Deswald Eroll 1608 in seiner *Basilica chymica*, offen in demselben Jahre Beguin in seinem *Tirocinio chymico* (nach diesem sollen Sublimat, metallisches Quecksilber und rothcalcinirtes Eisen sublimirt werden). Das Präparat wurde zu jener Zeit als *Draco mitigatus* oder *Manna metallorum* bezeichnet, auch als *Mercurius dulcis* (so heißt er namentlich bei Sylvius de le Boë) und als versüßter Sublimat (*sublimé doux* heißt er bei N. Lemeroy, aber außerdem auch *aquila alba* und Macquer gab noch 1778 an, der letztere Name sei der gebräuchlichste). Ueber die unpassende Bezeichnung Calomel (*καλομελας*, schwarz) weiß ich nur anzugeben, daß sie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts (von England aus?) sich einfuhrte, und daß man damals das Calomel der Engländer (siebenmal sublimirtes versüßtes Quecksilber) von dem Calomel der Franzosen (dreimal sublimirtem oder gewöhnlichem v.

stesten Quecksilber) unterschied. Je nach der Anzahl der Sublimationen Quecksilberchlorid. wurde das versüßte Quecksilber überhaupt verschieden bezeichnet; die Panacea mercurielle, die einem gewissen Le Brune im Anfange des vorigen Jahrhunderts vielen Ruf verschaffte, und deren Bereitungsweise auf Befehl Ludwig's des XIV. angekauft und veröffentlicht wurde, war neunmal sublimirtes und mit Weingeist digerirtes. — Daß auch ohne Sublimat, durch Erhitzen von Quecksilber, Kochsalz und calcinirtem Vitriol, versüßtes Quecksilber gewonnen werden kann, behauptete zuerst Le Mort in seiner *Chymia medico-physics, ratione et experientia nobilitata* (1696). — Calomel von etwa beigemischtem Sublimat durch Auswaschen mit Wasser zu befreien, empfahl schon Zwelffer in seiner *Mantissa spagyrica* (1652).

Die Darstellung des Calomels auf nassem Wege läßt sich gleichfalls weit zurück verfolgen; dasselbe erhielt so vielleicht schon Johann von Rocca tailla de im 14. Jahrhundert, dessen *Liber lucis* sehr undeutlich eines *Precipitatus* erwähnt, welcher aus Quecksilber, Salpetersäure und Salmiak zu erlangen sei, und sublimirt werden könne (vergl. Theil II, Seite 228). In N. Lemeroy's *Cours de chymie* wird als *precipité blanc* ein Präparat bezeichnet, welches aus kalt bereiteter salpetersaurer Quecksilberlösung mit Kochsalzlösung (und sehr wenig Salmiakgeist) niedergeschlagen werden soll; Lemeroy bespricht, daß das Kochsalz für sich die Quecksilberlösung präcipitire und daß die Salzsäure dasselbe thue; der Niederschlag enthalte etwas mehr Säure als der auf trockenem Wege dargestellte versüßte Sublimat, und sei in kleinerer Dosis anzuwenden, aber wenn man den ersteren sublimire, so unterscheide er sich nicht vom zweiten. In Boerhave's *Elementis chymiae* (1732) wird gleichfalls der Niederschlag aus ganz gesättigter und verdünnter salpetersaurer Quecksilberlösung mit Kochsalzlösung als *Mercurius praecipitatus albus* bezeichnet; Kunkel sagt in seinem *Laboratorio chymico*, der Niederschlag aus Quecksilberlösung mit Kochsalz werde *lac mercurii* genannt. Daß ein solcher Niederschlag nichts Anderes als versüßter Sublimat ist (was übrigens schon Neumann in seinen 1740 veröffentlichten *Praelectionibus chymicis* behauptet hatte), bewies Scheele in den *Schriften der Stockholmer Akademie* für 1778, und er wird gewöhnlich als Entdecker dieser Methode angeführt.

N. Lemeroy sah die Verschiedenheit in den Wirkungen des äßenden und des versüßten Sublimats als darauf beruhend an, daß in dem letzteren die Säure an mehr Quecksilber gebunden, gewissermaßen verdünnter, sei;

Quecksilberchlorid.

er betrachtete also beide Präparate als Verbindungen von Quecksilber mit mehr oder weniger Salzsäure. Derselben Ansicht war Barchusen. Später, nach der Entdeckung des Chlors, nahmen mehrere Chemiker an, im Calomel sei gewöhnliche Salzsäure, im Aëzsublimat dephlogistisirte oder oxydirte Salzsäure (Chlor) mit Quecksilber vereinigt; nachher betrachtete man beide Körper als Verbindungen von Salzsäure mit unvollkommenem oder vollkommenem Quecksilberoxyd (Drydul oder Dryd), bis H. Davy's Lehre über die Verbindungen des Chlors mit Metallen angenommen wurde.

Weißer Präcipitat.

Verschiedene Quecksilberverbindungen wurden als weißer Präcipitat bezeichnet (so das auf nassem Wege bereitete Calomel nach N. Lemer y und Boerhave, wie eben angeführt); vorzugsweise wurde aber dieser Namen den Niederschlägen beigelegt, die jetzt als Chlorquecksilber-Amidquecksilber-Salmiak und als Chlorquecksilber-Amidquecksilber betrachtet werden. Der erstere Verbindung stellte wohl zuerst Raym und Lull dar, dessen Testamentum eine verworrene Vorschrift enthält, aus salpetersaurer Quecksilberlösung durch Zusatz von Salmiak und Weinstein Salz ein perfectum precipitatum darzustellen. Lull wollte, daß dieser Körper gewaschen und bei gelinder Hitze getrocknet werde, und er kannte schon die Schmelzbarkeit desselben; in einem Löffel erhitzt, werde er wie mel vel pix liquida; haec materia super ignem permanebit instar olei; amota autem ab igne congelabitur. Später wurde dieses Präparat meist durch Fällen einer Auflösung von Aëzsublimat und Salmiak mittelst kohlensauren fixen Alkali's bereitet; als der Urheber dieser Darstellungsweise wird N. Lemer y genannt. Daß der nach Lull's Methode bereitete Niederschlag ein anderer sei, als der aus Quecksilberlösung mit Kochsalz entstehende, wußte Kunkel; in seinem Laboratorio chymico sagt er, nachdem er angeführt, daß beide als lac mercurii bezeichnet und arzneilich angewandt werden: »Ob nun diese beide in der Medicin einerlei Effect haben, das lasse ich denen Herren Medicis und Chyrurgis über. Im examine chymico sind sie sehr different.« — Mit dieser Verbindung wurde lange die andere, oben angeführte verwechselt, welche durch Fällen der Sublimatlösung mit Ammoniak entsteht. Daß sich so ein Präcipitat bildet, wußte schon N. Lemer y, verwechselte ihn aber auch mit dem auf nassem Wege dargestellten Calomel. Den weißen Präcipitat zum Arzneigebrauch auf die letztere Art zu bereiten verordneten mehrere Pharmacopöden, nach dem Vorgange der Edinburger.

Daß sich aus Sublimatlösung mit Ammoniak, oder mit Salmiak und kohlen-saurem fixen Alkali, verschiedene Niederschläge bilden, erkannte Wöhler 1838.

Die Verbindung von Sublimat mit Salmiak wurde von den Jatrochemikern (seit Paracelsus oder schon früher?) als Aembrothsalz bezeichnet, auch als Salz der Kunst, Weisheit oder Wissenschaft. Der erstere Namen sollte wohl den Begriff *ἀμβροτος* (unsterblich, göttlich) einschließen.

Krystallisirtes salpetersaures Quecksilber (Drydul oder Dryd?) stellte schon Basilus Valentinus dar. In seinen Schlußreden sagt er: Vitriolum Mercurii wird leichtlich gemacht mit einem aqua fort aus Salpeter und Alaun distillirt ana, so er darinnen solviret wird, so schießen Crystallen einem Vitriol ganz gleich: dasselbe wieder abluirt, und mit Spiritu Vini, so zuvor mit seinem Sale Tartari rectificirt, alsdenn purificirt und zum süßen Oehl gemacht, ist eine edle Medicin ad Luem Gallicam, curiret alte Schäden, Schwindsucht, Harn- und Winde, die Gicht, und viele Krankheiten jagt sie aus dem menschlichen Leibe. Daß salpetersaure Quecksilberlösung die Haut roth färbt, erwähnt Libavius 1597 in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (cutis humana rubescit solutione hydrargyri in aqua forti). Das aus salpetersaurer Quecksilberlösung erhaltene Salz wurde als Quecksilbersalpeter bezeichnet (als mercury nitre schon zu Boyle's Zeit), lange aber auch als Quecksilbervitriol (so heißt es noch bei Boerhave *argenti vivi vitriolum*). Daß Bergman die heiß und die kalt bereitete salpetersaure Quecksilberlösung nach ihren Reactionen unterschied, wurde schon (Seite 184) angeführt; derselbe unterschied auch die aus beiden Lösungen anschießenden Salze. Die genauere Erkenntniß der Verbindungen, welche Salpetersäure mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd bilden kann, gehört aber der neueren Zeit an.

Die Alten wußten, daß sich das Quecksilber mit Metallen vermischt; Plinius' Angabe: *perrumpit vasa permanans tabe dira*, geht offenbar auf Beobachtungen über das Verhalten des Quecksilbers in metallischen Gefäßen. Vorzugsweise waren die Alten mit der Amalgamation des Goldes bekannt, und wandten sie zur Reinigung dieses Metalls von Schlacken und anderen Substanzen und zur Vergoldung an. Plinius sagt von dem Quecksilber: *Optime purgat aurum, ceteras ejus sordes*

Amalgame.

expuens crebro jactatu ficilibus in vasis. — Sed ut ipsum ab auro discedat, in pelles subactas effunditur, per quas sudoris vice defluens, purum relinquit aurum. Ergo et cum aera inaurantur, sublitum bracteis pertinacissime retinet. Genauer giebt Vitruvius an, wie man aus den abgetragenen mit Gold gestickten Kleidern dieses Metall wiedergerwann: Cumque in veste intextum est aurum, eaque vestis contrita, propter vetustatem, usum non habet honestum: panni in ficilibus vasis impositi supra ignem comburuntur. Is cinis conjicitur in aquam, et additur ei argentum vivum; id autem omnes micas auri corripit in se, et cogit secum coire; aqua defusa, cum id in pannum infunditur, et ibi manibus premitur, argentum per panni raritates propter liquorem extra labitur, aurum compressione coactum intra purum invenitur.

Sidorus Hispaliensis im 7. Jahrhundert wußte gleichfalls, daß sich das Quecksilber mit Metallen verbindet: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, cum caeteras materias perforat. Genauer spricht von mehreren solcher Verbindungen in dem folgenden Jahrhundert Gebet. In seiner Summa perfectionis magisterii sagt er: Mercurius adhaeret tribus mineralibus de facili, Saturno (Blei) scilicet, Jovi (Zinn) et Soli (Gold). Lunae (Silber) autem magis difficulter. Veneri (Kupfer) difficilium quam Lunae. Marti autem nullo modo, nisi per artificium. — Est enim amicabile et metallis placabilis. Solvuntur Jupiter et Saturnus, Luna et Venus ab eo. In demselben Werke spricht Gebet später noch einmal von dem Anquellen des Kupfers; die medicina Venerem dealbans sei zweifacher Art, Quecksilber und Arsenik; die Vorschrift, wie die erstere zu gebrauchen, ist undeutlich: Solvitur argentum vivum praecipitatum, et solvitur similiter Veneris calcinatio, et hae ambae solutiones commiscuntur in unum, deinde vero coagulantur, et super ipsius Veneris corpus projiciatur eorum medicina. Haec enim dealbat et mundat. Vielleicht präcipitirte Gebet gleichzeitig metallisches Quecksilber und Kupfer. — Daß das Kupfer durch Quecksilber weiß gefärbt wird, benutzte man schon frühe als ein Reagens auf den letzteren Körper; so meint Albertus Magnus in seiner Schrift de rebus metallicis, in der Marcasita (Kies) sei Quecksilber enthalten; Marcasitam argenti vivi substantiam manifestatur habere sensibiliter; nam albedinem praestat Veneri argenti, quemadmodum et ipsum argentum vivum. — Paracelsus, in seinem Tractat von natürlichen Dingen, gab zur Bereitung

des Kupferamalgams die Vorschrift, Kupfer aus Vitriollösung mit Eisen zu präcipitiren und mit Quecksilber zu vereinigen.

Hinsichtlich der Kenntniß Glauber's über die verschieden große Neigung des Quecksilbers zur Verbindung mit den verschiedenen Metallen vergl. Theil II, Seite 295.

Vielfach beschäftigten sich die Alchemisten mit der Aufgabe, Eisenamalgama zu machen, was schon Geber für ein schweres Kunststück erklärt hatte. Die erste Anleitung dazu finde ich bei Libavius; in dem II. Theile seiner Commentariorum Alchemiae, in der Abhandlung de natura metallorum, sagt er, die Vereinigung des Quecksilbers mit Metallen misslinge bisweilen wegen der Verunreinigungen, aber durch scharfe Mittel könne man das Metall reinigen und mit Quecksilber verbinden, quomodo ferrum vino tartarizzato et ammoniato, vel aceto soluti ammoniaci etc., vel coloritio ita conciliatur mercurio, ut postea non possint facile separari. Broundt behauptete in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1751, aus Eisen könne man ein Amalgam machen, wenn man es mit Quecksilber, etwas Eisenvitriol und Wasser zusammenreibe; doch scheide sich das Eisen bald wieder ab. Der Steuereinnnehmer S. F. Vogel zu Brehna in Sachsen gab 1789 dieselbe Vorschrift, nur daß er statt Vitriol Alaun zu nehmen rieth; 1783 hatte derselbe gerathen, Zinkamalgama mit Eisenvitriol und Wasser zu reiben.

Während man jetzt weiß, daß bei der Bildung eines Amalgams Erhitzung eintritt, behauptete man früher das Gegentheil. So theilte Soletta in den Schriften der deutschen Naturforscher 1682 eine Beobachtung mit, wonach Quecksilber in der flachen Hand mit Goldstaub gemischt unerträglich warm werde. Daß bei der Amalgamirung von Zinn, oder der Vermischung von Bleiamalgam und Wismuthamalgam, Temperaturerhöhung eintritt, beobachtete zuerst Demachy (Recueil de dissertations physico-chymiques, 1774).

Die Bezeichnung Amalgama kommt bereits in den Schriften des im 13. Jahrhundert lebenden Thomas von Aquino vor. Sie soll aus einer Verunstaltung des griechischen Wortes μάλαγμα (erweichender oder weicher Körper) entstanden sein (amalgama corruptum vocabulum esse ex Graeco μάλαγμα, non dubitant, sagt Libavius in dem I. Theile seiner Commentariorum Alchemiae).

Silber.

Das Silber gehört zu den am frühesten bekannten Metallen; Moses erwähnt bereits desselben. In mehreren der älteren Sprachen deutet die Bezeichnung dieses Metalls auf seine Farbe hin; so namentlich in der griechischen (*ἄργυρος* Silber; *ἄργός*, weiß). Daß für ein so lange bekanntes Metall der Entdecker nicht anzugeben ist, versteht sich von selbst, und wenn von den Alten in dieser Hinsicht bestimmte Namen genannt werden, so mögen sich diese auf Entdeckung des Vorkommens, nicht aber des Metalls selbst, beziehen (so sagt Plinius: *argentum invenit Erichthonius Atheniensis; ut alii, Aeacus*). — Den Alten scheint bereits bekannt gewesen zu sein, daß das reine Silber nach dem Schmelzen an der Luft bei dem Erkalten eine blasenförmig erhobene Oberfläche annimmt; nur so läßt es sich erklären, daß bei Suetonius das reine Silber als *argentum pustulatum* bezeichnet wird.

Die Alten gewannen das Silber aus seinen Erzen, indem sie es mit Blei auszogen, und dann von diesem schieden; nähere Angaben hierüber habe ich im II. Theile, Seite 38 f., mitgetheilt. Diese Methode war lange die alleinig angewandte (der Ausdruck Saigern kommt bei Basilius Valentinus vor). — Der Amalgamationsproceß scheint in der Metallurgie zunächst auf die Gewinnung des Goldes Anwendung gefunden zu haben; es mußten dazu die Erfahrungen, welche schon die Alten gemacht hatten (vergl. Seite 195 f.), Anlaß geben, auch erwähnt Agricola in seiner Schrift *de re metallica* des Amalgamationsprocesses nur in dieser Beziehung. Doch sagt schon Biringuccio in seiner *Pirotechnia* (1540), man könne aus gold- oder silberhaltigen Erzen oder Schlacken, oder aus dem Abfall bei anderen Arbeiten, welcher diese Körper enthalte, beide Metalle mit Quecksilber ausziehen, wenn man sie mit Quecksilber und Essig oder Wasser, in welchem Sublimat, Grünspan und Kupfer aufgelöst sei, anhaltend reibe, und das gebildete Amalgam zerlege. — Zur Ausbringung des Silbers wandte man diesen Proceß am frühesten in Mexico an, und zwar wurde dies zuerst 1557 von einem gewissen Bartholomäus von Medina versucht, und seit 1566 im Großen ausgeführt. Pedro Fernandez de Velasco erbot sich 1571, das neue Verfahren in Peru, zu Potosi, einzuführen, was 1574 statthatte. Die dabei befolgte Methode (das Silbererz in kupfernen Gefäßen mit Rochsalz und Quecksilber zu behandeln und das abgeschiedene Amalgam durch Ausdrücken und Erhitzen zu zerlegen) beschrieb zuerst der Jesuit Joseph Acosta in seiner

Historia natural y moral de las Indias (1590). — Der Zusatz von Schwefelsaurem Kupfer und Eisen (geröstetem Kies, Magistral) während der Amalgamation scheint schon bei dem ältesten mexicanischen Verfahren stattgefunden zu haben; Eisen zuzusetzen, wodurch einem größeren Verlust an Quecksilber vorgebeugt werde, rieth zuerst ein peruvianischer Bergmann, Carlos Corso de Leca, 1586. In Europa wurde das Amalgamationsverfahren zuerst durch den österreichischen Bergrath von Born eingeführt; die ersten Versuche stellte er 1780 bis 1785 zu Schemnitz in Ungarn an. — Ueber die verschiedenen Vorschläge, aus Chlor Silber reines Silber darzustellen, vergl. unten die Geschichte des ersteren Körpers.

Silber.

Von den in Wasser löslichen Silber Salzen wurde früher hauptsächlich das salpetersaure beachtet. Die im 15. Jahrhundert von Paul *Et* geschriebene *Clavis philosophorum* erwähnt bereits der baumförmigen Auswüchse, welche sich zeigen, wenn Quecksilber mit salpetersaurer Silberlösung zusammen ist; derselben Erscheinung, welche nachher als *arbor Dianae*, Silberbaum, bezeichnet wurde, gedenkt *Porta* in seiner *Magia naturalis* (1587). Diese Präcipitation des Silbers mit Quecksilber kannte auch *Boyle* (nach seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675, und mehreren seiner anderen Schriften) sehr gut, ebenso die mit Kupfer, deren schon *Vasilius Valentinus* (vergl. Theil II, Seite 292) und als einer bekannten Sache *Kunkel* (in seinem *Laboratorio chymico*) erwähnt. — Ueber die Reaction zwischen Silberlösung und Salzsäure vergl. unten bei Chlor Silber. — Daß flüchtiges Alkali den Niederschlag, welchen es mit Silberlösung giebt, wieder auflöst, erwähnt *Glauber* mehrmals in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648); er kannte auch bereits die Krystalle, welche aus der mit flüchtigem Alkali übersättigten Lösung des Silbers in Salpetersäure anschießen (das salpetersaure und Silberoxyd-Ammoniak), und die er als ein *vitriolum lunae* (silberhaltiges Metallsalz) bezeichnete. Auf die Löslichkeit des durch flüchtiges Alkali in einer Silberlösung entstehenden Niederschlages in einem Ueberschuß des Fällungsmittels machte später (1745) wieder *Marggraf* aufmerksam. — Der Letztere sagte auch (1746), daß das Silber mit vegetabilischen Säuren verbunden werden könne, woran man bisher, wegen der Unlöslichkeit des Silbers in solchen Säuren, vielfach gezweifelt hatte (noch 1732 hatte *Boerhave* als unterscheidendes Kennzeichen der vegetabilischen und der mineralischen Säuren angegeben, daß nur die letzteren sich mit Gold, Silber und Queck-

Silbersalze. Reactionen derselben

silber direct verbinden); Marggraf's Vorschrift war, den Niederschlag aus Silberresolution durch Alkali mit den Pflanzensäuren zusammenzubringen.

Salpetersaures
Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd im krystallisirten Zustande darzustellen, lehrte schon Geber; er sagt in seiner Schrift *de inventione veritatis*: *Dissolve Lunam (Silber) calcinatam in aqua dissolutiva (Salpetersäure, vergl. Theil III, Seite 228), quo facto, coque eam in phiala cum longo collo, non obturato ori per diem solum, usque quo consumetur ad ejus tertiam partem aquae, quo peracto pone in loco frigido, et devenient lapilli ad modum cristalli fusibiles.* — Albertus Magnus, in seiner Schrift *Compositum de compositis*, wußte, daß die Auflösung des Silbers in Salpetersäure die Haut dauernd schwarz färbt (*tingit cutem hominis nigro colore et difficulter mobili*). Unter den Jatrochemikern lenkte die Aufmerksamkeit auf das salpetersaure Silber zuerst, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, Angelus Sala, in seiner *Septem planetarum terrestrium spagyrica recensio*; dieses Salz heißt bei ihm *Crystalli Dianae* oder *magisterium argenti*, und er lehrte bereits durch Schmelzen den sogenannten Hölstenstein daraus bereiten. Oft auch wurde dieses Salz im krystallisirten Zustande als Silbervitriol bezeichnet (*Crystaux d'argent appelez Vitriol de Lune* heißt es bei M. Lémery, *Vitriolum argenti* bei Boerhave).

Schwefelsaures
Silberoxyd.

Schwefelsaures Silberoxyd in Auflösung stellte Glauber dar; in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648) sagt er: „*Solvire Rasuram Lunae* mit einem rectificirten *Oleo vitrioli*, mit Zuthun Wassers, doch nicht so viel als bei dem Marte und Venere geschehen. Oder, welches noch besser ist, *solvire* einen *Calcem Lunae*, welche aus dem *Aqua forti* entwedder mit Kupfer oder mit Salzwasser *praecipitiret* ist.“ Boyle, nach seinen *Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms*, wußte, daß das Vitriolöl mit Silberresolution einen Niederschlag giebt, welchen er, seiner Schmelzbarkeit wegen, mit dem Hornsilber verglich. Kunkel zeigte in seinem *Laboratorio chymico*, daß zur Auflösung des Silbers in Vitriolöl Hitze angewandt werden muß; von dem Niederschlage, welchen Vitriolöl mit salpetersaurer Silberresolution hervorbringt, meinte er, es sei eigentlich keine *Præcipitation*, sondern eine *Coagulation*, denn der entstehende Körper löse sich in Wasser.

Vorgänge, bei welchen sich Chlor Silber bildet, waren bereits den Alten bekannt; so z. B. mußte dieser Körper bei der Cementation silberhaltigen Goldes (vergl. Theil II, Seite 39) entstehen, und auf die Bildung von sich schwärzendem Chlor Silber scheint auch Plinius' Angabe über die Färbung des Silbers zu gehen: *Argentum medicatis aquis* (Schwefelwasser sind wohl gemeint) *inficitur, atque etiam afflatu salso, sicut in mediterraneis Hispaniae*. Eine Wahrnehmung der Bildung von violettem Chlor Silber liegt auch vielleicht dem Ausspruche zu Grunde, welchen Geber in seiner *Summa perfectionis magisterii* thut, wo er von dem Silber handelt: *Super fumum autem acutum, sicut aceti, salis armoniaci et agrestae, fit caelestinus color mirabilis*. Mit Gewißheit möchte ich auch nicht darüber entscheiden, ob folgende Stelle aus des Raymund Lull *Experimentis* auf die Bildung von Chlor Silber geht; er spricht von der Bereitung der Salpetersäure aus rohem Salpeter, und giebt den Rath: *Sed prius dictae aquae debent purgari a suo phlegmate, cum aliquanto argenti, ut pinguedo salis nitri recedat* *). Ausdrücklich sagt aber Basilius

* Sollte das, was von Raymund Lull hier *pinguedo salis nitri* genannt wird, Chlor Silber gewesen sein, so ist die angeführte Stelle die älteste, welche ich in Beziehung auf die Reinigung der Salpetersäure von Salzsäure kenne. Im 16. Jahrhundert war diese Reinigung gebräuchlich; Agricola giebt in seiner Schrift *de re metallica*, wo er von der Salpetersäurebereitung handelt, eine Vorschrift, nach welcher man zwar salzsäurefreies, aber dafür silberhaltiges, Scheidewasser erhält. Von dem Scheidewasser, welches man bei der Destillation von Salpeter und Vitriol erhält, soll man einen Theil in eine kleinere Flasche thun, atque in eandem injiciatur *dimidia argenti drachma, quod dissolutum aquam turbidam efficit liquidam; quae in ampullam, omnem reliquam aquam (valentem, Scheidewasser) continentem, infundatur, et quam primum feces in fundo resederint, aquis effusis auferantur, aquae vero ad usum reserventur*. Eine ähnliche Vorschrift enthalten auch des Paracelsus *Archidoxa*. Diese Operation nannte man *clarificatio per argentum*. Mehrere Schriftsteller um 1600 geben auch schon an, die so gereinigte Säure greife das Gold nicht an; aber eine annähernd richtige Angabe, auf was eigentlich diese *clarificatio* beruht, findet sich erst um 1700 etwa. Kunkel, welcher 1702 starb, sagt in seinem (erst 1716 publicirten) *Laboratorio chymico*: »Ich muß vermelden, daß wann man einen reinen sauberen Spiritum Nitri destilliren will, daß man den ersten Schuß« (die erste Krystallisation) »und schönste Krystallen« (vom Salpeter) »nehmen muß, denn der andere Schuß, wann das Wasser vom Nitro weiter eingekocht wird, hat zum östern schon ein wenig von dem Sale communi. — Der Spiritus Nitri, wie auch das Aqua fort, sind zu probiren, wenn

Chlor Silber.

Valentinus in seinen »Handgriffen«: »gemein Salz schlägt nieder das D « (Silber; vergl. die vollständige Stelle im II. Theile, Seite 292). In derselben Schrift spricht er von einem »reinen geschiedenen Silberkalk, der mit reinem Salz niedergeschlagen, und wieder wohl ausgefüßet, auch ganz trucken worden sei«; auch von einem Körper, welcher aus Silber, Salpetersäure und Kochsalz, das mit Kalk geglüht worden, erlangt werden soll, und welchen man so erhitzen soll, »daß die materia im Glas wohl fließt; dann nimms aus, so ist die Luna schön, durchsichtig und blaulecht, wie eine ultramarin«. — Deutlich handelt über den Niederschlag, welchen Kochsalzwasser mit Silberlösung hervorbringt, Libavius in seiner Alchymia (1595): *Solutio (argenti) descenditur in hunc modum; sextuplum aquae calidae, in qua momentum salis sit solutum, in vas cupreum pinguedine non infectum inmitte. Affunde aquam solutionis argenti; commisce cum ligneo bacillo, et aqua vesiculas seu bullas eijcit, argentum vero descendit instar vermiculorum casei minorum. Sine quiescere per diem medium, aut amplius, et colligitur argentum coloris coerulei, instar seri lactis. — — Calcem argenti (ita enim vocant e consueto) lava aqua dulci tepida aliquoties, ut abscedat acrimonia: sicca in levi concha; ea est calx lunae. — — Nota quod solet etiam circa fundum haerere illa calx instar nubeculae, vel pelliculae, quam possis eximere cochleari. —* Sonst hieß diese Substanz damals auch lac argenti, Silbermilch; ihrer Schmelzbarkeit erwähnt Porta in seiner Magia naturalis (1567). Als Luna cornea, Hornsilber, wurde das geschmolzene Chlor Silber zuerst von Eroll in dessen Basilica chymica (1608) bezeichnet. Seiner Löslichkeit in Ammoniak erwähnt Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648): »Man kann dieselbe« (Silberlösung) »mit Salzwasser niederschlagen, abfüßen und trucknen, giebt einen calcem, welcher mit gelindem Feuer schmelzet, einer sonderbahren Eigenschaft, der sich in spiritu urinae, salis armoniaci, cornu cervi, succini, fuliginis et capillorum gern auf-solviren und in gute Medicamenta bereiten läßt«. — In der eben genannten Schrift sagt er, man könne diesen Niederschlag reduciren, wenn man ihn mit lixivio salis tartari kochet, abdunste und

man ein wenig D « (Silber) »darinnen solviret, als zum Exempel: ein halb oder ganz Quentlein in einer Unzen Wasser, so kann man sehen, welches am meisten vom weißen Kalk fallen läßt, dasselbe hat am meisten Salz«.

schmelze; in seiner Pharmacopoea spagyrica (1657) rãth er aber ausdrück-
lich, die Silbermilch, wenn man sie reduciren wolle, nicht wie einen ge-
wöhnlichen Silberkalk zu behandeln, weil sie dann fast gãnzlich in Rauch
aufgehen würde, sondern mit Weinstein Salz oder mit Salpeter, Weinstein
und Schwefel zu schmelzen, und weil doch auch da etwas im Rauch davon
geht, diesen aufzufangen. — Boyle beobachtete die Schwãrzung des Chlor-
silbers, betrachtete aber in seinen Experimentis et considerationibus de
coloribus (1663) als die Ursache dieser Veränderung nicht das Licht, son-
dern die Luft. — N. Lemery rieth in seinem Cours de chymie (1675),
das Hornsilber mittelst schwarzen Flusses (durch Erhizen von Salpeter,
Wãnstein und Kohle erhalten) zu reduciren, Kunkel in seinem (erst 1716
publicirten) Laboratorio chymico, Potasche zu diesem Zwecke anzuwenden,
Marggraf 1749, das Hornsilber mit Ammoniak und Quecksilber zu be-
handeln, und das sich bildende Amalgam zu zerlegen. — Die Zerlegung
des Chlor silbers durch Eisen beobachtete zuerst (1776) Sage.

Libavius, in der eben angeführten Schrift, gab an, der bei der Fãl-
lung von Silber mit Kochsalz entstehende Niederschlag wiege weniger, als
das angewandte Silber (solet aliquid detrimenti, ut unius drachmae in
marca, sentiri). Daß schon Boyle das Gegentheil behauptete, und daß
Marggraf bereits die Gewichtszunahme sehr annãhernd richtig bestimmte,
wurde im II. Theil, Seite 69 f., erwähnt *).

Zu dem, was ich schon oben 'Seite 199, über das Verhalten der Silber-
salze zu Ammoniak angeführt, ist hier noch Folgendes nachzutragen. Silberoxyd + Am-
moniak.
Das detonirende Silberoxyd-Ammoniak scheint schon Kunkel gekannt zu
haben; er sagt in seinem Laboratorio chymico, wo er von der Niederschla-
gung des Silbers durch flüchtiges Laugensalz handelt: »Man soll aber wissen,
daß: zwischen diesem jetzt gemeldten« (flüchtigem Laugensalz, welches im festen

*) Recht genau in quantitativer Beziehung, aber irrig in qualitativer, äußerte
sich über die Bildung des Hornsilbers schon Kunkel. In seinem Labora-
torio chymico sagt er: »Solches« (daß manche Verbindungen schwer zu tren-
nen sind) »sieht man bei der ☾ (Luna) »cornea, da 12 Loth ☽, 4 Loth
Terra und Salz aus dem gemeinen Salz bei sich behãlt, welches durch Ab-
laugen unmöglich davon zu bringen«. 12 Loth Silber nehmen aber bei
der Verwandlung in Hornsilber um 3,93, also fast genau 4 Loth, an Ge-
wicht zu.

Zustande, als *sal volatile urinae*, erhalten werden könne, also kohlensaures war) »und zwischen demselben, den man mit *calce viva* oder Asche macht, noch ein großer Unterschied sei, denn dieser letztere kann das Silber zum Fulmen praecipitiren, wenn es nemlich in rechter proportion bei einander ist, sonst hat es keine Noth, und geschicht selten, doch hat man sich davor zu hüten«. — Berthollet lehrte später (1788) die Darstellung des nach ihm benannten Knallsilbers kennen, und Higgins entdeckte (1795), daß sich aus der Lösung des Silberoxyds in Ammoniak Krystalle absetzen, welche er als das reine Knallsilber betrachtete.

Roßgültigerz.

Es wurde im II. Theile, Seite 93, auf das Roßgültigerz (welches unter diesem Namen schon bei *Vasilius Valentinus* erwähnt wird) als ein Mineral hingewiesen, in Beziehung auf welches schon früh Beobachtungen gemacht wurden, daß bei gleichbleibender Krystallgestalt die chemische Zusammensetzung variiren kann; hier habe ich die näheren Angaben darüber nachzutragen. Wie schon *Henckel* und *Cronstedt* behauptet hatten, dieses Mineral enthalte stets Arsenik als einen wesentlichen Bestandtheil, so gab auch *Scopoli* (1772) Silber, Schwefel, Arsenik und Eisen als seine Zusammensetzung an. *Nichtiger* bestimmte *Bergman* als wesentliche Bestandtheile Silber, Arsenik und Schwefel. Diese Zusammensetzung wurde längere Zeit als die richtige angenommen, bis in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts sehr verschiedene Resultate darüber erlangt wurden, ob in dem Roßgültigerz neben Silber und Schwefel Arsenik oder Antimon enthalten sei; das letztere behaupteten *Westrumb* (1792), *Klaproth* (1795) und *Bauquelin* (1798), das erstere der österröische Berggrath *J. B. Heim* (1792), *Lowitz* (1794) und *Lampadius* (1796). *Prout* machte zuerst (1804) darauf aufmerksam, daß es zwei verschiedene Species dieser Mineralgattung gebe, wovon die eine Antimon, die andere Arsenik enthalte; doch wurde jetzt von den Meisten Antimon, und nicht Arsenik für einen wesentlichen Bestandtheil gehalten. — *Klaproth* und *Bauquelin* glaubten, daß das Roßgültigerz Sauerstoff (Antimonoxyd) enthalte. *Bonsdorff* widerlegte dies 1821, und bestimmte es als aus Schwefelantimon und Schwefelsilber bestehend. *Werner* hatte schon das in Rede stehende Mineral nach seinen äußeren Kennzeichen in lichter und dunkler Roßgültigerz eingetheilt; 1827 machte *Fuchs* wieder auf den Arsengehalt mehrerer hierher gehöriger Mineralien aufmerksam, worauf *Breithaupt*

rigte, daß der Arfengehalt dem lichten, der Antimongehalt dem dunklen Rothgültigerz zukommt.

Der Umstand, daß das Gold meist gediegen vorkommt, und der lebhafteste Glanz dieses Metalls mußten es früh bekannt werden lassen; seine Schönheit, und daß es so leicht bearbeitbar ist, mögen ihm zuerst den höchsten Werth verschafft haben, welcher ihm stets beigelegt wurde. In den ältesten Schriften der Israeliten, die auf uns gekommen sind, wird dieses Metalls und seiner Verarbeitung bereits erwähnt. Aller Grund ist vorhanden zu glauben, daß die Kenntniß des Goldes in entferntere Zeiten hinaufreicht, als die Geschichte, und nicht die Entdeckung des Goldes, sondern nur die eines Fundortes desselben, kann gemeint sein, wenn Plinius angiebt: *Auri metalla et congluturam Cadmus Phoenix (invenit) ad Pangaeum montem: ut alii, Thoas et Eacelis in Pancheia.* Sonst rühmt Plinius von dem Golde, daß es im Feuer unveränderlich ist, und seine Unveränderlichkeit an der Luft und gegen Säuren (*super cetera non rubigo ulla, non aerugo, non aliud ex ipso quod consumat bonitatem, minuat pondus. Jam contra salis et aceti succos, domitores rerum, constantia*). Er weiß, daß sich das Gold gediegen findet, während den anderen Metallen die regulinische Gestalt erst durch metallurgische Prozesse gegeben werden muß (*quum cetera in metallis reperta igni perficiantur, hoc statim aurum est, consummatamque materiam protinus habet, quum illa invenitur*). Die außerordentliche Dehnbarkeit des Goldes war damals schon bekannt (*nec aliud laxius dilatatur, aut numerosius dividitur, ut polle cujus unciae in septingenas et quinquagenas, pluresque bracteas, quaternum utroque digitorum, spargantur*), und daß es sich in feine Fäden ziehen läßt (*superque omnia netur, ac textitur lanæ modo*). Aber Plinius unterschied bereits richtig die Ausdehnbarkeit (Ductilität) und die Weichheit (welche sich in der Nachgiebigkeit der Form bei dem Hämmern zeigt) als zwei verschiedene Eigenschaften; nach den angeführten Stellen betrachtete er das Gold als das ausdehnbarste Metall, aber er sagt auch, von der Bildsamkeit der Substanz (*facilitas materiae*) stehe es dem Blei nach (vergl. die vollständige Stelle unten, Seite 221). — Die Vergleichung römischer Maße und Gewichte mit den unserigen ist noch immer unsicher;

Gold.

doch mögen hier einige Angaben darüber mitgetheilt werden, wie die Kunst, das Gold auszudehnen, fortgeschritten ist. 1621 gab Merfenne an, daß die Pariser Goldschläger aus Einer Unze Gold 1600 Blätter schlagen, welche zusammen eine Fläche von 105 Quadratfuß bedecken; 1686 Halley, daß Ein Gran Gold einen 98 Ellen langen Draht vergolde; 1711 Reaumur, daß Eine Unze Gold so dünn geschlagen werden könne, daß sie eine Fläche von $146\frac{1}{2}$ Quadratfuß bedecke; und nach neueren Angaben kann Ein Gran Gold zu einer Oberfläche von 56,75 Quadratzoll Oberfläche (Eine Unze also zu einer Oberfläche von 189 Quadratfuß) ausgedehnt werden, und 1 Gran einen Silberdraht von $\frac{1}{2}$ Meile Länge vergolden.

Daß das Gold bereits von den Alten durch Ausziehen mittelst Blei und Abtreiben des letzteren dargestellt wurde, habe ich schon im II. Theile, Seite 38, angeführt; daß das unreine Gold durch Blei gereinigt wurde, berichtet Plinius ausdrücklich (*mirum est, [aurum] ut purgetur cum plumbo coqui*). Noch führt dieser an, das Gold komme stets mit Silber verbunden vor, und wenn der fünfte Theil der Legirung Silber sei, nenne man sie *Elektrum* (wie den Bernstein, wegen der blässeren gelben Farbe); *omni auro inest argentum vario pondere, alibi dena, alibi nona, alibi octava parte*. In uno tantum Galliae metallo, quod vocant Albicratense, tricesima sexta portio invenitur; ideo ceteris praeest. Ubi cumque quinta argenti portio est, electrum vocatur). Daß die Alten zur Scheidung des Goldes vom Silber eine Camentation anwandten, wurde im II. Theile, Seite 39, berichtet; auch die Verfahrensweisen späterer Chemiker und die ersten Versuche, beide Metalle auf nassem Wege zu trennen, wurden da schon, Seite 41 f. und 53 f., angeführt. Zur Vervollständigung der dort mitgetheilten Angaben mögen noch folgende hier Platz finden. — Die Salpetersäure selbst zur Scheidung des Goldes und Silbers im Großen zuerst in Venedig angewandt worden sein, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts; man soll dort damit aus dem spanischen Silber das Gold mit großem Vortheil ausgezogen haben. In dem Anfange des 16. Jahrhunderts scheint dieses Verfahren in Frankreich im Großen ausgeübt worden zu sein. Der Franzose Bude spricht davon in seiner 1516 zuerst erschienenen Schrift *de asse* als von einer neuen Sache; ein gewisser Le Cointe habe zu Paris ein *chrysoplysium* (wörtlich Goldwäsche, oder Goldscheidung auf nassem Wege) angelegt; er werde dazu eine *aqua medicata, quam chrysulcam appellant*, angewandt. Le Cointe habe sich damit großen Reichthum erworben, und die Kunst auf

Scheidung von Gold und Silber.

Erbtheil seinem Sohne hinterlassen, welcher dann der einzige Goldscheider zu Paris gewesen sei. Dem letzteren kaufte der Pariser Münzhof später das Geheimniß dieser Kunst ab. Zu derselben Zeit ungefähr, wo dies geschehen sein mag, beschrieb Biringuccio diese Scheidung in seiner *Pirotechnia* (1540), und Agricola ließ sie durch seine Schrift *de re metallica* (1546) in Deutschland bekannter werden (vergl. Theil II, Seite 54). Brandt behauptete 1748 in den Schriften der Stockholmer Akademie, bei der Einwirkung von Scheidewasser auf eine sehr silberreiche Legirung löse sich Gold mit dem Silber auf. — Agricola sagt in seiner Schrift *de re metallica* von der Zusammensetzung des Wassers, womit man Gold und Silber scheidet: *in omnibus fere compositionibus inest atramentum sutorium (Vitriol) vel alumen, quod sola per se, magis tamen cum halinitro (Salpeter) conjuncta valeant ad separandum argentum ab auro.* Hiernach könnte man glauben, und es ist auch behauptet worden, daß Agricola außer der Anwendung des Scheidewassers auch die der Schwefelsäure zur Scheidung des Goldes und Silbers gekannt habe. Aber dies ist doch zweifelhaft, weil alle Beschreibungen der Scheidung sich auf die Anwendung der Salpetersäure beziehen; auch bedeutet *aqua ex atramento sutorio* bei Agricola nicht Schwefelsäure, sondern (mit Vitriol bereitetes) Scheidewasser. Es wird auch behauptet, Kunkel habe in seinem *Laboratorio chymico* die Schwefelsäure als ein Scheidungsmittel für Gold und Silber genannt; ich habe in diesem Werke eine solche Angabe nicht auffinden können, wohl aber mehrere Vorschriften, Goldkalk mit Vitriolöl zu vereinigen, und Eine Aussage, das Vitriolöl löse für sich das Gold nicht auf. Auf das letztere machte auch Brandt 1748 aufmerksam. Scheffer, welcher in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1752 und 1753 zwei Abhandlungen über die Geschichte der Metallscheidung veröffentlichte, sagt in der letzteren: »Die Vitriol- oder Schwefelsäure löset das Silber ebenfalls auf, wenn kein Wasser darunter ist, aber das Gold rühret sie nicht im geringsten an, so daß Silber und Gold sich auch dadurch vollkommen von einander sondern lassen. Aber eine solche Vitriolsäure ist viel kostbarer als die Salpetersäure, und deswegen ist es nicht nützlich, sie zu dieser Absicht zu brauchen, da es andere giebt, die weniger kosten.« D'Arcet führte 1802 die Scheidung des Goldes von Silber mittelst Schwefelsäure in die Praxis ein. — Zur Scheidung einer goldreichen Legirung Königswasser (*spiritum salis*, mit gemeinem Salpeter, den man darin zergehen läßt, gestärket«, oder Salpeter-

Scheidung von Gold und Silber.

säure mit Salmiak vermischt) anzuwenden, rühmte als ein ganz neues Verfahren Glauber in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648). — Auf Abscheidung des in dem cursirenden Silber enthaltenen Goldes beruhete vielleicht Becher's Vorschlag, Gold durch Bearbeitung von Meersand und vielem Silber künstlich zu erzeugen (vergl. Theil I, Seite 178), in welchem Falle also schon früh nach dem Ziele hingearbeitet worden wäre, welches jetzt glücklich erreicht wird.

Berggoldung.

Der Berggoldung wird schon von Moses erwähnt; doch bestand damals diese Kunst ohne Zweifel nur in dem Belegen mit dünn geschlagenem Golde. Zu Plinius' Zeiten kannte man die Berggoldung von Marmor und Holz durch Aufkleben von Goldblättchen und auch die von Metallen (namentlich Kupfer) mittelst Quecksilber. Doch sind die Nachrichten, welche Plinius in letzterer Beziehung giebt, unvollständig; namentlich spricht er nicht von dem Erhitzen nach dem Auftragen des amalgamirten Goldes, was ohne Zweifel geschah, und worauf sich auch wohl die Aussage bezieht, bei solchen Körpern, die man nicht erhitzen könne, lege man das Gold mittelst Eiweiß auf (*marmoris et iis, quae candescere non possunt, ovi candido illinitur [aurum]*). — — *Aes inaurari argento vivo, aut certe hydragyro, legitimum erat.* — — *Namque aes cruciatur in primis, accensumque restinguitur sale, aceto, alumine. Postea exarenatur, an satis re-coctum sit, splendore deprehendente; iterumque exhalatur igni, ut possit edomitum, mixtis pumice, alumine, argento vivo inductas accipere [auri] bracteas.*

Verhältniß
zwischen Gold und
Silber.

Zu Herodot's Zeit (in dem 5. Jahrhundert vor Chr.) war in Griechenland der Werth eines bestimmten Gewichts Gold gleich dem des sechs-zehnfachen Gewichts Silber. Der Werth des Goldes verringerte sich, wegen der Menge Gold, welche von Persien aus nach Griechenland kam, so daß der Werth des Goldes nur das Zwölf- bis Zehnfache von dem des Silbers war. Der Werth des Goldes erhöhte sich wieder, als nach der Entdeckung von Amerika große Mengen Silber nach Europa kamen, so daß ein Gewichtstheil Gold mit 14 bis 14½ Gewichtstheilen Silber gleichwerthig wurde.

Goldlösung;
Reaktionen der
selben.

Die Auflösung des Goldes findet sich zuerst bei den arabischen Alchemisten erwähnt (daß die Alten das Gold als durch Säuren unveränderlich betrachteten, wurde Seite 205 erwähnt); Geber wußte, daß das Königswasser

Gold auflöst (vergl. Theil III, Seite 349), und er sagt in seiner Summa perfectionis magisterii: Aurum calcinatur et solvitur sine utilitate. Ob sein Ausspruch: Aurum tinctura est rubedinis, auf die rothe Farbe der Lösung bezogen werden darf, wie dies versucht worden ist, scheint mir sehr zweifelhaft. Die Lösung des Goldes in Königswasser war allen späteren Alchemisten bekannt. Daß sich aus solcher Lösung Krystalle bilden können, behauptete zuerst Basiliius Valentinus. In seinen »Handgriffen« spricht er von einer Goldsolution (die er, mit Beibehaltung ihres Goldgehalts, destillirt haben will, die aber jedenfalls, den von ihm angegebenen Reactionen nach, Gold enthielt), welche in der Kälte Krystalle absetze, die der wahre Vitriol des Goldes seien; ebenso in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe«. Basiliius' Königswasser war salmiakhaltig; die gebildeten Krystalle also wohl Chlorgold-Salmiak. Basiliius giebt von der Auflösung dieser Krystalle an, daß sie mit Quecksilber ein Amalgam bilde, und wenn man dies unter stetem Umrühren erhize, bleibe das Gold als purpurfarbenes Pulver zurück. Diese Fällung des Goldes durch Quecksilber kannten auch die Späteren, namentlich Boyle, der auch in seinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) als eine wenig bekannte Sache anführt, daß die Goldsolution der Haut, den Nägeln, dem Elfenbein und dergleichen eine dauerhafte Purpurfarbe mittheilt; und in seinen Experimentis et observationibus physicis (1690), daß aus ihr durch starken Weingeist das Gold niedergeschlagen werde. Tachenius spricht in seinem Hippocrates chymicus (1666) von der Veränderung der Goldsolution durch Galläpfeltinctur, und davon, daß eine solche Mischung auf Papier gestrichen dieses mit einem glänzenden (metallischen) Ueberzug bekleide. — Glauber scheint schon ein Mittel gekannt zu haben, das Gold aus der Auflösung metallisch niederzuschlagen; in seinen Furnis novis philosophicis (1648), wo er von der Scheidung des Goldes und Silbers durch Königswasser redet, sagt er, man setze zu der Goldlösung »einen güldischen Niederschlag setzen und mit einander aufkochen; so geschieht eine Scheidung, und fällt alles Gold pur und rein, als gefeylet oder gemahlen, so schön von Farb und Glanz, daß man damit schreiben und mahlen könnte«; aber ich kann nicht finden, welchen Körper er zu dieser Präcipitation anwandte. Die Reduction des Goldes aus seiner Lösung mittelst organischer Materien kannte auch Kunkel; in seinem »Chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677)

Goldsolution;
Reactionen derselben.

Goldsolution;
Reaktionen derselben.

sagt er: »Warum präcipitirt der Essig das Gold und andere Metallen so schön in ihrer Farbe, als wann es Muschelgold, oder Silber, oder sonst klar und schön gefeilet, und kann man Gold, Silber, Kupffer in ihrer rechten natürlichen Farbe niederschlagen; es geschicht auch mit dem Spiritu vini, ein jedes mit seinem Handgriff, doch nicht so schnell als mit dem Essig«, und in seinem Laboratorio chymico, wo er von Denen spricht, die aurum potabile machen wollen: »Einige sind so verzweifelt einfältig, und solviren Gold in Aqua regis, oder Spiritu salis, gießen alsdann ein Oleum Juniperi dazu, setzen es ein wenig auf die Wärme, so wird das Oleum blutroth. Dieses muß gleichfalls ein aurum potabile sein, da sie doch vor Augen sehen, wie das Gold als ein geschlagen Blattgold zart in die Höhe steigt, auch davon in das Oleum das geringste nicht hineinkommt, sondern kann vermittelst des Olei Juniperi oder Therebinthinae ganz präcipitiret werden.« Die Fällung mit (kalt bereiteter) salpetersaurer Quecksilberlösung *) und mit Vitriol kannte Kunkel gleichfalls; in seinem Laboratorio chymico sagt er: »Es läßt sich das Gold mit einer Solutione Mercurii, welche durchs Aqua fort geschicht, präcipitiren, und giebt einen braunen Kalk«. Aber diese Methode sei in der Beziehung nicht gut, weil der Niederschlag außer Gold auch Quecksilber enthalte. Er fährt fort: »In Summa, solche gefalle wem sie will, mir stehet die nachfolgende besser an. Wenn das Gold solviret ist, so solvire einen Vitriol in gemeinem Wasser, je venerischer und blauer solcher, je besser er ist; selbigen gieße nach der Filtrirung in die Solutionem Solis, so fällt dein Gold gar schön und hochfein, — — auf solche Art kann man das Gold am allerfeinsten haben.« Kunkel irrte, indem er den kupferhaltigeren Vitriol dem an Eisen reicheren vorzog; den Eisenvitriol als Fällungsmittel des Goldes empfiehlt später wieder (1752) Brandt.

Knallgold.

Die Darstellung des Knallgoldes beschrieb zuerst, und mit großer Genauigkeit, Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. In dem Theil seines letzten Testaments, welcher die »Handgriffe« lehrt, sagt er: »Nimm ein gut Aquam Regis durch Salarmoniac gemacht, verstehe, daß du no-

*) Schon Orschall sagt in seiner Schrift: Sol sine veste (1684), salpetersaure Quecksilberlösung bringe mit der Goldsolution einen noch schöneren purpurfarbenen Niederschlag hervor, als der durch Zinn bewirkte sei.

meist ein Pfund gut stark Scheid-Wasser, und solvirest darinnen acht Loth Solmaiac, so bekommst du ein stark Aquam Regis; distillier und rectificier es so oft durch den Helm, biß keine feces mehr im Grund bleiben, sondern ganz rein und durchsichtig über sich steigt. Alsdann nimm feine dünn geflossene Gold-Rollen, so zuvor durch den Antimonium gegossen worden, thue sie in einen Kolben, geuß das Aquam Regis darauf, und laß es solviren, soviel als du Gold darinnen auflösen kannst; wenn es das Gold alles solviret hat, so geuß ein wenig oleum tartari (zerflossenes kohlensaures Kali) darein, oder sal tartari in einem wenig Brunnenwasser aufgelöset und darein gegossen, thut eben dasselbig, so wird es anfangen sehr zu brausen. Wenn es verbrauchet hat, so geuß wiederum des Dels darein, und thue das so eist, bis das aufgelöste Gold aus dem Wasser alles zu Boden gefallen, und sich nichts mehr niederschlagen will, sondern das Aqua Regis ganz hell und lauter wird. Wenn das geschehen, so geuß dann das Aquam Regis ab, von dem Goldkalck, und süsse ihn mit gemeinem Wasser zu 8, 10 oder 12malen zum allerbesten ab, demnach wenn sich der Goldkalck wohl gelohet hat, so geuß das Wasser davon, und trockne den Goldkalck in der Luft, da kleine Sonne hin scheineth, und ja nicht über dem Feuer, denn so bald dieses Pulver eine sehr geringe Hiß oder Wärme empfindet, zündet sich solches an, und thut merklichen großen Schaden, dann so würde es flüchtig davon gehen, mit großem Gewalt und Macht, daß ihm kein Mensch würde fürken können. Basilus giebt weiter an, durch langes Sieden mit Essig könne diesem Goldkalck die detonirende Eigenschaft wieder benommen werden: »So nun dieses Pulver fertig, so nimm einen starken, distillirten Essig, geuß ihn darauf und seud es stets über dem Feuer in einer guten Quantität Essig, und immer umgerührt, daß sichs am Boden nicht ansetzen kann, vierundzwanzig Stunden an einander, so wird ihm das Schlagen wieder benommen, hab aber wohl Acht mit großer Fürsichtigkeit, daß du nicht in Gefahr gerathest durch einige Uebersetzung. Weiter sagt er: Nimm dein Goldpulver, setze ihm zu dreimal so schwer der besten und subtilsten florum sulphuris communium, reib es wohl durch einander, und lege es auf einem flachen Scherben unter einem Muffel, gieb ihm ein lindes Feuer, daß hernach das Goldpulver wohl glühe. Also wußte er auch wohl, daß dem Knallgold die explodirende Wirkung durch Erhizen mit Schwefel genommen werden kann.

Knallgold.

Den Namen Knallgold, aurum fulminans, legte diesem Präparat zuerst Beguin in seinem Tirocinio chymico (1608) bei; sonst hieß es im 17. Jahrhundert auch noch aurum volatile (bei Croll, der auch von seinen medicinischen Wirkungen spricht, in dessen Basilica chymica 1608), pulvis pyrius aureus (Goldfeuerpulver, bei Ath. Kircher in dessen Schrift: Magnes, 1641), aurum sclopetans (Knallgold, bei J. Schröder in seiner Pharmacopoea medico-physica, 1641), saffran d'or (oder or fulminant bei N. Lemery in dessen Cours de chymie, 1675), magisterium cerauochryson, pulvis chrysoceraunius (Goldblitzpulver) u. a.

Wie von mehreren leicht explodirenden Substanzen, glaubte man auch früher von dem Knallgolde, es wirke bei der Detonation bloß abwärts. Willis widerlegte diese, zu seiner Zeit und noch später herrschende, Meinung in seiner Diatribe de fermentatione (1659) durch den Versuch, daß er in einen silbernen Löffel Knallgold und darauf eine Münze legte; bei der Explosion wurde die letztere in die Höhe geworfen, zum Beweis, daß das Knallgold nach allen Seiten hin wirkt.

In das 17. Jahrhundert zurück lassen sich die Beobachtungen verfolgen, welche darthun, daß bei der Entstehung des Knallgoldes flüchtiges Laugensalz mitwirkt. Angelus Sala, welcher in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts thätig war, erwähnte bereits in seiner Schrift: Compositio et formula antidoti preciosi, daß man kein Knallgold erhalte, wenn man in Königswasser, das nicht mit Salmiak, sondern mit Salzsäure gemacht sei, Gold löse und mit Weinstein Salz niederschlage (sein Processus de auro potabili enthält auch die bestimmte Angabe, daß das Knallgold seine detonirende Eigenschaft verliert, wenn es mit Schwefel gemengt, und dieser darüber abgebrannt wird). Glauber sagt in seinen Furnis novis philosophicis (1648), Gold, welches mit flüchtigem Laugensalz niedergeschlagen sei, »fulminire viel härter, als wann es durch ein Oleum Tartari getar wäre«. In derselben Schrift findet sich auch eine Beobachtung, die darauf hinweist, daß das Knallgold, mit einer andern Substanz gemengt, sich ohne Detonation stark erhitzen läßt; von dem Niederschlage, welchen Glauber aus Goldsolution und Kieselfeuchtigkeit machen lehrte, und der ein Gemenge von Knallgold und Kieselerde sein konnte (je nach der Zusammensetzung des angewandten Königswassers), sagt er, er entzündete und schlug nicht bei dem Trocknen, und dieses (das Trocknen) könne deshalb bei der Feuer geschehen. Ettmüller und Fr. Hoffmann beobachteten, daß bei

einer Goldsolution, welche durch das menstruum sine strepitu *) dargestellt ist, fixes Alkali einen nicht detonirenden Niederschlag fällt.

Dieser Erfahrungen ungeachtet behauptete fast keiner der Chemiker jener Zeit, flüchtiges Laugensalz gehe mit ein in die Zusammensetzung des Knallgoldes. N. L'émery meinte in seinem Cours de chymie (1675), das Gold löse sich auf, indem die spizigen Molecüle des Königswassers in die Poren des Goldes eingreifen (les pointes, qui faisoient la force de l'eau regale, sont fichées dans les particules de l'or; hinsichtlich L'émery's Ansichten über die Wirkung der Lösungs- und Fällungsmittel überhaupt vergl. Theil II, Seite 308 f.). Das zugesetzte Alkali erschütterte die Säuremolecüle, an welchen die Goldmolecüle aufgespießt seien, so daß die letzteren abbrechen, wobei aber die Spizgen der Säuremolecüle stecken bleiben (la poudre d'or précipitée sera empreinte d'une partie du dissolvant, puis que la partie la plus aiguë de ces pointes est demeurée dedans). Die Detonation sei eine Explosion, welche durch die Verwandlung dieser Säuremolecüle in Dampf verursacht werde (Cela se fait voir quand on la met sur le feu, car le grand bruit qu'elle fait, ne peut venir que des esprits renfermez qui écartent le corps très solide de l'or avec violence pour trouver une issue libre, lors qu'ils sont excitez par l'action du feu). — Stahl's Specimen Becherianum (1702) enthält ganz im Allgemeinen die Ansicht, in das Knallgold gehe etwas aus dem Lösungsmittel über, in welchem das Gold gelöst gewesen sei (composita sunt solutorum praecipitationes de solventibus aliquid retinentes, ut Luna cornua, Aurum fulminans etc.). Hr. Hoffmann, in seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), erklärte sich dahin, daß sich bei der Fällung des Knallgoldes elastische luftartige Theilchen an das Gold anhängen; er beschrift, daß sich dabei dem Golde ein Salpetersalz anhängt. Mehrere Chemiker behaupteten nämlich damals, und noch bis nach der Mitte des vorigen Jahrhunderts, dem Golde hänge sich, wenn es als Knallgold niedergeschlagen werde, ammoniakalischer Salpeter (salpetersaures Ammoniak) an, und dieser verursache die Detonation. Viele irrige Ansichten wurden hierüber noch aufgestellt. So behauptete Juncker in seinem Conspectus Chymiae (1730), die Detonation des Knallgoldes beruhe auf dem plötzlich aus-

*) Menstruum sine strepitu hieß damals eine wässerige Lösung von Alaun, Salpeter und Kochsalz, weil sie das Gold ohne so heftige Einwirkung, wie die des Königswassers ist, auflöst.

Knallgold.

gedehnt werdenden Wassergehalte der anhängenden, übrigens unbestimmten gelassenen Salztheilchen; Black (1756) in den *Essays and Observations Physical and Litterary*, read before a society in Edinburgh, sie beruht auf einer plötzlichen Entwicklung von fixer Luft; Baumé in seinem *Manuel de chymie* (1763), in dem Knallgolde stecke eine Verbindung, die dem Schwefel (als dessen Bestandtheile Schwefelsäure und Phlogiston galten) analog aus Salpetersäure und Phlogiston zusammengesetzt sei; J. J. Meyer in seinen »Versuchen zur näheren Erkenntniß des ungelöschten Kalks« (1764), das *acidum pingue* (vergl. Theil III, Seite 35 f.) sei bei der Detonation des Knallgoldes mit im Spiel.

Viel früher aber findet sich schon eine bei weitem richtigere Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes angedeutet, bei dem ausgezeichneten Beobachter Kunkel. Sein (14 Jahre nach seinem Tode, 1716, zuerst publicirtes) *Laboratorium chymicum* enthält folgende Stelle (zu deren Würdigung die Erinnerung vielleicht nicht unnöthig ist, daß unter der Terra oder dem erdartigen Bestandtheil der Metalle damals der Kalk oder das Erd verstanden wurde), wo er von der Präcipitation des Knallgoldes spricht: »Will man zum solviren« (zum anzuwendenden Königswasser) »keinen Salarmoniac nehmen, so kann es« (das Präcipitiren) »auch mit einem guten Spiritu urinae verrichtet werden; doch wenn dieses erstlich solviret, und man gießet viel darzu, so praecipitiret sichs wieder und wird ein ☉ (aurum) »fulminans, welches mit dem Salarmoniac nicht geschicht. Wenn du auch in diese jetzt erwehnte Solution cum Sale armoniaco, oder Spiritum urinae, ein Oleum tartari gießest, bis es verbrauset, so fällt auch ein ☉ fulminans. Hier ist nun eine Frage: Warum praecipitiret der Spiritus urinae sowohl, als das Oleum tartari, da doch das eine ein pures Sal alcali, und der Spiritus ein flüchtig Sal frigidum ist? Antwort: Wann das Sal acidum« (die Säure) »in die Terram alcali greiffet, so wird das Urinosum« (das flüchtige Laugensalz) »frey, und insinuiret sich mit der Terra Solis« (dem Goldkalk), »also kann das Acidum das Gold nicht länger halten, sondern läßet es fahren. Dahingegen, wann der Spiritus urinae hineingegossen wird, so wird dadurch das Acidum in Aqua fort verändert, und kann die Theile des Goldes wieder nicht halten, weil eine Ungleichheit vom Acido und Urinoso da ist. — Dieses ist also die Operation, wann man das ☉ zu einem ☉ fulminante machen will. Ich habe einsmahlin das Gold mit einem Oleo tartari praecipitiret, das Menstruum auf die

Trockne ab=destilliret, hernach edulcoriret, so habe ich zwar einen schönen Gold=Kalck, der ganz braun gewesen, bekommen, solcher aber hat nicht das geringste fulminiret, wie ich aber selbigen mit Spiritu Urinae etliche mahl imbibiret, und ganz gelinde trocken lassen werden, hat er hefftig geschlagen«. Er sagt noch, wenn ein Goldkalck sich bilde, der nicht detonire, so beruhe dies darauf, »daß die Terra Solis nicht soviel« (nicht genug) »vom Urinowasser behalten«; und später: »damit man aber noch zuletzt sehen möge, was bei dem Auro fulminante gewesen, und warum es geschlagen; So nimm ein Sal Vitrioli Unc. 2. Auri fulminantis Unc. 1. Olei Vitrioli Unc. 1. s. lege solches zusammen in eine Wärme, so stößt das Oleum das Sal urinae, als das Frigidum, weg, und bleibet dein Gold ganz gebiegen liegen. Und wenn es gleich etliche Wochen in der Hitze steht, so nimmt doch das Oleum nicht 1 gr. in sich. Item, wenn man ein oder etliche Unzen vom Auro fulminante in eine Retorten thut, und imbibiret es mit Oleo Vitrioli, hernach destilliret, so sublimiret sich ein Sal volatile im Halse, welches schwezlich, weil es sich proportionaliter mit dem Acido verbunden. Hieraus kannst du sehen, worinnen die Krafft im Auro fulminante gesteckt, nemlich im Sale volatili concentrato.«

Die Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes, welche Kunkel hier angedeutet hatte, wurde von Bergman und Scheele bestätigt; von dem Ersteren in einer Dissertatio de calce auri fulminante (1769), welche sich auch, umgearbeitet und vermehrt, in der Sammlung seiner Schriften (1780) findet, und von dem Letzteren in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777). Bergman erwies, daß die Gegenwart von Ammoniak zu der Bildung des Knallgoldes nothwendig ist, und daß nicht knallender Goldkalck durch Digestion mit Ammoniak in Knallgold übergeht; er betrachtete dieses als aus Goldkalck und Ammoniak bestehend, meinte übrigens, das letztere gebe nicht seiner ganzen Substanz nach, sondern nur seinem brennbaren Bestandtheile nach die Ursache der Detonation ab. Scheele hatte dieselbe Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes; er untersuchte auch die Luftart, welche bei der Detonation desselben entsteht, und bemerkte in ihr die Eigenschaften des Stickgases; außerdem fand er darin etwas Ammoniak, und spricht auch von den »zugleich losgewordenen Wassrigkeiten«. Seiner Theorie über Licht und Wärme (vergl. Theil I, 261 und Theil III, 167 u. 201 f.) gemäß nahm er an, die Detonation des Knallgoldes beruhe auf der Einwirkung der Wärme, die aus Feuerluft (Sauerstoff) und Phlo-

Knallgold.

giston bestehe, auf das Knallgold, die Verbindung aus Golderde und flüchtigem Alkali, welches letztere aus verdorbener Luft (Stickgas) und Phlogiston zusammengesetzt sei. Die Golderde zerlege die Wärme und verbinde sich mit dem Phlogiston der letzteren zu metallischem Golde; die frei werdende Feuerluft vereinige sich mit dem Phlogiston des flüchtigen Alkali's, und bilde damit Wärme und Licht; die verdorbene Luft des flüchtigen Alkali's werde frei. Er sagt noch: »ich glaube auch, daß bei dem Knallgolde mehr Alkali volatile vorhanden, als von der Feuerluft zersthöhret werden kann«.

Die Ansicht von Bergman und Scheele über die Zusammensetzung des Knallgoldes wurde von den Antiphlogistikern, in ihre Sprache übersetzt, angenommen; schon bei der ersten Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde dies Präparat als oxide d'or ammoniacal bezeichnet. Die anderen Resultate von Bergman's und Scheele's Untersuchungen hier mitzutheilen, erscheint um so unnöthiger, als sie noch jetzt in den vollständigeren Lehrbüchern der Chemie angeführt werden; ebenso wenig ist hier auf die neuere Untersuchung Dumas' (1830) und die von diesem Gelehrten ausgesprochenen Ansichten über die Constitution des Knallgoldes einzugehen.

Daß bei dem Fällen der Goldsolution mit überschüssigem Ammoniak sich Gold auflöst, wurde durch Marggraf (1745) bekannt.

Essigsäure des Goldes in Schwefelleber.

Glauber sagt in seinem Tractat de natura salium (1658), sein sal mirabile (schwefelsaures Natron) solvire (in der Hitze) alle Metalle, und auch die Kohlen. Es ist wahrscheinlich, daß er es erst mit Kohle behandelte, also Schwefelleber darstellte, und daß er in dieser auch das Gold auflöste; was er in dieser Schrift als vitriolum Solis, sal aureum mirificum oder liquorem aurificum bezeichnet, scheint eine Auflösung des Goldes in Schwefelleber gewesen zu sein. Bestimmte kannte diese Stahl, dessen Observationes chymico-physico-medicae von 1698 die Behauptung enthalten, Moses habe das goldene Kalb mit Alkali und Schwefel verbrannt, und es in der Auflösung dieser goldhaltenden Schwefelleber den Israeliten zu trinken gegeben.

Rubinglas und Goldpurpur.

Die Alchemisten setzten jederzeit das Gold mit rother Färbung in Beziehung; das Gold sei tinctura rubedinis, meint Geber, und Basilian

Valentinus spricht viel von dem Purpurmantel des Goldes *). Aber es liegt nichts vor, was veranlassen könnte, diese vagen Andeutungen speciell auf die Färbung des Glases durch Gold zu beziehen. Doch mögen solche Aussprüche mit veranlaßt haben, daß Libavius, noch auf andere Bemerkungen gestützt, behauptete, mit Goldauflösung könne wohl das Glas rubinroth gefärbt werden. In seiner Alchymia (welche zuerst 1595 erschien) sagt er: *Rubini frequentes sunt circa montem piniferum, ubi et auri venae. Consentaneum est principia auri ibi degenerare in hanc gemmam. Ex tinctura auri rubea in liquorem seu oleum soluta, et crystalli liquore potissimum, non incommodè fieri posse judicaverim.* Uebrigens schreibt Libavius hier für die Bereitung mehrerer Edelsteine den Zusatz von Gold vor: *Topasius conflatùr ex croco Martis, minio et massa, additis auri foliis.* — *Hyacinthus ex corallo, massa et auri foliis.* — *Hyacinthus fit ex utraque (mistura) Martis et terrea Solis, u. a.* — Meri, welcher gleichzeitig mit Libavius lebte (als sein Todesjahr wird 1614 angegeben), dessen Schrift *de arte vitraria* aber erst später gedruckt wurde, schrieb darin vor, die Lösung des Goldes in Königswasser abjudampfen, und den purpurfarbigen Rückstand mit dem Glase zu mischen. Glauber sagt in seiner Beschreibung des *Menstrui universalis* (1653), er habe einmal einen Goldkalk in einem Tiegel schmelzen wollen, und einigen Fluß, von Salzen gemacht, zugesetzt; »bei dem Ausgießen habe ich den Fluß blutroth gefunden, da er doch nur von weißen Salien gemacht war, und von der *Anima auri*,

*) Solche Stellen, die ganz allgemein gehalten sind, dürfen nur mit der größten Vorsicht auf etwas Specielles bezogen werden; so die folgende, welcher man wohl den Sinn unterlegen könnte, daß der Niederschlag aus einer Goldsolution eine sehr stark tingirende Kraft auf Glas habe. Wo Basilius Valentinus, in seinem letzten Testament, »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, sagt er, der Purpurmantel des Königs und sulphur solis seien dasselbe; und von der so bezeichneten Substanz spricht er in seinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weisen«: »Also wer da unsern unverbrennlichen Schwefel aller Weisen bereiten will, der nehme zuvor Achtung für sich, daß er unsern Schwefel suche in einem, da er unverbrennlich innen ist: welches nicht geschehen kann, es habe denn das versalzene Meer den Leichnam verschlungen, und auch ganz und gar wieder von sich ausgeworfen; alsdann erhöhe ihn in seinem Grad, auf daß er alle anderen Sternen des Himmels in seiner Klarheit weit übertreffe, und in seinem Wesen so blutreich worden wie der Pelican, wenn er sich in seine Brust verwundet, alsdann ohne Kränkung seines Leibes seiner Jungen viel ernehret, und von seinem Blute speisen kann«.

Rubinglas und
Goldpurpur.

die er an sich gezogen, sich gefärbet“. In seinen *Furnis novis philosophicis* (1648) sagt er, wenn man Goldsolution mit Kieselfeuchtigkeit färbt, so werde der Niederschlag (Goldoxyd, Kieselerde und anhängende Kieselfeuchtigkeit) bei dem Glühen schön purpurfarbig, verliere aber diese Farbe bei längerem Erhitzen. Ebendasselbst schreibt er vor, diesen Niederschlag mit liquor silicum (Kieselfeuchtigkeit) vermischt zu schmelzen, »daß der liquor mit dem Goldkalk fließe als Wasser, und erhalte solches so lang im Fluss, bis daß der liquor und Goldkalk zusammen einem durchsichtigen schönen Rubin gleich worden sei“. In dem IV. Theile derselben Schrift, wo er von der Nachahmung der Edelsteine handelt, sagt er aber, der Niederschlag der Goldsolution mittelst Kieselfeuchtigkeit färbe das Glas zu Saphir; »so man aber des Goldes, welches mit Regulo Martis Nitroso in einen solvirtlichen Rubin geschmolzen ist, zu unc. j.« (des Glasfases) »drei, vier, fünf oder sechs Granen nimbt, werden über die Massen schöne Rubinen daraus. Ebenso erwähnt Tachenius in seinem *Tractat de morborum principe* (1668), daß Knallgold mit Glas geschmolzen diesem eine Purpurfarbe mittheile; und Boyle in seinen *Experiments and Considerations about the Porosity of Bodies* (1684), daß sich der Boden eines Glaskolbens, in welchem er Goldamalgam erhitzt hatte, rubinroth gefärbt habe. In den Schriften der deutschen Naturforscher von 1678 finden sich dagegen Beobachtungen von Friebe n, nach welchen das Gold dem Glase bald eine Gold-, bald eine Amethystfarbe mittheile.

Mehr Aufmerksamkeit schenkte man der Färbung des Glases durch Gold, nachdem man das letztere in der Gestalt von Goldpurpur zu gewinnen und dem Glase zuzusetzen gelernt hatte. Die erste Erwähnung dieses Präparates, daß Goldlösung durch Zinn niedergeschlagen werde, findet sich in dem IV. Theile von Glauber's Schrift »*Deutschlands Wolfarth*« (1659). Die Niederschlagung des Goldes aus seiner Lösung durch Zinnsolution kannte Andreas Cassius (welcher 1632 zu Leyden promovirte und später als Arzt in Hamburg lebte); dieser selbst schrieb Nichts über die Bereitung des Goldpurpurs, welcher nach ihm später *Purpura mineralis Cassii* genannt worden ist; wohl aber sein gleichnamiger Sohn (welcher Arzt zu Lübeck war) in einer Schrift: *De extremo illo et perfectissimo naturae opificio a principe terrenorum sidere, Auro, et admiranda ejus natura — — cogitata, experimentis illustrata* (1685), aber sehr kurz (*Est tamen medus, qui hactenus secretior fuit, quo, per singularem auri mediante*

liquore Jovis praecipitationem, sulphur ejus fixum eleganter extraver-
tatur). Schon früher (1684) schrieb Joh. Christ. Orschall (welcher eine
Zeitlang in hessischen Diensten als Bergbeamter stand und vielerlei Schick-
salle hatte) in seinem Tractat: »Sol sine veste oder dreißig Experimenta
dem Gold seinen Purpur auszuziehen«, daß er von Cassius gelernt habe,
daß Gold mit dem Zinn niederzuschlagen, und daß dieser mit dem dadurch
gefärbten Rubinglas gehandelt habe.

Schon vor der Veröffentlichung dieser Schriften scheint sich Kunkel
mit der Färbung des Glases durch Gold beschäftigt zu haben. In seiner
Ars vitraria (welche zuerst 1679 erschien) sagt er: »Ich kann das feinste
Roth machen, weil es mir aber gar viel Zeit, Mühe und Arbeit gekostet
und eine sehr rare Sache ist, also wird es mich niemand verdenken, daß
ich es für diesmal nicht gemein mache«. Zu derselben Zeit (1679) trat er
in die Dienste des Kurfürsten Friedrich Wilhelm von Brandenburg, welcher
sich für die Anfertigung des Rubinglases so sehr interessirte, daß er 1600
Dukaten zu dieser Arbeit hergab. In der That verfertigte Kunkel nun
auch viel davon, und erzählt in seinem Laboratorio chymico viele Specia-
litäten darüber, von einzelnen dargestellten Gefäßen u. s. w. Ueber den
Urtheil, welchen er an der Erfindung hat, sagt er: »Es war ein Doctor
Medicinae, mit Namen Cassius, der erfand die Praecipitationem Solis
cum Jove, worzu vielleicht Glauber mag Anlaß gegeben haben, solches
stellte ich dahin. Dieser jetzt bemeldte Doctor Cassius versuchte es ins
Glas zu bringen, wenn er es aber wollte in ein Glas formiren, oder wenn
es aus dem Feuer kam, war es klar wie ein ander Krystall, und konnte es
zu keiner beständigen Röthe bringen. Er mag aber dieses, als ein curioser
Mann, bei den Glas=Lampen=Blasern observiret haben, daß oft durch
Malaxirung in der Flammen der Lampen eine Couleur anders wird, als sie
sonst ist, derowegen er solches auch versuchen wollen, und also die schönste
Rubin=Couleur gewahret worden. Als ich dieses erfuhr, legte ich alsofort
Hand an, aber was ich vor Mühe hatte, die Composition zu treffen und
zu finden, und wie man es beständig roth kriegen sollte, weiß ich am besten.«
Uebrigens ist die von Mehreren ausgesprochene Behauptung unrichtig,
Kunkel habe nicht selbst angegeben, mit welchem Goldpräparat er das
Glas färbe. Denn in dem (freilich erst nach seinem Tode publicirten, aber
doch offenbar von ihm für den Druck ausgearbeiteten) Laboratorio chy-
mico sagt er, wo er von dem Zinn handelt, dessen Auflösung in Könige-

wasser er beschreibt: »Mit dieser Solution wird das Gold so schön von Farbe praecipitiret, daß es schöner nicht sein kann, dadurch das Krystall-Glas die schönste Rubinfarbe erlanget«. Außerdem bemerkt er noch an einer andern Stelle derselben Schrift: »Es hat mit diesem Rubinglase die Art, daß wenn das \odot (Gold) »anfänglich darunter schmelzet, es wie ein Krystall aus dem Feuer kommt, und erst hernach in einem gelinden Feuer ganz roth werden müsse«.

Dryde des Goldes.

Aus viel neuerer Zeit als die bisher besprochenen Verbindungen des Goldes datirt die Kenntniß seiner Dryde. Was in früherer Zeit als Goldkalk benannt wurde, war meist nur fein zertheiltes metallisches Gold; Bergman zuerst behauptete, der aus Goldsolution mit fixen Alkalien entstehende Niederschlag sei Gold, welches seines Phlogistons beraubt, nach der neueren Ausdrucksweise also mit Sauerstoff vereinigt, sei. Besser lehrten Proust 1806 und Dberkampff 1811 das Goldoxyd kennen (letzterer auch zuerst das Schwefelgold); Berzelius entdeckte 1811 das Goldoxydul und das Goldchlorür.

Platin.

Ueber kein Metall, in Beziehung auf die Zeit, wo es zuerst bekannt war, sind so gewagte Behauptungen aufgestellt worden, als über das Platin. In dem vorhergehenden Jahrhundert, bald nachdem das Platin allgemein bekannt geworden war, wurde behauptet, der metallische Körper, welchen die Alten als Elektrum bezeichneten (vergl. Seite 206), sei Platin gewesen. In dem jetzigen, noch vor ganz kurzer Zeit, wurde diese Hypothese vertheidigt und zudem die Ansicht ausgesprochen, auch was bei den Griechen als Kupfiteros (vergl. Seite 126) bezeichnet wurde, sei Platin gewesen. Den Römern soll, nach einer in neuerer Zeit aufgestellten Behauptung, das Platin bekannt gewesen sein, und man hat sich dabei auf Plinius gestützt, welcher bei der Besprechung des Zinns sich so ausdrückt: *Certum est, (plumbum album, Zinn) in Lusitania gigni, et in Gallaecia: summa tellure arenosa et coloris nigri; pondere tantum ea deprehenditur. Interveniunt et minuti calculi, maxime torrentibus siccatis. Lavant eas arenas metallici, et quod subsidit, coquunt in fornacibus. Invenitur et in aurariis metallicis, quae aluta vocant; aqua immissa eluente calculos nigros*

paulum candore variatos, quibus eadem gravitas quae auro, et ideo in calathis (Waschkörben), in quibus aurum colligitur, remanent cum eo; postea caminis separantur, conflatique in album plumbum resolvuntur*). Es kann einige Entschuldigung finden, wenn ein Historiker bei der Benennung älterer Schriften vielleicht einmal eine falsche Folgerung aus einer Stelle zieht, weil er diese nicht in dem ganz vollständigen Zusammenhang aufgefasset hat, aber es ist doch etwas leichtsinnig, wenn man (wie dies geschehen ist) die oben mit Anführungszeichen abgegrenzte Stelle anführt, um zu beweisen, die Alten haben das Platin gekannt; wenn man sagt, nur Platin könne der Körper sein, welchem hier gleiches specifisches Gewicht wie dem Golde zugeschrieben werde. Es ist leichtsinnig, diese Behauptung aufzustellen, weil die oberflächlichste wie die gründlichste Betrachtung zeigt, daß Plinius hier nur sagen wollte, das Zinnerz setze sich wie Gold, und wenn es mit diesem zusammen vorkomme, mit diesem, bei dem Waschen ab; unverantwortlich ist es aber, die gleich nachfolgende Aussage Plinius' (welche jener Behauptung von vornherein widerlegt): man schmelze dieses vermeintliche Platin in Ofen zu Zinn, zu übersehen oder zu verschweigen. Leichtsinnig ist es auch, eine ungefähre Angabe Plinius' über die Schwere eines Körpers für eine Dichtigkeitsbestimmung, aus der sich etwas folgern lasse, zu halten; welche Kenntnisse Plinius über das specifische Gewicht der Metalle, und des Goldes namentlich, hatte, geht genügend daraus hervor, daß er dem Blei eine größere Schwere als dem Golde zuschrieb (Nec pondere, aut facilitate materiae [vergl. Seite 205], praelatum est [aurum] ceteris metallis, quum cedat per utrumque plumbo, sagt er bei der Untersuchung, weshalb man das Gold so hoch schätze).

So sehr alt ist also die Bekanntschaft des Platins, nach unserem jetzigen Wissen, nicht. Aber im 16. Jahrhundert scheint man es doch schon beachtet zu haben. Julius Cäsar Scaliger (welcher 1558 starb) be-

Erkenntniß des
Platins als eines
eigenständlichen
Metalls.

*) Postea separantur, camisque conflati in album plumbum resolvuntur, nach einer andern und, wie Schubarth zuerst erinnert hat, wohl richtigeren Lesart. Dieser Gelehrte hat gegen die Ansicht, den Alten sei das Platin unter der Bezeichnung als plumbum album bekannt gewesen, dieselben Gründe geltend gemacht, welche oben angeführt sind. In der Uebereinstimmung seines Urtheils mit meiner Widerlegung scheint mir eine Bestätigung der Richtigkeit derselben zu liegen, und ich lasse sie hier stehen, wie ich sie früher, unabhängig von Schubarth's Arbeit, niederschrieb.

Erkenntnis des
Platins als eines
eigenbüthlichen
Metalls.

kämpfte in seinen Exercitationibus exotericis de subtilitate den Cardanus, und auch die von diesem über die Metalle geäußerten Ansichten: Metallum, inquis, est quod liquescere potest; et cum redit, durum manet. Hienach wäre aber das Quecksilber kein Metall. Praeterea scito, in fundribus qui tractus est inter Mexicum et Dariem, fodinas esse orichaldi, quod nullo igni, nullis Hispanicis artibus, hactenus liquescere potuit. Adhaec non omnibus metallis verbum liquescere videmus convenire. Die Unschmelzbarkeit eines metallischen Körpers, welcher aus den Bergwerken von Darien komme, stehe also dem im Wege, daß man alle Metalle als schmelzbar definiren dürfe. Bedenkt man nun, daß sich in der Nähe von Darien (in den Provinzen Antioquia und Choko in Neu-Granada, und älteren Autoritäten zufolge bei Carthagena, welches an dem Meerbusen von Darien liegt) Platin reichlich findet, so scheint es wahrscheinlich, daß der von Scaliger angeführte Körper Platin gewesen sei.

Erst zweihundert Jahre später wurde wieder auf das Platin geachtet, aber dann beschäftigten sich auch die Chemiker andauernd mit ihm. Der spanische Gelehrte Don Antonio de Ulloa, welcher an der französischen Expedition zu einer Gradmessung unter dem Aequator, womit Bouguer und Condamine 1735 beauftragt wurden, Theil nahm, erwähnt dieses Metalls, in seiner 1748 erschienenen Relacion historica del Viage a la America meridional, als eines unbearbeitbaren metallischen Steines, welcher sogar verhindere, daß man die Golderze nützen könne, wenn er sich darin in zu großer Menge finde. — Als ein eigenthümliches Metall beschrieb es zuerst Watson, in den Philosophical Transactions für 1750; er giebt an, er habe es etwa neun Jahre früher von einem Engländer Charles Wood erhalten, der einige Proben davon, die aus Carthagena nach Jamaika gekommen seien, von da nach England gebracht habe. Watson nannte das Platin ein Halbmetall. — Zunächst lieferte Scheffer eine genauere chemische Untersuchung desselben, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1752; der Ueberschrift nach handelt sie »von dem weißen Gold, oder siebenten Metall, in Spanien Platina del Pinto, kleines Silber von Pinto, genannt« (Platina ist das Diminutiv von Plata, der spanischen Bezeichnung für Silber; der Beinamen del Pinto wurde ihr gegeben, weil man zuerst auf ihr Vorkommen im Goldsande des Flusses Pinto achtete). Scheffer beschrieb die Unlöslichkeit des Platins in Scheidewasser und seine Löslichkeit in Königswasser, auch daß es aus die-

Lösung durch Quecksilber gefällt werde; er gab an, daß es für sich in dem stärksten Ofenfeuer unschmelzbar, aber mit anderen Metallen legirbar sei, und daß es mit der Beihülfe von Arsenik geschmolzen werden könne. Er erklärte den neuen Körper für ein wahres und edles Metall; und glaubte, seiner Unveränderlichkeit an der Luft wegen eigne er sich vorzüglich zu Spiegeln für Teleskope. — In den Philosophical Transactions für 1753 wurde eine Reihe von Arbeiten über das Platin von Lewis veröffentlicht, welche übrigens, den dabei gegebenen Nachrichten zufolge, erst im Jahre 1754 der Royal Society mitgetheilt wurden; seine Versuche gingen auf die Unschmelzbarkeit des Platins, sein Verhalten zu Säuren, die Präcipitation seiner Lösung durch flüchtiges Alkali (es ist angegeben, es bilde sich ein weißes Pulver, welches bei wiederholter Behandlung mit Wasser sich darin lösslich zeige und einer großen Quantität desselben eine gelbe Farbe mittheile, und welches erhitzt schwärzlich werde) und durch andere Metalle, und seine Legirbarkeit mit anderen Metallen; daß Arsenik es leichtflüssiger macht, erwähnte er nicht. — In den Schriften der Berliner Akademie für 1757 erschien Marggraf's Untersuchung des Platins, welche viele Versuche über das Verhalten dieses Metalls und seiner Lösung zu einer Menge von Substanzen enthält; ich halte keines der Resultate für bedeutend genug, daß es hier specieller anzuführen sei, mit Ausnahme der für die Analyse wichtig gewordenen, und von Marggraf als sonderbar hervorgehobenen Wahrnehmung, daß die Platinlösung mit den Laugensalzen im Allgemeinen einen orangegelben Niederschlag gebe, außer mit dem Mineralalkali, mit welchem vermischt die Auflösung klar bleibe. — Macquer's und Baumé's gemeinschaftliche Abhandlung über das Platin, welche die Schriften der Pariser Akademie für 1758 enthalten, brachte nichts Neues, außer daß sich dieses Metall in dem Focus eines starken Brennspiegels schmelzen lasse. Außerdem enthält diese Abhandlung eine Nachricht, welche erklärt, weshalb das Platin früher so selten war; die spanische Regierung hatte verboten, es in den Handel zu bringen (die Ursache war, daß das Gold mit verhältnißmäßig viel Platin versetzt werden kann, ohne daß sich die Farbe bemerklich ändert, was zu Verfälschungen benützt wurde). — Cronstedt, welcher in den Schriften der schwedischen Akademie für 1764 einige Versuche über das Platin veröffentlichte, bestätigte Scheffer's Angabe, daß es durch Arsenik schmelzbar werde. — Reichhaltiger an neuen Beobachtungen war Bergman's Untersuchung über diesen Gegenstand, welche in den Schrif-

Erkenntnis des
Platins als eines
eigenthümlichen
Metalls.

Erkenntnis des
Platins als eines
eigenthümlichen
Metalls.

ten derselben Akademie für 1777 enthalten ist. Er berichtigte Marggraf's Angaben über das Verhalten der Platinlösung zu Laugensalzen dahin, daß Kali und Ammoniak schon in geringer Menge mit der (sauren) Lösung einen Niederschlag hervorbringen, während reines Natron erst in größerer Quantität zugesetzt einen Niederschlag gebe, der im siedenden Wasser unlöslich sei; doch bleibe die Flüssigkeit über dem Niederschlage immer gelb. Den Precipitat mit Ammoniak (Platinsalmiak) oder Kali (Platinchlorid = Chlorplatin) beschrieb er als ein rothes krystallinisches Pulver, welches bei allmählicher Entstehung oktaëdrische Krystalle zeige; manchmal entstehen nach ihm auch eben solche durchsichtige Krystalle von hochgelber Farbe. Er wußte, daß Platinlösung durch Kalkwasser (im Sonnenlicht) gefällt wird. Den Niederschlag aus der Platinlösung mit Salmiak scheint er für verschieden von dem mit (wenigem) Ammoniak erhaltenen angesehen zu haben; er beschreibt den ersteren als aus dunkelrothen oktaëdrischen Krystallen bestehend, und meint er sei ein dreifaches Salz, welches die Bestandtheile des Salmiaks nebst Platin enthalte; er führt an, dieser Niederschlag entstehe auch aus Platinlösung mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak. Er erklärte sich endlich gegen Diejenigen, welche das Platin nicht für ein eigenthümliches Metall, sondern (wie namentlich Buffon 1774) für eine natürliche Legirung von Gold und Eisen hielten. — Besonders ämsig untersuchte aber das Platin der (1787 gestorbene) Graf von Sickingen, um 1772, welcher damals als kurpfälzischer Gesandter zu Paris lebte. Er scheint die Schweißbarkeit des Platins zuerst dargethan zu haben; er stellte Platinblech und Platindraht dar. Er gab bereits an, daß das mit Silber vereinigte Platin sich in Salpetersäure mit dem ersteren auflöse (auf dieselbe Erscheinung machte auch Lillet in den Schriften der Pariser Akademie für 1779, welche aber erst 1782 publicirt wurden, aufmerksam).

Seine Versuche wurden 1778 der französischen Akademie mitgetheilt und sollten in den Abhandlungen auswärtiger Gelehrten veröffentlicht werden; dies verzögerte sich aber, und in der Zwischenzeit publicirten andere Sickingen's Entdeckungen als ihr Eigenthum; so versicherte Crell, der mit diesem in Correspondenz stand, der Graf von Milly habe Sickingen's Methode, den Niederschlag aus Platinlösung mit Salmiak zu glühen und zu dehnbarem Platin zusammenzuhämmern, in einer angeblich eigenen Abhandlung der Gesellschaft der Wissenschaften zu Madrid vorgelegt. 1781 erschienen die Untersuchungen Sickingen's im Deutschen, unter dem Titel

Versuche über die Platina. — Es sind dieses die wichtigsten Arbeiten über das Platin, welche im vorigen Jahrhundert veröffentlicht wurden. Sie waren sämmtlich mit amerikanischem Platin angestellt. Am Ural bemerkte man seit 1819 in den Goldwäschereien Körner eines weißen Metalls, dessen Natur unbekannt war; 1823 entdeckte man Platin in ihnen. — Aus den neueren Untersuchungen über das Platin ist weiter unten nur der Wirkung dieses Metalls auf Weingeistdämpfe, Wasserstoff u. a. zu erwähnen.

Die Bearbeitung des Platins, namentlich die Kunst, Gefäße daraus zu bereiten, machte nur sehr langsame Fortschritte. Chard beschrieb 1784, daß der aus Platin und Arsenik zusammengeschmolzene Körper den Arsenik bei dem Glühen fahren läßt, und daß schmiedbares Platin zurückbleibt; er stellte damals bereits einen, wohl den ersten, Platintiegel dar. Derselben Methode bediente man sich seit 1787 zu Paris, wo Chabanneau und Jeannelty sich in der Bearbeitung des Platins auszeichneten. Doch ergaben sich bei dieser Methode mancherlei Nachteile; als noch weniger praktisch erwiesen sich andere Vorschläge, dehnbares Platin zu erhalten, wie z. B. Pelletier's (1789), das Platin durch Zusatz von Phosphor zu schmelzen und den letzteren dann zu verjagen, und des Grafen Muffin-Puschkin (1800), Platinamalgam unter starkem Druck durch Hitze zu zerlegen. Auch gehörten Platingeräthschaften noch lange bei den Chemikern zu den Seltenheiten. So konnten W. Rose d. J. und Karsten zu Berlin, als sie 1801 die Angaben von Guyton de Morveau und Desormes über die Mischung der Alkalien (vergl. Theil III, Seite 59) prüfen wollten, wegen Mangels an einem Platintiegel nicht zu sicheren Resultaten kommen. In dem Anfange dieses Jahrhunderts beschäftigte sich Wollaston mit der Darstellung reinen, schmiedbaren Platins, hielt aber sein Verfahren, aus welchem er reichliche Einkünfte zog, lange geheim. Es ist möglich, daß dieses Verfahren sich eigentlich auf die Angaben stützte, welche Knight in London schon 1800 veröffentlichte; um Platin dehnbar zu machen, schrieb dieser nämlich vor, das rohe Platin aufzulösen, mit Salmiak zu fällen, den gewaschenen Niederschlag in eine konische Form von Tiegelmasse einzustampfen, ihn darin zum Glühen zu erhitzen und mittelst eines Stempels von derselben Masse zusammenzudrücken; man erhalte das Platin als eine zusammenhängende Metallmasse, die weiter bearbeitet werden könne. Eine ähnliche Methode beschrieb Barruel 1822; es sollte nach dieser das Platinpulver erst in einem Tiegel zusammengedrückt und geglüht, und dann in einer Stahl-

Bearbeitung des
Platins.

form stark gepreßt werden. Wollaston selbst veröffentlichte sein Verfahren erst 1828.

Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a.

H. Davy theilte der Royal Society zu London im Januar 1817 mit, daß in Gemengen aus Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft mit Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, Sauerstoff- oder Cyangas oder mit Blausäure-, Weingeist-, Aether- oder Terpenthindampf Platindraht (oder Blech), welcher, nicht bis zum Glühen erhitzt, hineingethan wird, erglüht, und daß das Gasgemenge dabei langsam, und in einigen Fällen selbst rasch, verbrennt; unter den anderen Metallen fand er nur an dem Palladium ähnliche Wirksamkeit. Erman in Berlin zeigte 1818, daß feiner Platindraht, um diese Erscheinung in den Gasgemengen hervorzubringen, vorher nur auf 50 bis 51° erwärmt zu werden braucht. Edmund Davy (Professor der Chemie in Dublin) entdeckte 1820, daß der Körper, welcher durch Fällen einer Platinslösung mit Schwefelwasserstoff, Behandeln des Niederschlags mit Salpetersäure, Abdampfen und Kochen des Rückstandes mit Alkohol erhalten wird, mit Weingeist befeuchtet an der Luft unter Verbrennung des Weingeistes erglüht. Döbereiner *) fand 1822, daß der Rückstand von der Erhitzung des Platinsalmiaks, schwach erwärmt und mit Alkohol an der Luft in Berührung gebracht, dieselbe Erscheinung zeigt, und 1823

*) Johann Wolfgang Döbereiner wurde 1780 zu Hof geboren. Er widmete sich der Pharmacie, welche er von seinem funfzehnten Jahre an zu München erlernte und von 1799 an in Karlsruhe und Straßburg ausübte; an diesen letzteren Orten studirte er auch mit Eifer die Grundlagen und Hülfswissenschaften der Pharmacie. 1803 unternahm er ein mercantiles Geschäft, welches er aber 1805 wieder aufgab, um sich ganz dem Studium der Chemie zu widmen. Für diese Wissenschaft wurde er 1810, nach Götting's Tode, an der Universität Jena zum Professor ernannt, wo er noch wirkt. Von seinen Schriften nennen wir hier: »Elemente der pharmaceutischen Chemie« (2te Aufl. 1819); »Anfangsgründe der Chemie und Stöchiometrie« (3te Aufl. 1826); »Grundriß der allgemeinen Chemie« (3te Aufl. 1826 und Supplement dazu 1837); »Deutsches Apothekerbuch« (gemeinschaftlich mit seinem Sohn Fr. Döbereiner seit 1840); »Zur pneumatischen Chemie« (5 Bände, 1821 — 1825); »Zur Gährungschemie« (1822); »Über neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins« (1823); »Beiträge zur physikalischen Chemie« (3 Hefte, 1824 — 1836); »Zur Chemie des Platins« (1836). Außerdem ist er der Verfasser vieler Abhandlungen, die in wissenschaftlichen Zeitschriften, namentlich in Gehler's und in Schweiggel's Journalen, erschienen.

dass fein zertheiltes Platin einen Strom von Wasserstoffgas, welcher auf dasselbe bei Zutritt der Luft geleitet wird, entzündet. Was die Wissenschaft und was das praktische Leben dieser Entdeckung zu danken hat, ist bekannt; mit der Anwendung dieser Entdeckung zu der so verbreiteten Zündlampe beschenkte Döbereiner die Mitwelt, während sonst oft ungleich weniger wichtige praktische Anwendung wissenschaftlicher Entdeckungen (man erinnere sich z. B. der Erfindung des jetzt fast vergessenen Kaleidoskops durch Brewster) als Privatspeculation zur Erwerbung von Reichthümern genutzt worden ist. — Die Umstände, unter welchen das Platin solche Wirksamkeit zeigt, und welchen anderen Substanzen eine ähnliche zukommt, untersuchten besonders vollständig Thénard und Dulong, noch 1823.

Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a.

Ueber die, in die neuere Zeit fallende, Erkenntniß der anderen mit dem Palladium. Platin vorkommenden Metalle mögen nur einige kürzere Angaben hinsichtlich der ersten Entdeckung derselben hier Platz finden. Unter ihnen wurde zuerst das Palladium bekannt. Im Jahre 1803 wurde zu London ein anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, mit der Nachricht, ein neues Metall, Palladium, sei bei dem Handlungs-hause Forster zu verkaufen. Chenevir *) glaubte, wegen der ungewöhnlichen Art der Ankündigung, es stecke eine Betrügerei dahinter; er brachte den ganzen Vorrath des neuen Körpers an sich, untersuchte ihn mit der vorgefaßten Meinung, er müsse eine Legirung von bekannten Metallen sein, und glaubte aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, er sei ein eigenthümlich dargestelltes Platinamalgam. Diese Versuche und seine angebliche Methode, wie man sogenanntes Palla-

*) Richard Chenevir, ein Irländer, war während der Schreckenszeit in Paris, und wurde hier, in Gesellschaft mit einigen französischen Chemikern, in das Gefängniß geworfen. In der Unterhaltung mit diesen erwachte bei ihm Neigung zur Chemie, und nach seiner Freilassung machte er sich bald als fleißiger Analytiker bekannt. Viele Freinde zog er sich im Anfange dieses Jahrhunderts in Deutschland dadurch zu, daß er den damals herrschenden naturphilosophischen Ansichten schroff entgegentrat. In Folge des oben erzählten Vorfalles wandte er sich ganz von der Chemie ab. — Seine Untersuchungen veröffentlichte er in den Philosophical Transactions, Tilloch's Philosophical Magazin, Nicholson's Journal, den Annales de Chimie und anderen Zeitschriften. Seine Remarks upon chemical nomenclature erschienen 1802.

Palladium.

dium darstellen könne, legte er der Royal Society zu London vor, wo Sir Wollaston, als Secretär der Gesellschaft, vorlas; sodann wurde die Abhandlung auch in den Philosophical Transactions abgedruckt. Gleich nachher wurde ein anderes anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, worin eine bedeutende Prämie dem versprochen wurde, welcher nach Chenevix' Vorschrift oder nach irgend einer anderen Methode Einem Gran Palladium künstlich darstelle. Niemand meldete sich; auch versuchten Val. Rose d. J., Gehlen, Trommsdorff und Richter vergebens, auf dem von Chenevix vorgeschriebenen Wege einen Körper, der die für das Palladium angegebenen Eigenschaften habe, darzustellen. 1804 veröffentlichte Wollaston, daß er das Palladium entdeckt habe, und beschrieb das Verfahren, wie es aus dem Platinerz auszuziehen sei. — Der Name ist von dem durch Olbers 1802 entdeckten und als Pallas bezeichneten Planeten entlehnt.

Rhodium.

Als Wollaston *) sich als Entdecker des Palladiums nannte (1804), kündigte er zugleich an, daß noch ein neues Metall in dem rohen Platinerz enthalten sei, das Rhodium. Diesen Namen wählte er dafür (nach dem griechischen Worte $\rho\delta\delta\acute{o}\epsilon\iota\varsigma$, rosig), weil die sauren Lösungen desselben in der Regel rosenroth sind.

Iridium und Osmium.

Smithson Tennant **) entdeckte 1802 an dem Rückstande, welcher bei Behandlung des rohen Platinerzes mit Königswasser bleibt, beides

*) William Hyde Wollaston, der Sohn eines Geistlichen zu Shipsham, war 1766 geboren. Er studirte die Arzneikunde zu Cambridge und London, und promovirte an der ersteren Universität. Dann practicirte er einige Jahre zu Bury St. Edmunds und später zu London. Hier meldete er sich zu einer Stelle, welche an dem St. George's Hospital erledigt war; da ihm ein anderer, seiner Ansicht nach weniger Befähigter, vorgezogen wurde, gab er die Medicin ganz auf, und beschäftigte sich nun vorzugsweise mit Physik und Chemie. 1793 wurde er zum Mitgliede der Royal Society und später zum Secretär dieser Anstalt ernannt. Er starb im Anfange des Jahres 1842 nach längerem schmerzhaften Krankenlager. — Seine Untersuchungen publicirte er vorzüglich in den Philosophical Transactions seit 1797, und in Thomson's Annals of Philosophy.

**) Smithson Tennant war der Sohn eines englischen Geistlichen, und zu Selby in Yorkshire 1761 geboren. Um Medicin zu studiren, bezog er 1781 die Universität zu Edinburg, wo er unter Black Chemie studirte, und 1783 die zu Cambridge, wo er sich hauptsächlich mit Chemie, Botanik und Mathematik beschäftigte. 1784 bereiste er Dänemark und Schweden und wurde hier mit Scheele bekannt; bald darauf bereiste er Frankreich und die Niederlande.

der Eigenschaften, die ihn zu der Vermuthung leiteten, er enthalte ein neues Metall. Während er noch mit dieser Untersuchung beschäftigt war, wandte auch Descotils *) diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit zu; die Resultate seiner Versuche veröffentlichte dieser 1803. Er fand, daß rohes Platinerz stark gegläht einen blauen Sublimat giebt; daß eine Auflösung von rohem Platin mit Salmiak einen um so braunrotheren Niederschlag giebt, je mehr von dem schwarzen Pulver, welches bei der ersten Einwirkung des Königswassers auf rohes Platin bleibt, in der Lösung enthalten ist. Er zeigte, daß die verschiedene Farbe solcher Niederschläge nicht auf dem Gehalt an verschiedenen Oxydationsstufen des Platins beruhe, sondern daß in ihnen verschiedene Metalle enthalten seien (das aus dem gelben Salmiakniederschlag reducirte Metall [Platin] löste sich leicht in Königswasser, das aus dem braunrothen reducirte hingegen löste sich nie vollständig in dieser Säure). Als er den braunrothen Salmiakniederschlag glühte, und Sauerstoff darüber leitete, erhielt er einen blauen Sublimat, und das im Rückstand enthaltene Metall war in Königswasser leicht lösliches Platin. Aus mehreren Versuchen der Art zog er den Schluß, die dunkel gefärbten Platinsalze enthalten ein eigenthümliches Metall, welches für sich fast unlöslich, mit Platin vermischt aber im Königswasser löslich sei, und dessen Oxyde zum Theil flüchtig seien. Zu ähnlichen Resultaten gelangten Fourcroy und Bauquelin, welche zu gleicher Zeit sich mit diesem Gegenstande beschäftigten; sie behandelten den Rückstand, welchen rohes Platin mit Königswasser digerirt läßt, mit Aetzkali in der Hitze, neutralisirten die gebildete und in Wasser gelöste Masse mit Salzsäure, und erhielten eine gelbe Flüssigkeit.

Iridium und
Osmium.

Von 1786 bis 1788 lebte er wieder zu Cambridge, von dem letzteren Jahre an längere Zeit zu London. 1792 kam er wieder nach Frankreich und kehrte 1793, nach einer Reise durch Italien und Deutschland, nach London zurück. 1813 wurde er Professor der Chemie an der Universität Cambridge. 1814 besuchte er das südliche Frankreich, und starb 1815 auf der Rückreise zu Boulogne, in Folge eines Sturzes mit dem Pferde. — Seine chemischen Untersuchungen wurden in den Philosophical Transactions, von 1791 an, veröffentlicht.

*) Hippolyte Victor Collet=Descotils war 1773 zu Caën geboren. Er bestimmte sich für das Bergwesen, studirte Chemie unter Bauquelin, begleitete 1798 die französische Expedition nach Aegypten, und war dort Mitglied des Institut d'Egypte. Nach seiner Zurückkunft nach Frankreich wurde er als Professor der Chemie an der Ecole des mines angestellt. Er starb 1815.

Iridium und
Osmium.

Daraus stellten sie ein Metall dar, welches sich nur äußerst schwierig im Königswasser löste, und dessen Lösung durch Salmiak nicht niedergeschlagen wurde. Sie erklärten dieses Metall für neu, und glaubten, es ertheile mit Platin vereinigt dem Salmiakniederschlag des letzteren eine dunkle Färbung. Diese Resultate publicirten sie 1803; im folgenden Jahre veröffentlichten sie eine ausführlichere Untersuchung über das neue Metall, und gaben an, es sei spröde, könne zum Theil durch Hitze verflüchtigt werden, sei fast unangreifbar selbst durch Königswasser, oxydire sich aber durch Erhitzen mit Kalk, u. s. w. Sie sowohl, wie Descotils, glaubten es mit Einem eigenthümlichen Metall zu thun zu haben; bald darauf (noch 1804) zeigte Smithson Tennant, daß in dem Rückstande der Einwirkung des Königswassers auf rohe Platina zwei neue Metalle sich befinden, welche er als Osmium (von dem griechischen Worte ὀσμή, Geruch, wegen des eigenthümlichen Geruchs seines flüchtigen Dryds) und Iridium (wegen der Verschiedenheit der Farbe, welche seine verschiedenen Drybe in der Verbindung mit Salzsäure haben) bezeichnete.

Nach der Entdeckung dieser einzelnen Metalle bemühte man sich, Methoden zu entdecken, das rohe Platinerz vollständig in seine Bestandtheile zu zerlegen. Unter diesen Methoden erwarb sich früher namentlich die von Bauquelin (1813 und 1814) angegebene Geltung; die von Berzelius (1828) vorgeschriebene, mit deren Aufstellung er die genaue Untersuchung des chemischen Verhaltens der einzelnen Metalle verband, dient noch jetzt den Chemikern als Richtschnur.