

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 Erhitzung 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, gelöhthet werden; er bemerkt außerdem noch ausdrücklich, zum Löhthen 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 sollt 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 Erhizen 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 bleiernem 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 λεδάργυρος (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 Cyclopen; 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.