

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.

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 Mineralwässern 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. Lemer 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. Geoffroy 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. Lemer y bewies hingegen 1706, dieses Eisen sei nur abgeschiedenes. Geoffroy 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. Lemer y widerlegte ihn nochmals 1708. — Den Eisengehalt des Blutes wies der Italiener Menghini in den Denkschriften der Akademie zu Bologna 1747 nach.

Die Brüchigkeit mancher Arten von Schmiedeeisen mußte früh bekannt sein; schon Plinius 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 brüchige Eisen Kupfer enthalte. Basilus Valentinus 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«. Agricola 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 Brandt; 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 Frischstahl 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 recementis (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 adjumento, et in cuprum auxilio chalcanti. Deutlich spricht seine Ansicht über die Verwandlung des Eisens in Stahl M. Lémery 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 Oxydationsstufen 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 *αιματίτης*, 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.

Oxyde 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. Berthollet 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 tecum 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 μεταλλέται κηπέον 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 Scherzniger Gruben, 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 Kiese (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 Aesten und Zweigen, 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 Bereitung 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 Bereitung 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 Person 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 Basilius 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 Kobolt oder Kobalt war bereits gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in der bergmännischen und mineralogischen Sprache gebräuchlich; bei Basilius 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 Kobolt 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 Basilius 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 Sternen, mit den sieben Metallen=Gebürgen von ihrer Eigenschaft, als Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn, Bley, Quecksilber, darnach Vitriol, Antimonium, Schwefel, Wismuth, Kobolt, Allaun, Salz, samt allen andern Bergge-