

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 Kobolt 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 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 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, Kobolt, 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 nostri 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, Cäsalpinius, 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 Bergrath. 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. Homborg 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 Bitriolsäure 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 verwittere 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 gelbliches, 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.