

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 Schmolz 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 Eisensamellen 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 faßte 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's 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's 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 gemacht, 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 »himmelblauen 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 Strabo an, 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 Röstfen 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*, *chalcanthum*, 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 Chalkanthum 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 Chalkanthum (*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 Chalkanthum 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 aussickeret. — 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 gefotten; 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 bleicher 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 Cypern (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 Ansehung 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

Schwefelsäure
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 erhitzen 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 Kupfervitriolauflösung 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 zerstreuen 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 (*χρὸν 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