nes Zinn bleibt als SnO^2 ungelöst. Zink läss sich erkennen, durch Fällung alles Kupfers mit HS aus salpeters. Lösung und Zusatz von Schwefelammonium zum Filtrat.

Anwendung. Kupferne Geräthe sind auch in pharmaceutischen Laboratorien nicht zu entbehren. Man hat darauf zu halten, dass sie blank, oxydfrei gehalten werden. Als officinelles Kupferpräparat ist Cuprum sulphuricum zu nennen. Kupferoxyd dient zu Elementaranalysen.

b) Edle Metalle.

Ihre Verbindungen mit Sauerstoff werden schon durch Glühhitze allein vollständig zerlegt. Unter ihnen finden sich die dichtesten Körper, die überhaupt existiren.

Quecksilber.

Hydrargyrum. Mercure. Mercury.

Syn.: Mercurius. Argentum vivum. Argent vif.

Symb. Hg. Aequivalent Hg = 100.

Geschichtliches. Das Quecksilber scheint später als Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen bekannt geworden zu sein. Erst Theophrast (um 300 vor Chr.) spricht davon; es werde gewonnen, indem Zinnober mit Essig in einem kupfernen Gefässe mittelst eines kupfernen Stössels gerieben werde (H. Kopp).

Vorkommen. Häufig gediegen; mit Silber zu Amalgam vereinigt. Mit Schwefel verbunden als Zinnober = HgS. Dieser ist das wichtigste Quecksilbererz. Schwefelquecksilber kommt auch mit Cu^2S, PbS, ZnS, FeS, SbS^3, BiS^3, AsS^3 verbunden in den Quecksilberfahlerzen vor.

Die Hauptlagerstätten der Quecksilbererze sind an Gebirgsarten gebunden, die dem älteren Steinkohlengebirge angehören; so findet sich der Zinnober zu Idria im Brandschiefer, zu Almaden im Thonschiefer, im Zweibrückenschen im Sandstein des Kohlengebirges, das gediegene Quecksilber zu Szalathna im Grauwackengebirge und die quecksilberhaltigen Fahlerze zu Altwasser bei Schmölnitz finden sich im Thonschiefer. Der Idrialit ist ein Gemenge von Zinnober mit der organischen Substanz $C^{12}H^{14}O$ (Idrialin; Branderz; Quecksilberlebererz).

Seltene Vorkommnisse des Quecksilbers sind: Selenquecksilber, Selenschwefelquecksilber, Selenquecksilberblei, Selenquecksilberkupfer, Quecksilberhornerz = Hg^2Cl und Jodquecksilber = Hg^2J.

Darstellung. Das gediegene Quecksilber wird durch Schlämmen von der Gangart befreit. Bei der Gewinnung des Quecksilbers aus Zinnober kommt es auf die Abscheidung des Schwefels und die bei 360° C. erfolgende Destillation des freigemachten Quecksilbers an.

Die Abscheidung des Schwefels kann geschehen: entweder durch Röstung, wobei sich derselbe in schweflige Säure verwandelt und das Quecksilber unoxydirt sich verflüchtigt; oder durch Zuschläge, namentlich von Kalk oder Eisenhammerschlag.

Ausserdem unterscheiden sich die verschiedenen Quecksilbergewinnungsmethoden hinsichtlich der Anwendung verschiedener Destillationsvorrichtungen.

Die Röstung geschieht in Stadeln, Schacht-, Flamm- oder Gefässöfen und die Verdichtung der Quecksilberdämpfe in gemauerten oder in eisernen Kammern, oder in röhrenförmig zusammengesetzten Thoncylindern (Aludeln); die Destillation mit Eisen oder Kalk geschieht in eisernen oder thönernen Retorten, oder in einem Glockenofen u. s. w.

Als Producte der Destillation erhält man:

1. metallisches Quecksilber, verunreinigt mit Blei, Wismuth, Zinn, Zink, Quecksilberoxydul und mechanischen Beimengungen.

   Von den letzteren wird es durch Pressen durch feuchte Leinwand oder feines Leder gereinigt.

2. Quecksilberschwarz oder Stupp (Ansätze an den Wänden der Retorten und Verdichtungskammern): ein Gemenge von feinzertheiltem Quecksilber mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber und Russ.

   Es wird durch Destillation das Quecksilber daraus gewonnen.

3. Rückstände, aus Thon, Kalk, Schwefelcalcium, Schwefeleisen u. s. w. bestehend.

Die folgenden drei Gleichungen versinnlichen die Processe der Quecksilbergewinnung.

$$HgS + CaO = CaS + Hg + O$$
$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$
$$HgS + 2O \text{ (der atmosph. Luft)} = Hg + SO^2.$$

Der Transport des Quecksilbers geschieht entweder in doppelten, aus einem zusammengeschlagenen, sämischgegerbten Hammelfell hergestellten Lederbeuteln, welche in Fässchen zusammengepackt werden, oder wie aus Spanien in schmiedeeisernen zugeschraubten Flaschen; von China kommt es in mit Harz verschlossenen Bambusstäben in den Handel. Almaden in Spanien und Californien liefern das meiste Quecksilber (Bruno Kerl).

Reinigung des käuflichen Quecksilbers (Hydrargyrum depuratum).

1. Durch Umdestilliren für sich oder besser mit einer dicken Schicht Eisenfeile bedeckt in eisernen, irdenen oder gläsernen Retorten. Man gibt zu dem Zwecke in eine untubulirte Retorte von starkem Glas nicht mehr als 1 bis 2 Pfund Quecksilber (käufliches) und fügt ¼ Eisenfeilspähne hinzu, so dass die Retorte nur zu ⅓ damit gefüllt ist. Die Retorte legt man entweder tief in's Sandbad oder auch über freies Kohlenfeuer in einen Drahtkorb und fügt eine Vorlage an, die Wasser enthält und leicht durch einen Papierstreifen mit dem Retortenhalse verbunden ist. Durch einen Cylinder von Schreibpapier verlängert man den Retortenschnabel so, dass das Ende des Papiercylinders in das Wasser der Vorlage reicht.

Die Destillation erfordert ziemlich starkes Feuer, geht aber leicht und gefahrlos von Statten.

Der Zusatz von Eisenfeile hat zum Zweck, das mechanische Ueberschleudern des Quecksilbers bei'm stossweisen Kochen desselben zu hindern. Die fremden nichtflüchtigen Metalle bleiben zurück.

Die letzten Portionen des Quecksilbers gehen weit schwieriger über als die ersteren, weil die im Rückstande bleibenden Metalle das Quecksilber zurückhalten. Am störendsten wirken Blei und Zink, während Zinn, Kadmium, Silber, Kupfer, Gold, Nickel und Arsen die Quecksilberdestillation nicht merklich erschweren, ja ein Gehalt von Platin dieselbe erleichtert (Millon).

2. Man kocht das unreine Quecksilber einige Stunden mit $^1/_{80}$ in Wasser gelöstem salpeters. Quecksilberoxydul, oder mit kleinen Mengen sehr verdünnter Salpetersäure (nicht mit Sublimatlösung, weil dabei Calomel entsteht).

Man übergiesst das Quecksilber mit der salpeters. Quecksilberlösung in einem Glase, welches der Digestionswärme ausgesetzt werden kann, lässt es 10 bis 12 Tage damit in Berührung und schüttelt die Mischung oft durcheinander. Von Zeit zu Zeit hält man in die obenstehende Flüssigkeit einen Streifen Kupferblech, um zu erforschen, ob noch Quecksilbersalz in derselben enthalten sei, indem das Kupfer sich dann nach dem Abtrocknen mit einem weissen Ueberzug von Quecksilber bedeckt zeigt. Sollte das Quecksilber aus der Lösung verschwunden sein, so giesst man die Flüssigkeit ab und eine neue verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul oder Oxyd auf, bis nach längerem Digeriren ihr Quecksilbergehalt nicht mehr verschwindet. Das so gereinigte Quecksilber wird mit Wasser gewaschen, zur Entfernung des Wassers erhitzt und, um mechanische Beimengungen zu trennen, durch Leinwand kolirt, wenn dies nicht vorher schon geschehen ist. Bei dieser Reinigungsmethode gehen die fremden Metalle in Lösung über.

3. Millon's Reinigungsmethode. 1 Kilogramm käufliches Quecksilber wird mit 50 Grammen Salpetersäure und 100 Grammen Wasser längere Zeit geschüttelt, darauf mit Wasser bis zur Entfernung der gebildeten salpeters. Salze gewaschen. Hierdurch werden diejenigen Metalle entfernt, die von der Salpetersäure leichter als das Quecksilber gelöst werden, namentlich Zink und Blei. Das ungelöst gebliebene Quecksilber löst man nun bis auf etwa 100 Grammen Rückstand in Salpetersäure auf. In dem rückständigen Quecksilber finden sich diejenigen Metalle, welche schwieriger oxydirbar sind als Quecksilber. Aus der gewonnenen salpeters. Quecksilberlösung stellt man sich nun durch Abdampfen und schwaches Glühen Quecksilberoxyd und durch Destillation des letzteren das reine metallische Quecksilber dar. Das demselben noch anhängende Quecksilberoxydul entzieht man durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht dann das Quecksilber mit Wasser und trocknet es zuletzt bei 100° C.

4. Nach Dörffurt destillirt man das Quecksilber mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Zinnober, dessen Schwefel die übrigen fremden

Metalle zurückhält. Verwandelt man nach L. Gmelin alles Quecksilber in Zinnober, sublimirt den letzteren und scheidet daraus durch Erhitzen mit gleichen Theilen Kalk oder Eisenfeile in Retorten das Quecksilber ab, so erhält man das reinste Quecksilber, da alle Unreinigkeiten schon bei der Sublimation des Zinnobers hinterblieben.

5. Wackenroder befreit das Quecksilber von einem Zinngehalt durch Erhitzen mit käuflicher roher (schweflige Säure haltiger) Salzsäure, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufhört.

6. Ulex schüttelt 2 Pfund Quecksilber mit ½ Unze wässerigem Eisenchlorid von 1,48 spec. Gew. 10 Minuten lang, wäscht mit Wasser und trocknet das Quecksilber.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssige Metall. Es ist zinnweiss, sehr cohärirend, doch sehr dünnflüssig und an Glas wenig adhärirend (Quecksilber mit einem Gehalt von $^1/_{10000}$ Platin haftet nach Millon in der Hitze am Glase mit spiegelnder Oberfläche, welche Eigenschaft bei'm Erkalten wieder verloren geht; in Glasröhren bildet es ebene Oberflächen, während reines Quecksilber eine convexe Oberfläche, eine Kuppe bildet). Es gefriert nach Hutchins bei — 39,44° C. unter beträchtlicher Zusammenziehung zu einer zinnweissen, ductilen, mit dem Messer schneidbaren Masse von körnigem Bruche und krystallisirt in regulären Oktaëdern.

Spec. Gew. des festen Metalls = 15,6. Spec. Gew. des tropfbarflüssigen Metalls bei 4° C. = 13,5886 und bei 26° C. = 13,535 (nach Kupffer); bei 0° C. gegen das des Wassers bei 4° C. als Einheit = 13,595 (H. Kopp) = 13,596 (Regnault).

Siedet nach Dulong und Petit bei 360° C.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verdunstung des Quecksilbers sehr merklich, nach Kersten noch unter 0° C.

Von — 39° C. bis 100° C dehnt es sich vollkommen gleichförmig aus, für jeden Grad um $^1/_{5550}$. Dünne Schichten auf Wassertropfen scheinen blau durch, mit einem Stich in's Violette.

Das Quecksilber bleibt unverändert nach noch so langem Schütteln mit atmosphärischer Luft, Sauerstoffgas, Kohlensäuregas, Wasserstoff-, Stick-, Stickoxydgas oder Weingeist. Nur die fremdartigen metallischen Beimengungen oxydiren sich dabei im Sauerstoffgas

oder in atmosphärischer Luft und erzeugen ein pulveriges graues Gemenge von feinzertheiltem Quecksilber mit dem Oxyd des fremden Metalls (Schwänze des Quecksilbers auf weissem Papier). Erhält man aber das Quecksilber längere Zeit an der Luft bei seinem Siedepunkte, so liefert es Quecksilberoxyd (Mercurius praecipitatus per se). In ungenügenden Mengen kalter Salpetersäure löst sich das Quecksilber zu Oxydulsalz auf; in überschüssiger warmer Salpetersäure zu Oxydsalz; dabei entwickelt sich Stickoxyd.

In erhitzter concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure zu Oxydul- oder Oxydsalz, je nach der Schwefelsäuremenge.

In Salzsäure ist das Quecksilber unlöslich; von Chlor, Brom, Jod und Schwefel wird es aber angegriffen, selbst von letzterem in gewöhnlicher Temperatur bei genauer Verreibung.

Verbindungen:

Quecksilberoxydul (schwarz) = Hg^2O,
Quecksilberoxyd (rothgelb) = HgO,
Quecksilberchlorid (farblos) = $HgCl$ (Quecksilbersublimat),
Quecksilberchlorür (farblos, bei'm Strich gelb) = Hg^2Cl,
Quecksilberjodür = Hg^2J (grüngelb),
Quecksilberjodid = HgJ (gelbe und rothe Modification),
Quecksilberbromür = Hg^2Br,
Quecksilberbromid = $HgBr$,
Quecksilbersulfid = HgS (Zinnober, rothe Modification, Aethiops mineralis, schwarze Modification).

Prüfung des Quecksilbers.

Das Quecksilber muss bei'm Fliessen auf einer schwach geneigten Fläche abgerundet bleiben und darf dabei keinen Schweif ziehen; es darf in einem trockenen Glase mit trockner Luft geschüttelt kein schwarzes Pulver geben; es muss eine glänzende Oberfläche besitzen.

In einem Porzellantiegel an freier Luft erhitzt muss es sich völlig verflüchtigen (beigemengte Metalle wie Pb, Zn, Sn, Bi) bleiben dabei im Tiegel zurück.

In Salpetersäure muss es sich vollständig lösen; diese Lösung, abgedampft und im Porzellantiegel geglüht darf keinen Rückstand lassen (beigemengtes Zinn bleibt als Zinnoxyd in Salpetersäure unlöslich zurück).

An reine Salzsäure darf das Quecksilber nichts Lösliches abgeben; die damit digerirte Salzsäure, mit Wasser verdünnt, darf weder von HS noch von Schwefelammonium getrübt werden.

Mit Schwefel zusammengeschmolzen und im Glaskolben geglüht muss es sich völlig sublimiren (als Zinnober).

Anwendung. Das Quecksilber macht einen Bestandtheil vieler chemisch-pharmaceutischer Präparate aus. Es wird auch für sich innerlich gegeben und alsdann im feinzertheilten Zustande angewandt. Ausserdem dient das Quecksilber bei der Silber- und Goldgewinnung im Grossen (Amalgamation), zur Bereitung des Spiegelbelegs, zur Fertigung physikalischer Instrumente (Thermometer, Barometer, Aräometer), zur Auffangung von Gasen (pneumatische Quecksilberwanne) u. s. w.

Feine Zertheilung des Quecksilbers.

Durch Schütteln mit Wasser, Aether, Terpentinöl, durch Zusammenreiben mit Zucker, Gummi, Honig, Fett, Terpentin, Pflaster u. s. w. lässt sich das Quecksilber selbst im luftleeren Raume in ein graues Pulver verwandeln (Aethiops per se), welches aus kleinen durch zwischengelagerte fremde Stoffe getrennten Kügelchen besteht, die sich nach Entfernung der fremden Stoffe wieder zu laufendem Quecksilber vereinigen können.

Dies ist die sogenannte Tödtung des Quecksilbers (Extinctio mercurii). Früher glaubte man irrthümlich, dass diese Extinction auf einer Oxydation des Quecksilbers beruhe; nur in alter Quecksilbersalbe findet man sehr kleine Mengen von Oxydul neben metallischem Quecksilber.

Der Aethiops mineralis enthält bei guter Verreibung kein freies Quecksilber mehr, sondern nur schwarzes Schwefelquecksilber nebst überschüssigem Schwefel.

Auf's feinste zertheiltes Quecksilber erhält man durch Fällung der Quecksilberoxydulsalzlösungen mit Zinnchlorürlösung oder mit schwefliger Säure. Man könnte solches Hydrargyrum chemice pulveratum mit Fett gemengt anwenden und würde so das lästige Reiben der grauen Quecksilbersalbe umgehen.

Folgende Präparate sind hier zu erwähnen:

1. Graue Quecksilbersalbe. Unguentum Hydrargyricinereum. Unguentum mercuriale. Mercurial Ointment. Sie wird nach den Vorschriften der Landespharmacopoeen bereitet und ist gewöhnlich ein Gemisch von Quecksilber,

Hammeltalg und Schweinefett. Man hat die verschiedensten Methoden angegeben, um die Tödtung des Quecksilbers rascher auszuführen. (Vergleilhe Archiv der Pharmacie. Aprilheft 1862. Seite 1—7.) Gewöhnlich reibt man das Quecksilber zuerst mit noch vorräthiger Salbe so lange, bis es vollkommen verschwunden ist und setzt dann die geschmolzene und fast erkaltete Fettmasse hinzu. Sie sei von grauer Farbe, ohne ranzigen Geruch und lasse dünn auf Papier gestrichen, selbst mit der Loupe keine Quecksilberkügelchen erkennen. Es ist ein Gemenge von fein vertheiltem Quecksilber mit Fett, dem aber auch stets eine kleine Quecksilberoxydul beigesellt ist. Dieser Gehalt an Quecksilberoxydul steigt mitdem Alter der Salbe.*)

2. Quecksilberpflaster, Emplastrum Hydrargyri, E. mercuriale, Mercurial Plaster. Ein Gemenge von Quecksilber, das durch Reiben mit Terpentin getödtet ist, und einfachem Bleipflaster. Das Tödten des Quecksilbers mit Terpentin geht zwar leichter von Statten, weil dieser sehr zähe ist, aber das Gemenge trocknet am Rande der Reibschale stets etwas aus und schliesst Quecksilberkügelchen ein, die sich schwierig vertheilen lassen. Man muss durch rasches Abreiben und bisweiligen Zusatz von Terpentinöl dieses Austrocknen zu verhindern suchen, ferner sehr vorsichtig sein bei'm Mengen des geschmolzenen und erkalteten Bleipflasters mit der Mischung aus Hg mit Terpentin. Wenn jenes zu warm ist, scheidet sich das Quecksilber wieder in sichtbaren Kügelchen aus und wenn die Mischung zu kalt geschieht, wird sie unvollständig vor sich gehen und das Präparat wird noch weisse Bleipflasterparthien erkennen lassen.

3. Quecksilberpillenmasse, Massa pilularum Hydrargyri. M. p. coerulea. Mercurials Pills. Blue pills. Wird bereitet durch Tödten von 2 Theilen Quecksilber mit 3 Th. Rosenconserve.

Die Mengungen des metallischen Quecksilbers mit anderen Stoffen nannte man Mohr, Aethiops, und hatte in früheren Zeiten eine grosse Anzahl derselben vorräthig. Durch Tödten des Quecksilbers mit Zucker erhielt man Aethiops saccharatus,

---

*) Nach Ehrenberg bildet das Quecksilber in der gutbereiteten grauen Quecksilbersalbe fast gleichgrosse Kügelchen von $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ Linie Durchmesser, mit blossem Auge nicht zu erkennen.

mit Krebssteinen Aethiops alcalisatus, mit Graphit Aethiops graphiticus; das Gemenge aus arabischem Gummi mit Hg war der Mercurius gummosus.

Quecksilberwasser, Aqua mercurialis simplex, Eau de Négres, ist eine Abkochung von metallischem Quecksilber mit destillirtem Wasser. Das Wasser absorbirt nachweisbare Mengen von Quecksilberdampf (Wiggers).

Die Verbindungen des Quecksilbers mit den Metallen nennt man Amalgame; das Zinnamalgam dient zur Spiegelfabrikation.

Silber.

Argentum. Argent. Silver.

Syn.: Luna. Diana.

Symb. Ag. Aequivalent Ag = 108.

Geschichtliches. Das Silber gehört zu den am frühsten bekannten Metallen; Moses erwähnt bereits desselben. Der griechische Name desselben deutet auf seine Farbe hin (ἄργυρος Silber, ἀργός weiss) H. Kopp.

Vorkommen. Gediegen; mit Gold als Goldsilber;
mit Quecksilber als Silberamalgam $Ag^6Hg, AgHg^2$ bis $AgHg^3$ in Krystallen des regulären Systems;
mit Tellur als Tellursilber AgTe und Tellurgoldsilber;
mit Antimon als Antimonsilber Ag^6Sb;
mit Schwefel verbunden im Silberglanz AgS;
als Schwefelsilber mit andern Schwefelmetallen verbunden im lichten Rothgültigerz = $3AgS, AsS^3$;
im dunkeln Rothgültigerz = $3AgS, SbS^3$;
im Silberkupferglanz Cu^2S, AgS;
im Polybasit = 9 (Cu^2S, AgS), (SbS^3, AsS^3);
im lichten und dunkeln Weissgültigerz oder Silberfahlerz = 4 (Cu^2S, FeS, ZnS, AgS), SbS^3;
im Sternbergit = $AgS, 3FeS, FeS^2$;
im Schilfglaserz = $3PbS, 2AgS, 2SbS^3$;
mit Selen und Kupfer im Eukairit = $Cu^2Se, AgSe$;
mit Jod im mexikanischen Jodsilber = AgJ;
mit Brom im mexikanischen Bromsilber = AgBr;
mit Chlor verbunden im Hornerz = AgCl (Hornsilber).

Das Schwefelsilber begleitet den Bleiglanz, dessen Silbergehalt am gewöhnlichsten zwischen 0,01—0,03 Proc. schwankt, oft 0,5, selten 1 Procent erreicht und nur in seltenen Fällen höher steigt. Die sächsischen Bleiglanze enthalten durchschnittlich 0,025—0,809 Proc. Silber. Auch die Kupfererze, Zinkerze, Schwefelkiese und antimonialischen Erze enthalten gewöhnlich kleine Silbermengen. Geschwefelte Mineralien sind immer reicher an Silber als oxydische; eisenhaltige Schwefelungen sind die ärmsten, der Gehalt an Silber nimmt zu in den Zink-, Blei- und Kupfererzen. (Bruno Kerl.)

Nach Malaguti, Durocher und Sarzeau findet sich das Silber als Chlorsilber im Meerwasser (1 Milligramm Silber in 100 Liter Meerwasser), im Seesalz, in Fucusarten, in chemischen Produkten aus Seesalz, im Steinsalz, in der Asche mancher Landpflanzen, ja sogar in der Asche des Blutes mancher Thiere; immer nur in Spuren.

Darstellung im Grossen. Bei dem anzuwendenden hüttenmännischen Verfahren erscheint die Gewinnung des Silbers entweder als untergeordneter Zweck und die der anderen Metalle (Kupfer und Blei) als die Hauptsache, oder man benutzt die Erze nur auf Silbergewinnung und sucht die anderen weniger werthvollen Metalle (Arsen, Antimon, Wismuth und Zink) zu entfernen.

Nach Karsten lassen sich silber- und kupferhaltige Erze mit 0,031 Proc. Silbergehalt (oder mit 1 Loth Silber in 100 Pfunden Erz) durch die Bleiarbeit noch mit Vortheil auf Silber verarbeiten; bei einem gleichzeitig nutzbaren Kupfer- oder Bleigehalt der Erze kann der Silbergehalt auf $1/3$ bis auf $1/5$ Loth Silber im Centner Erz sinken und es lässt sich noch vortheilhaft Silber daraus gewinnen.

Man unterscheidet Silbergewinnung auf trockenem und solche auf nassem Wege.

I. Gewinnung auf trockenem Wege.

Das Silber wird zuerst mit Blei vereinigt und dieses dann nebst anderen Beimengungen entfernt. (Bleiarbeit).

1) Reiche Silbererze werden in Tiegeln mit Blei zusammengeschmolzen. Es bildet sich eine untere, vorzüglich aus Blei und Silber bestehende Schicht und eine obere aus Schwefelblei und andern Schwefelmetallen bestehende. (Einschmelzen.)

2) Man rührt die in einem Schachtofen geschmolzenen Silbererze bei ihrem Ausfliessen aus demselben mit geschmolzenem Blei um. Das Silber tritt an das Blei und ein Theil des letztern gesellt

sich als Schwefelblei den übrigen Schwefelmetallen des Silbererzes bei. (Eintränkungsarbeit.)

$$AgS + xPb = PbS + (Ag + x-1\ Pb).$$

3) Man schmelzt die Silbererze mit gerösteten Bleierzen und mit Bleioxyd. (Röstungsarbeit.)

Schwefelsilber AgS, für sich geröstet, kann unter Entwickelung von schwefliger Säure in metallisches Silber verwandelt werden. Ist aber Schwefeleisen oder Schwefelkupfer zugegen, so entsteht stets ein Theil schwefelsaures Silberoxyd, welches sich erst bei höherer Temperatur zerlegt, als die schwefelsauren Salze des Eisenoxyduls und Kupferoxyds. Die Zersetzung geschieht nun nach der Gleichung: $AgO,SO^3 + 3Pb = AgPb + 2PbO + SO^2$.

Dass sich bei'm Schmelzen des gerösteten Bleiglanzes auch metallisches Blei abscheide, wurde oben bei der Bleigewinnung schon angegeben.

Auch bei Einwirkung von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd auf Schwefelsilber bildet sich silberhaltiges Blei.

$$AgS + 2PbO = AgPb^2 + SO^2$$
$$AgS + PbO,SO^3 = AgPb + 2SO^2$$

4) Bei'm Zusammenschmelzen von silberhaltigem Kupfer mit Blei erzeugt sich ein Gemenge von leichtschmelzbarem silberhaltigen Blei und einer strengflüssigen Legirung von Kupfer und Blei, etwa $PbCu^3$, mit geringem Silbergehalte. Ersteres lässt sich von letzterer durch Ausschmelzen (durch Saigerung) trennen. Vergleiche oben bei der Kupfergewinnung.

5) Man schmelzt die Silbererze mit ungeröstetem Bleiglanz und mit Eisen und erhält silberhaltiges Blei, bleihaltiges Schwefeleisen und Schlacken.

$$PbS + AgS + 2Fe = AgPb + 2FeS.$$

6) Sehr arme Silbererze werden mit Schwefelkies FeS^2 geschmolzen, das so erhaltene silberhaltige Schwefeleisen, der sogenannte Rohlech oder Rohstein wird geröstet und mit Bleierzen verschmolzen; das reducirte Blei nimmt das Silber in sich auf (Roharbeit).

Die Abscheidung des Silbers aus dem so gewonnenen silberhaltigen Blei geschieht durch das Abtreiben des Bleis in Form von Bleioxyd auf dem Treibheerde, der aus Kalk oder ausgelaugter Holzasche geschlagen ist, unter einem Gewölbe (der Haube), vermittelst Flammenfeuers. Das Blei nebst anderen unedlen

Metallen oxydirt sich durch den Sauerstoff der mittelst Blasebälgen beständig über seine Oberfläche getriebenen Luft und bildet ein anfangs unreineres Oxyd, den Abstrich, dann reineres Bleioxyd, die Bleiglätte, welche theils in den Heerd dringt, theils abfliesst. Zuletzt bleibt bleifreies Silber, Blicksilber, auf dem Heerde zurück, welches von einem Rückhalt an unedlen Metallen durch nochmaliges Schmelzen an der Luft (das Feinbrennen) befreit wird und nun Feinsilber oder Capellensilber heisst.

Um sehr geringe Mengen von Silber aus silberhaltigem Blei abzuscheiden, benutzt man Pattinson's Concentrationsverfahren. Eine Reihe von 9 gusseisernen Kesseln dient hierzu. In den mittelsten kommt das silberarme Blei und wird geschmolzen; durch aufgespritztes Wasser wird die Oberfläche desselben abgekühlt, wodurch eine Krystallisation von reinem Blei bewirkt wird, welches man ausschöpft und in den nächsten Kessel zur Linken bringt. Das zurückbleibende Blei wird somit silberreicher. Es gelangt nun in den nächsten Kessel zur Rechten, während in den mittelsten Kessel frisches silberarmes Blei gethan und ebenso in noch silberärmeres und in silberreicheres zerlegt wird. Nach und nach füllen sich alle 4 Kessel zur Linken und alle 4 zur Rechten mit Blei, der zur äussersten Linken mit reinem Blei, der zur äussersten Rechten mit ungemein silberreichem Blei, welches letztere dann abgetrieben wird. So liefert Blei, welches nur 10 Unzen Silber in der Tonne (zu 20 Centnern) enthält, ein Blei mit nur $^1/_4$ Unze Silber pro Tonne links, hingegen rechts ein solches mit 250 Unzen Silber pro Tonne.

Parkes' Entsilberung des Werkbleis besteht darin, dass man dem schmelzenden silberhaltigen Blei wenigstens 1 Proc. Zink zusetzt; beim theilweisen Erkalten begibt sich silberhaltiges Zink an die Oberfläche, welches abgehoben und durch Oxydation, durch Glühung oder durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure von Silber getrennt wird.

II. Gewinnung des Silbers auf nassem Wege.

Sie gründet sich auf die Bildung von Chlorsilber, Löslichkeit desselben in Chlornatriumflüssigkeit und Fällung des Silbers aus dieser Lösung durch Metalle, namentlich durch Kupfer oder Eisen. Bei der Amalgamation benutzt man Quecksilber, um das ausgeschiedene Silber zu sammeln. Erze, welche bloss gediegen Silber enthalten, werden feingepocht und mit Quecksilber bewegt. Erze, die Schwefelsilber enthalten, werden mit chlorhaltigen Körpern behandelt, um das Silber in Chlorsilber überzuführen.

Amerikanische Haufenamalgamation. Man lässt auf das feingepulverte, feuchte Erz bei gewöhnlicher Temperatur nach einander Kochsalz, Kupfervitriol und Quecksilber längere Zeit einwirken. Als Kupfervitriol dient gerösteter Kupferkies (Magistral). Nachdem die auf Haufen liegende Masse gut durchgearbeitet worden ist, wird das gebildete Silberamalgam durch Schlämmen mit Wasser in Bütten von dem Erz befreit.

Das Kochsalz liefert mit Kupfervitriol schwefelsaures Natron und Kupferchlorid; letzteres verwandelt einen Theil des Schwefelsilbers in Chlorsilber unter Bildung von Kupferchlorür und Abscheidung von Schwefel.

Im überschüssigen Kochsalz lösen sich Cu^2Cl und AgCl. Das übrige Schwefelsilber zerlegt sich mit dem Cu^2Cl in AgCl und Cu^2S. Das gelöste Chlorsilber wird vom Quecksilber zu Silber reducirt, welches vom überschüssigen Quecksilber aufgenommen wird; das Chlor bildet mit Quecksilber Hg^2Cl, das verloren geht.

Europäische Fässeramalgamation.

Freiberger Verfahren. Das feingepulverte Erz wird innig mit Kochsalz gemengt und geröstet (dabei entsteht aus dem Schwefelsilber Chlorsilber und metallisches Silber, aus dem NaCl entsteht schwefelsaures Natron). Die geröstete Masse wird mit Wasser, Stückchen metallischen Eisens und mit Quecksilber in Fässer gegeben und 24 Stunden lang durch Bewegung der Fässer um ihre Achse durchgeschüttelt. Das Eisen entzieht dem AgCl das Chlor, und das Quecksilber nimmt das reducirte Silber in sich auf; es wird aus den Fässern abgelassen und durch Auspressen das überschüssige Quecksilber von dem krystallinischen Silberamalgam getrennt. Durch Destillation in einem Glockenapparate entfernt man das Quecksilber. Das hinterbleibende poröse Silber wird durch Glühen an der Luft, oder durch Abtreiben mit Blei, oder durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure von fremden unedlen Metallen befreit.

Augustins Kochsalzlaugerei. Das durch Röstung der Erze mit Kochsalz erzeugte und in concentrirter Kochsalzlösung aufgelöste Chlorsilber wird durch metallisches Kupfer zerlegt. Es scheidet sich Silber aus und Chlorkupfer geht in Lösung, dessen Cu durch Fe gefällt wird.

Ziervogel's Wasserlaugerei. Das durch Röstung der Erze gebildete schwefelsaure Silberoxyd wird durch heisses Wasser ausgezogen und durch Kupfer daraus das Silber abgeschieden.

Das gebildete schwefels. Kupferoxyd wird durch Eisen gefällt und das wiedergewonnene Kupfer zur Silberfällung auf's neue verwendet.

Die Entsilberungsprocesse mittelst Bleies, schon seit den ältesten Zeiten angewandt, sind im Allgemeinen unvollkommen, complicirt und mit grossem Verlust an Silber, Kupfer und Blei verbunden. An ihre Stelle trat in neuerer Zeit zum Theil der Amalgamationsprocess, welcher gegenwärtig den noch wohlfeileren und einfacheren Processen von Augustin und Ziervogel zu weichen beginnt (Bruno Kerl).

Darstellung im Kleinen. Hierzu sind mannigfache Vorschriften gegeben

I. Die Cupellation, d. h. das Abtreiben des Silbers mit Blei in eigens eingerichteten Muffelöfen. Zum Zweck des Probirens wird sie noch auf Bergämtern und Silberhütten befolgt.

II. Fällung aus der salpeters. Lösung:
1. durch Kupfer; die Fällung erfolgt rasch und vollständig;
2. durch Eisenvitriol. Dem gefällten Silber hängt leicht etwas basisch schwefels. Eisenoxyd an. Dies ist zu verhüten durch Zusatz von etwas essigs. Natron.

III. Fällung aus schwefels. Lösung durch Kupfer. Das Silber wird mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure (conc. Schwefelsäure mit $^1/_4$ Wasser verdünnt) gekocht, die von etwa vorhandenem ungelösten Gold abgegossene Lösung mit Wasser verdünnt und mit Kupferblech in Berührung gelassen. Das so gefällte Silber hält nur Spuren von Kupfer zurück. Die Langsamkeit, mit welcher sich das Silber in der Schwefelsäure löst, macht diese Methode weniger empfehlenswerth.

IV. Reduction des Chlorsilbers:
1. durch Galvanismus in Zellen oder Tiegeln;
2. durch Digestion mit Zink oder Eisen;
3. durch Glühen mit Kohle oder Colophonium, oder

mit Kohle und Salpeter, oder mit oxals. Ammoniak, oder mit Kalk, oder mit kohlens. fixen Alkalien.

4. Durch Kochen mit Kalilauge und Krümelzucker (Levol). Vergl. C. A. Müller's Mitth. im Archiv d. Pharm. 1864. April- und Maiheft.

Eine Kritik aller dieser Methoden gab Fr. Brunner (in der schweizerischen Zeitschrift für Pharmacie 1. Jahrg. Nr. 2, 3 u. 4. 1856).

Hat man frischgefälltes gut ausgewaschenes lockeres Chlorsilber, so eignet sich Levol's Methode sehr gut zur Reduction des Silbers; ist aber das Chlorsilber getrocknet, geglüht oder geschmolzen, so ist ein Schmelzen desselben mit kohlens. Alkali erforderlich.

Man löst das kupferhaltige Silber in Salpetersäure, schlägt durch Kochsalzlösung das Silber als Chlorsilber nieder und wäscht es sorgfältig mit heissem Wasser aus. Von dem trockenen Chlorsilber mengt man einen Theil mit 1 bis 2 Th. trocknen kohlens. Kali und glüht das Gemenge in einem irdenen Tiegel. (Besser noch ist ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten kohlens. Kali und kohlens. Natron, wie man es durch Verkohlung von Tartarus natronatus, Auslaugen und Abdampfen der Lauge erhält; dasselbe schmilzt leicht. Statt dessen kann man auch 1 Th. AgCl mit 1 Th. kohlens. Kali und $^2/_3$ Th. trockenen kohlens. Natron mengen). Der Tiegel wird mit Kleister und Stärke ausgestrichen, nach dem Abtrocknen auf den Boden desselben etwas von dem kohlens. Alkali gegeben, darauf die Mischung aus Chlorsilber und kohlens. Alkali, der Tiegel bedeckt und eine halbe Stunde lang dunkelroth geglüht.

Es entwickelt sich unter Aufschäumen kohlens. Gas und Sauerstoffgas.

$$AgCl + KO,CO^2 = Ag + KCl + CO^2 + O.$$

(Da das Chlorsilber anfangs schmilzt und sich leicht in die Poren des Tiegels zieht, so ist das Auskleiden des Tiegels mit einem Kohlenüberzug und die Unterlage von kohlens. Kali anempfohlen, um die Poren des Tiegels durch Verglasung zu verstopfen.) Zuletzt glüht man heftiger, um die Vereinigung des reducirten Silbers zu einem einzigen Klumpen zu befördern.

Das so gewonnene Silber muss gut abgewaschen werden, da es noch lange alkalisch reagirt. Bei'm Auflösen in Salpetersäure hinterlässt es gewöhnlich eine Spur Chlorsilber.

Eigenschaften. Das reine Silber zeichnet sich durch sein reines Weiss und seinen sehr starken Metallglanz aus; es ist das weisseste Metall.

In fein zertheilter Gestalt erscheint es als ein mattes dunkelgraues Pulver. In sehr dünnen Schichten (als Silberspiegel auf Glas, oder in Flüssigkeiten frisch abgeschieden) lässt das Silber das Licht mit violetter Farbe durch.

Es krystallisirt in Formen des regulären Systems (in Würfeln, Oktaëdern, Leucitoëdern), häufig baumförmig (dendritisch).

Es ist härter als Gold, weicher als Kupfer, sehr streck- und dehnbar. Ein Gran Silber liefert einen Silberfaden von 400 Fuss Länge. Es ist elastisch, von hellem Klang. Es zeigt hakigen Bruch und ist schweissbar.

Specifisches Gewicht des geschmolzenen Silbers = 10,474, des geschmiedeten = 10,510 (Brisson). Es schmilzt bei 1000° C. (Pouillet). Silberstücke schwimmen auf geschmolzenem Silber. Im Flusse zeigt das Silber einen stärkeren Glanz. Das geschmolzene Silber verschluckt Sauerstoffgas, wie Wasser Luft absorbirt; bei'm Erstarren des Metalls entweicht das Gas wieder und bewirkt das Spritzen oder Spratzen des Silbers.

In heftigster Gluht siedet das Silber und verdampft in weissen Nebeln. Nach Deville oxydirt sich dabei ein Theil desselben zu gelbbraunem Silberoxyd. An der Luft bleibt reines Silber in jeder Temperatur unverändert, allein in Luft, welche Schwefelwasserstoffgas enthält, schwärzt es sich, in Folge einer Bildung von Schwefelsilber.

Reines Silber heisst sechzehnlöthig, d. h. 1 Mark (½ Pfund oder 16 Loth) hält 16 Loth Silber; hält es in 1 Mark auf 1 Loth Kupfer 15 Loth Silber, so ist es 15löthig. Bei 2 Loth Kupfer auf 14 Loth Silber ist es 14löthig u. s. w. Zu Löffeln und anderen Gegenständen des gemeinen Lebens, welche von Silber gefertigt werden, dient 13- bis 12löthiges Silber. Nach Levol hat nur die Legirung Ag^3Cu^4 (mit 71,89 Proc. Silber und 28,11 Proc. Kupfer) völlig gleichartige Mischung; alle übrigen Legirungen zwischen beiden Metallen sind von ungleichartiger Mischung.

Silberamalgam. Bei der Reduction der salpeters. Silberlösung durch Quecksilber vereinigt sich das niederfallende Silber mit einem Theile des Quecksilbers zu einem krystallinischen Amalgam, dem Silberbaum, Arbor dianae.

Prüfung. Das Silber kann Kupfer, Blei, Wismuth und Gold enthalten. Reines Silber muss sich in Salpetersäure vollständig lösen; vorhandenes Gold bleibt ungelöst. Die Lösung muss farblos sein und durch Salzsäure vollständig gefällt werden, so dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit bei'm Verdunsten nichts Festes hinterlässt. Ist dieses der Fall, so sind andere Metalle beigemischt, welche man durch Schwefelsäure, gelbes Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erkennen kann.

Anwendung. Das Silber dient zur Bereitung pharmaceutisch-chemischer Präparate, namentlich zur Darstellung des sogenannten Höllensteins (salpetersauren Silberoxyds); es wird im feinblätterigen Zustande als Blattsilber, Argentum foliatum, zum Versilbern der Pillen benutzt. (Sogenanntes unächtes Blattsilber besteht aus Zinn; es löst sich nicht in Salpetersäure.) Das Silber kann zu Blättchen ausgetrieben werden, von denen 100000 zusammen nur einen Zoll dick sind. Kessel, Tiegel und Spatel von chemisch-reinem Silber sind bei vielen chemischen Arbeiten sehr wichtig, z. B. zur Bereitung ätzender Alkalien.

Mit dem Sauerstoff bildet das Silber:

Silberoxydul $= Ag^2O$,
Silberoxyd $= AgO$ und
Silberhyperoxyd $= AgO^2$.

Mit dem Chlor bildet es die dem Silberoxyd entsprechende Verbinduug AgCl.

Unter den Legirungen des Silbers mit Metallen zeichnen sich besonders die mit Kupfer durch Härte und Dauerhaftigkeit aus und werden zu Geräthen aller Art benutzt.

Gold.

Aurum. Or. Gold.

Symb. Au. Aequivalent $Au = 196$ (wenn Goldoxyd $= AuO^3$).

Geschichtliches. Aller Grund ist vorhanden zu glauben, dass die Kenntniss des Goldes in entferntere Zeiten hinaufreicht, als die Geschichte (H. Kopp). Vergleiche: Genesis 2. Kap. Das lateinische Wort Aurum erinnert an das hebräische Wort Or, Licht, weil die Farbe und der Glanz des Goldes mit dem der Sonne verglichen wird (Quenstedt).

Vorkommen. Die grösste Menge des Goldes findet man in der Natur metallisch (als gediegenes Gold), aber nie rein, sondern immer in Verbindung mit anderen Metallen und zwar

mit Silber, welches 1 bis 40 Proc. des gediegenen Goldes beträgt; $AgAu$ — Ag^2Au^3 — $AgAu^2$ — Ag^2Au^5 — $AgAu^3$ — $AgAu^4$ — $AgAu^5$ — $AgAu^6$ — $AgAu^7$ — $AgAu^8$ — $AgAu^9$ — $AgAu^{12}$ und andere Verhältnisse;
mit Quecksilber und Silber im Goldamalgam = $Ag^2Hg^5 + 4(Au^2Hg^5)$;
mit Palladium im Palladiumgold, Ouro poudre;
mit Rhodium im Rhodiumgold;
mit Tellur im Schrifterz = $AgTe + 2(AuTe^3)$, im Weisstellur, im Blättererz.

Als zufälliger Bestandtheil findet sich Gold in manchen Schwefelkiesen, Arsenkiesen und Kupferkiesen; es ist darin als gediegenes Gold enthalten. Das gediegene Gold findet sich

1. als Berggold in seiner ursprünglichen Lagerstätte, meist auf Gängen in Begleitung von Quarz, Schwefelkies, Kupfer- und Bleierzen, Arsenkies, Zinkblende, Grauspiessglanzerz u. s. w.

2. Als Waschgold in Körnern und Blättchen im Sande der Flüsse und im Seifengebirge, dem von Flüssen aufgeschwemmten lockeren Lande; in der aus Thon und Quarzsand bestehenden Hauptmasse befinden sich Glimmerblättchen, Gerölle von Grünstein, Serpentin, Chloritschiefer, Syenit, Körner von Magneteisen, Titan- und Chromeisen, Granat, Spinell u. s. w.

Darstellung. Die Amalgamation ist das einfachste, wohlfeilste und zweckmässigste Mittel zur Ausziehung des Goldes.

A. Gewinnung aus Goldsand.

a) Durch blosses Verwaschen in Schüsseln durch Menschenhand oder mittelst Maschinen.
b) Durch Verwaschen und Amalgamiren in Schalen, Trögen oder Mörsern.
c) Durch Verschmelzen in Hohöfen auf goldhaltiges Roheisen und Abscheidung des Goldes mittelst Säuren.

B. Gewinnung aus oxydischen Erzen.

a) Goldhaltige Quarze werden durch Poch- oder Quetschwerke zerkleinert, verwaschen und amalgamirt.

b) Güldische Dürrerze (ärmste Silberze) werden mit Schwefelkies FeS^2 zusammengeschmolzen (güldische Roharbeit) und aus dem dabei entstehenden goldhaltigen Schwefeleisen (dem Steine) das Gold durch Blei ausgezogen.

C. Gewinnung aus kiesigen Erzen.

a) Gurch Verwitternlassen und Waschen der Schwefelkiese.

b) Durch Mahlen und Amalgamiren.

c) Durch Waschen, Rösten mit Kochsalz und Amalgamiren.

d) Durch Rösten und Behandeln der gerösteten Erze mit Chlorwasser nach Plattner's Methode.

e) Ausziehen des Goldes mittelst Königswasser (Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure) und Fällen desselben aus der Lösung durch Eisenvitriol.

f) durch Schmelzen mit Blei u. s. w.

D. Gewinnung des Goldes aus seiner Legirung mit Kupfer.

a) Durch Zusammenschmelzen mit Blei und Saigern.

b) Durch Abtreiben mit Blei.

c) Durch Säuren auf nassem Wege.

E. Gewinnung des Goldes aus seiner Legirung mit Silber.

a) Auf trocknem Wege.

1. Durch Guss und Fluss. Man schmelzt das Goldsilber mit Schwefelantimon. Dabei entsteht Schwefelsilber und eine darunter befindliche Schicht von Antimongold. Aus letzterem entfernt man durch Glühen an der Luft oder durch Schmelzen mit Salpeter das Antimon, welches dabei oxydirt wird, während Gold unverändert bleibt.

2. Durch Cämentation. Man schichtet das granulirte Goldsilber mit einem Gemenge von 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Ziegelmehl in porösen Tiegeln und setzt dieselben 24 bis 36 Stunden lang einer Dunkelrothglühhitze aus. Das Wasser des Brennmaterials

dringt als Dampf durch das poröse glühende Gemenge, wird durch das Kochsalz und die Kieselerde des Ziegelmehls zerlegt, wobei kieselsaures Natron und Salzsäure entstehen. Diese letztere liefert mit dem Silber Chlorsilber unter Wasserstoffentwickelung. Das Chlorsilber sammt dem unzersetzten Kochsalz dringt in das Ziegelmehl und das Gold bleibt fast frei von Silber zurück.

b) Auf nassem Wege.

1. Mittelst Königswasser. Hierbei darf der Silbergehalt nicht über 15 Proc. betragen. Das Silber bleibt als AgCl ungelöst; aus der von überschüssiger Säure befreiten Goldlösung wird das Gold durch Eisenvitriol, oder durch Schwefelwasserstoffgas, Arsenchlorür, Antimonchlorür, Oxalsäure oder Ameisensäure gefällt.

2. Mittelst Salpetersäure. Scheidung durch die Quart (Quartation). Eine gekörnte Legirung, die auf 1 Th. Gold wenigstens 3 Theile Silber enthält, wird durch Salpetersäure angegriffen und ihr Silber geht in Lösung, während Gold ungelöst bleibt. Legirungen von 15 bis 80 Proc. Silber können mit 3 Theilen reinem Blei (geglühtem essigs. Bleioxyd) zusammengeschmolzen werden; Salpetersäure löst dann alles Blei sammt dem Silber, das Gold hinterbleibt.

3. Mittelst conc. Schwefelsäre. Hier darf die Legirung nicht ganz ½ Gold enthalten. Das Silber löst sich, das Gold bleibt ungelöst zurück. Die Behandlung geschieht entweder in Platingefässen, oder in Gefässen von Gusseisen, oder in solchen von Porzellan.

Die Fällung einer Goldchloridlösung durch Eisenvitriol oder durch arsenige Säure erklären folgende Gleichungen:

I. $AuCl^3 + 6(FeO,SO^3) = Fe^2Cl^3 + 2(Fe^2O^3,3SO^3) + Au.$

II. $2AuCl^3 + 3(AsO^3) + 6HO = 6HCl + 3AsO^5 + 2Au.$

Das auf nassem Wege gefällte braune pulverige Gold wird gut gewaschen und mit Borax zusammengeschmolzen.

Eigenschaften des Goldes. Es krystallisirt in Formen des regulären Systems (in Oktaëdern, Würfeln, Granatoëdern). Von charakteristisch gelber Farbe (goldgelb) und starkem Glanz. Das pulverige, chemisch gefällte Gold erscheint matt, braun und nimmt erst bei'm Druck Metallglanz und gelbe Farbe an. Bei dünnen Blättchen (von $^1/_{2000}$ Linie Dicke und dünner) tritt farbige Durchscheinenheit ein, bald mit blauer, bald mit grüner Farbe (Newton, Ehrenberg). Auch das in einer wässerigen Flüssigkeit auf's Feinste vertheilte (chemisch gefällte) Gold lässt das Licht mit blauer Farbe hindurch.

Das pulverige Gold lässt sich gleich dem Platin zusammenschweissen. Das zusammenhängende Gold ist geschmeidig und von grösster Dehnbarkeit; es ist überhaupt das ductilste Metall. Einen Dukaten kann man zu einem Blatte von 20 Quadratfuss Fläche ausschlagen, feines Blattgold ist nur $^1/_{200000}$ Zoll dick und auf vergoldetem Silberdraht kann man es bis auf einen zwölfmilliontel Zoll Dicke bringen. Ja schneidet man eine vergoldete Silbermünze durch, so scheint sie auch auf der Schnittfläche vergoldet, indem selbst das schärfste Messer eine Goldhaut darüber zieht (Quenstedt). Es ist weicher als Silber und nicht sehr elastisch. Spec. Gew. des geschmolzen gewesenen Goldes = 19,28, des gestempelten = 19,33 (G. Rose).

Das Gold schmilzt unter beträchtlicher Ausdehnung bei 1200° C. (Pouillet) und zeigt geschmolzen blaugrünen Lichtschein.

Es ist in den höchsten Hitzgraden der Esse, des Brennspiegels und der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme kaum ein wenig flüchtig.

Die Legirungen des Goldes mit Kupfer und Silber sind als rothe und weisse Karatirung bekannt.*) Durch die Vermischung des Goldes mit Silber wird es unter geringer Ausdehnung härter, klingender und leichter schmelzbar und seine Farbe geht durch das Blassgrünlichgelbe bald in's Weisse über. Es verliert durch den Zusatz von Silber am wenigsten von seiner Geschmeidigkeit. Bei 1 Th. Silber auf 2 Th. Gold ist nach Muschenbrök das Gemisch am härtesten.

---

*) Bei den Goldlegirungen ist die Mark ($^1/_2$ Pfund) in 24 Karat und das Karat in 12 Gran getheilt: 24 karätiges Gold ist ganz reines Gold, 18karätiges solches, welches in einer Mark 18 Karat Gold auf 6 Karat Silber oder Kupfer oder Silber und Kupfer enthält.

Durch den Zusatz von Kupfer wird das Gold unter Ausdehnung röther, härter und leichter schmelzbar. Reines Kupfer vermindert die Geschmeidigkeit des Goldes nur wenig, aber blei- oder antimonhaltiges Kupfer macht es spröde. Bei 1 Th. Kupfer auf 7 Th. Gold ist die Härte der Legirung am grössten.

Prüfung. Reines Gold ist in Säuren unveränderlich. Vom Goldscheidewasser ($HCl + NO^5$) muss es ohne Rückstand aufgelöst werden (Silber bleibt als AgCl ungelöst); wenn die Auflösung, mit überschüssigm Ammoniak versetzt, eine blaue Farbe annimmt, so ist das Gold mit Kupfer verunreinigt.

Anwendung. Das Gold in reinem Zustande dient als Blattgold, Aurum foliatum, zum Vergolden der Pillen. Das Gold dient ferner zur Darstellung pharmaceutischer Präparate, wie Aurum natrio-chloratum u. s. w.)

Mit dem Sauerstoff geht das Gold zwei Verbindungen ein:

Goldoxydul = AuO und Goldoxyd = AuO^3.

Mit den Halogenen bildet es die correspondirenden Verbindungen:

Goldchlorür = AuCl und Goldchlorid = $AuCl^3$.

Die Production von Gold und Silber berechnet sich nach den neuesten statistischen Angaben auf jährlich 379,054,000 Thaler; auf das Gold kommen davon 285,489,000 Thaler und auf das Silber 93,565,000 Thaler. Amerika liefert für 137,298,750 Tha- Gold und für 67,901,250 Thaler Silber. Seit Entdeckung der neuen Welt bis zum Jahre 1809 (also innerhalb 318 Jahren) kamen nach Alex. von Humboldt 2,071,530,000 Thaler von dort nach Europa, während Australien allein in den 12 Jahren von 1851 bis 1862 für 702,953,925 Thaler Gold ausgeführt hat, d. h. so viel wie Amerika in 108 Jahren. (Globus, Zeitschr. f. Länder- und Völkerkunde, von Karl Andree 1864, S. 96.)

Platin.

Platina. Platine.

Syn.: Weissgold.

Symb. Pt. Aequivalent Pt = 98,7.

Geschichtliches. Zuerst in dem goldhaltigen Sande mehrer Flüsse Amerika's gefunden erhielt dieses Metall wegen seiner Silberfarbe den Namen Platina (Diminutivum des spanischen Namens

Plata, Silber). Antonio de Ulloa fand es 1736 in Brasilien und beschrieb es zuerst etwas näher; Watson (1750) und Scheffer (1752) erkannten dasselbe als eigenthümliches Metall.

Vorkommen. Nur gediegen, entweder rein oder in Verbindung mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Eisen, Kupfer, Blei, bisweilen auch mit Silber und gemengt mit Körnern von Osmiridium, Gold, Titaneisen, Chromeisenstein, Hyacinth, Spinell und Quarz (so wie mit Resten von Goldamalgam, welche nach dem Ausziehen des Goldes durch Quecksilber hinterblieben), im rohen Platinerz oder Platinsand, in Brasilien, Neugranada, Californien, Mexico, St. Domingo, im Ural, auf Borneo. Nach Pettenkofer ist das im Handel vorkommende Silber platinhaltig. Das rohe Platinerz von Columbia enthält 76 bis 86 Proc. Platin, ebenso das russische; das californische 76 bis 80 Proc. Platin (Deville und Debray; Claus).

Darstellung. Man digerirt das rohe Platin, nachdem die etwa beigemengten Goldflittern durch schwaches Königswasser ausgezogen worden sind, in Porzellanschalen unter einem gutziehenden Rauchfange mit 10 bis 15 Th. eines Gemisches aus 3 Th. Salzsäure von 1,20 spec. Gew. und 1 Th. Salpetersäure von 1,375 spec. Gew. Die von den rückständigen Körnern des Osmiridiums abgegossene und geklärte Lösung wird mit Salmiak vermischt, der entstandene Niederschlag von Platinsalmiak $H^4NCl, PtCl^2$, in welchem stets etwas Iridiumsalmiak $H^4NCl, IrCl^2$ enthalten ist, ausgewaschen, getrocknet und bei mässiger Hitze geglüht, wonach das Platin als eine aschgraue schwammige Metallmasse (Platinschwamm) zurückbleibt.

Das Filtrat enthält noch etwas Platin, ferner Palladium (das man auch vorher nach Neutralisation der Lösung mit NaO, CO^2 durch Cyanquecksilber als Cyanpalladium PdCy ausfällen kann), ausserdem Iridium u. a. Metalle. Man fällt durch Eisen oder Zink die Metalle, löst sie in Königswasser, setzt etwas Salzsäure zu und fällt wieder mit Salmiak.

Die ersten Waschwässer des Platinsalmiaks lassen nach dem Eindampfen auf $^1/_{12}$ ihres Volumens Iridium-Platinsalmiak fallen, aus dem man beide Metalle gewinnen kann.

Den Platinschwamm zerreibt man trocken im Messingmörser mit Messingpistill, siebt durch ein feines Sieb, füllt das trockene Metallpulver in einen gusseisernen Cylinder, presst

mittelst Stahlstempel unter einer kräftigen Schraubenpresse stark zusammen, drückt den Cylinder aus der Form, glüht ihn 1½ Tage lang im Porzellanofen und erhält so völlig schmiedbares Platin (Sobolewsky).

Deville und Debray ist es gelungen, auf Kapellen von Aetzkalk unter Benutzung des Knallgasgebläses unmittelbar Mengen von 15—20 Kilogrammen Platin zum Schmelzen zu bringen. Indem sie das gleichzeitig in 3 bis 4 Oefen geschmolzene Platin in eine Form laufen liessen, erhielten sie Platinblöcke von 60 bis 80 Kilogrammen Gewicht. Sie schmolzen aus passend gewählten rohen Platinerzen Legirungen von Platin, Iridium und Rhodium, die mit den Eigenschaften des Platins eine grössere Steifigkeit und grösseren Widerstand gegen chemische Reagentien verbinden.

Eigenschaften. Das gewöhnliche geschweisste Platin hat grauweisse Farbe, die zwischen der des Zinns und des Silbers liegt.

Das geschmolzen gewesene und hierdurch affinirte Platin ist weisser als das geschweisste und besitzt nicht jene Porosität, die bisher der Anwendung des Platins zum Ueberziehen anderer Metalle hinderlich war; es ist eben so weich und geschmeidig wie Kupfer. Das Platin lässt sich zu feinen Drähten und Blättchen schlagen und in Weissglühhitze schweissen.

Im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, aber (wie angegeben) schmelzbar in der Gluht des Knallgasgebläses.

Unter den Platinmetallen ist das Platin noch das schmelzbarste, nur das Palladium ausgenommen.

Spec. Gew. des geschmolzen gewesenen Platins = 21,15 (Deville und Debray), des geschweissten, dann gehämmerten Platins = 21,5 (Wollaston).

Das geschmolzene Platin verflüchtigt sich bei weiterer Temperaturerhöhung in merklichem Grade. Im Momente des Festwerdens zeigt das Platin (wie das Silber) die Erscheinung des Spratzens.

Oxyde des Platins: Dunkelviolettes Oxydul = PtO, schwarzes Oxyd = PtO^2.

Chlorverbindungen: Braunes Chlorür $PtCl$, unlöslich, rothbraunes Chlorid $PtCl^2$, löslich in Wasser.

Schwefelverbindungen PtS und PtS^2.

Anwendung. Das Platin dient zur Verfertigung chemischer Gefässe z. B. von Abdampfkesseln für Schwefelsäure, Tiegeln,

Schalen, Spateln, Löffeln, Blechen, Drähten etc. Es widersteht der Oxydation bei'm Glühen, ist sehr fest und höchst strengflüssig; wird weder vom S noch vom Hg angegriffen, ebenso wenig von unvermischten Säuren, so dass reine Salpetersäure und conc. SO^3 darin gekocht werden können, ohne dass das Platingefäss leidet. Das Platinchlorid ist ein wichtiges Reagenz auf Kali, H^3N und Alkaloide.

Zur Schonung der Platingefässe ist folgendes zu beachten: Man darf keine Flüssigkeiten mit denselben in Berührung bringen, die freies Cl, Br, J und F enthalten, oder solche beim Erwärmen entwickeln, z. B. kein Königswasser; kein Metall darin bis nahe zu dessen Schmelzpunkt erhitzen, weil sich sonst leicht schmelzbare Platinlegirungen bilden und die Platingefässe in Folge dessen durchlöchert werden.

Besonders leicht geschieht dies bei Sn, Pb, Cd, Zn, Bi, Sb, Te, As (auch bei dem nichtmetallischen Phosphor), bei stärkerer Hitze selbst bei Kupfer und Silber. Ebenso nachtheilig wirken die Oxyde dieser Metalle (auch Kobalt- und Nickeloxyd), die arsensauren, antimonsauren, phosphorsauren Salze und freie PO^5, wenn Körper vorhanden sind, die den Sauerstoff aufnehmen und die Metalle oder den Phosphor reduciren können, z. B. Filterkohle, Kohlensplitterchen und Kohlenoxyd der Feuerung. Auch das Schmelzen ätzender Alkalien, alkal. Erden, alkal. Schwefelmetalle, schwefels. Alkalien und Kohle oder alkal. Nitrate darf nicht in Platin geschehen. Silicium macht das Platin rissig und brüchig.

Platinschwarz (Platinmohr) ist feinzertheiltes Platin, wie es z. B. aus einer verdünnten sauren Platinchloridlösung durch Zink gefällt wird. Zur Reinigung wird es nacheinander mit NO^5, Kalilauge und Wasser gewaschen. Es absorbirt reichlich Sauerstoffgas. In Berührung mit Knallgas ($H + O$) wird es augenblicklich glühend und entflammt dieses Gasgemisch. Es bewirkt die Oxydation des Alcohols zu Essigsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoffgas, sowie die von SO^3 aus SO^2 und Sauerstoffgas.

Auch der Platinschwamm, ja schon blanke Bleche und Drähte von Platin üben solche katalytische Wirkungen aus.

Platinirte Kohle, dargestellt durch Eintauchen von Kohle in $PtCl^2$lösung und Ausglühen, empfiehlt Stenhouse zu Respiratoren

und für ärztliche Zwecke da, wo bisher gewöhnliche Kohle innerlich und äusserlich benutzt wurde; sie soll die Miasmen der atmosphärischen Luft zurückhalten und zerstören (vergl. bei Kohle).

Iridium.

Symb. Ir. Aequivalent Ir = 99.

Entdecker. Tennant 1803.

Vorkommen. Sehr selten als platinhaltiges Iridium in Körnern von 22,8 spec. Gewicht; im rohen Platinerz (worin durchschnittlich gegen 80 Proc. Platin und 1 Proc. bis höchstens 6 Proc. Iridium vorkommen, so wie andere oben bei Platin schon genannte Metalle); als Osmium-Iridium in einzelnen Körnern dem rohen Platinerz (zu $^1/_2$ Proc. bis 37 Proc.) beigemengt. Als Irit = $FeO,3Cr^2O^3 + OsO,3Ir^2O^3$.

Darstellung nach Deville und Debray. Man mengt 1 Theil blätteriges Osmium-Iridium mit 4 bis 5 Th. Zink, erhitzt im Kohlentiegel 1 Stunde lang bei Dunkelrothgluht, darauf 2 Stunden lang oder so lange bei Hellrothgluht, bis alles Zink verjagt ist. Dann findet man im Tiegel das angewandte Osmium-Iridium als eine poröse leichtzerreibliche Masse, die man nun zum feinsten Pulver zerreibt und durch Absieben von den etwa noch vorhandenen unveränderten Körnern trennt.

Man mengt dieses chemisch pulverisirte Osmiridium mit der genau gewogenen $5^1/_2$ fachen Mengen Baryumbioxyd, glüht 2 Stunden lang bei Silberschmelzhitze im irdenen Tiegel, dessen Deckel mit Pfeifenerde gut lutirt worden. Die erhaltene homogene schwarze Masse wird in eine Tubulatretorte gegeben, mit etwas Wasser, dann mit 8 Gew. Th. Salzsäure und 1 Gew. Th. Salpetersäure übergossen und nach angelegter Vorlage bei guter Abkühlung destillirt, so lange noch (durch den Geruch bei momentan geöffnetem Tubulus erkennbare) Osmiumsäuredämpfe übergehen. Das Destillat dient zur Gewinnung des Osmiums (siehe bei diesem).

Die in der Retorte hinterbliebene Lösung befreit man durch die genau nöthige Menge von verdünnter Schwefelsäure vom Baryt, fügt überschüssige Salzsäure zu und dampft die dunkelgelbrothe Flüssigkeit bei 60° C. im Wasserbade ab, wobei man mitunter Salmiak in Stücken zusetzt, um die Flüssigkeit damit zu sättigen. Wenn aller Säuregeruch verschwunden ist, wäscht man den Salzrückstand mit concentrirter Salmiaklösung, um Rhodiumsalz zu entfernen. Es bleibt ein Gemenge von schwarzem Iridiumsalmiak = $H^4NCl, IrCl^2$ mit rosenrothem Rutheniumsalmiak = $2H^4NCl, Ru^2Cl^3$ ungelöst. Man glüht es erst für sich, dann unter Wasserstoffgas, behandelt das Metallgemenge mit Königswasser, um Reste von Osmium und Platin zu entfernen und schmilzt nun das Ruthenium-Iridium im Silbertiegel mit einem Gemenge von Aetzkali und Salpeter. Die Schmelze gibt an Wasser ruthensaures Kali ab; das unlöslich bleibende Iridium wird im Kohlentiegel weissgeglüht, endlich auf der Aetzkalkkapelle in der Knallgasflamme geschmolzen.

Eigenschaften. Das Iridium in Barren ist rein weiss, vom Glanze des Stahls, weicht dem Stosse, plattet sich ein wenig ab und bricht dann wie ein krystallinisches Metall. In der Weissgluht dehnt es sich besser unter dem Hammer. Spec. Gew. des geschmolzen gewesenen Iridium = 21,15. In allen Säuren, selbst im Königswasser, unlöslich Mit NaCl gemengt, im Chlorgase geglüht, gibt es im Wasser lösliches Iridiumchlorid-Chlornatrium. Feinzertheiltes Iridium (Iridiummohr) wirkt dem Platinmohr ähnlich.

Iridiumoxyde: Schwarzes Oxydul = IrO, blauschwarzes Sesquioxyd = Ir^2O^3, Iridiumbioxyd = IrO^2 (als Hydrat = $IrO^2 + 2HO$ indigblau) und Iridtrioxyd = IrO^3.

Chlorverbindungen: Chlorür IrCl, Sesquichlorid Ir^2Cl^3 und Iridiumchlorid = $IrCl^2$ (fast schwarz, im Wasser zu dunkelrother Flüssigkeit löslich).

Schwefelverbindungen: IrS, Ir^2S^3 IrS^2.

Iridiumlegirungen. Reines Platin ist eben so weich wie Silber, eben so dehnbar wie Gold; Spuren von beigemengtem Iridium reichen hin, dem Platin jene für Platingefässe erwünschte Starrheit zu geben. Platinlegirungen mit 15 bis 20 Proc. Iridium und ein wenig Rhodium lassen sich noch zu Gefässen verarbeiten, die der Hitze und dem Königswasser weit besser widerstehen als reines Platin (Deville und Debray).

Mit dem Golde legirt sich das Ir nicht. Schmilzt man das californische Gold (welches 1 Promille Ir enthält) mit Silber zusammen, so setzt das nur mechanisch beigemengte Iridium sich in der Ruhe zu Boden (H. Dubois).

Officinell ist bis jetzt keine der Iridiumverbindungen.

Osmium.

Symb. Os. Aequivalent Os = 99,6.

Entdecker. Tennant 1803.

Vorkommen. Hauptsächlich als Osmiridium: das körnige = Ir^3Os mit einem Gehalt an Rhodium, aber frei von Ruthenium, das blätterige = IrOs mit einem Gehalt an Rhodium und Ruthenium. (Der Gehalt an Osmium beträgt 17 bis 49 Procent, der an Iridium 43 bis 77 Procent, der an Rhodium ½ bis 12 Proc., der an Ruthenium 3 bis 8,5 Proc., der an Platin 0 bis 3 Proc., ausserdem gegen 1 Proc. Kupfer und ebensoviel Eisen.) Dem rohen Platinerz sind mechanisch beigemengt Spuren bis 37 Proc. Osmiridium, welche bei Behandlung desselben mit Königswasser neben Sand ungelöst hinterbleiben.

Darstellung. Das osmiumsäurehaltige Destillat von der Darstellung des Iridiums (siehe dieses) wird rectificirt, wobei die Dämpfe in einer verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit aufgefangen werden. Diese Flüssigkeit wird mit HS gesättigt, die Mischung einige Zeit gekocht, das gefällte Schwefelosmium gesammelt und bei niedriger Temperatur getrocknet (zur Vermeidung der Selbstentzündung des pyrophorischen Schwefelosmiums). Dasselbe wird in einen glatten Kohlentiegel gegeben, dieser mit seinem genau schliessenden Kohlendeckel bedeckt, dann in einen irdenen Tiegel gestellt, in den Zwischenraum beider Tiegel Sand geschüttet und ein irdener Deckel aufgedeckt. So hergerichtet erhält man sie 4 bis 5 Stunden bei Nickelschmelzhitze, wobei alles Schwefelosmium zersetzt wird und reines Osmium zurücklässt (Deville und Debray).

Eigenschaften. Das Osmium bildet kleine metallglänzende Stücke von bläulicher Farbe, heller als Zink und von 21,3 bis 21,4 spec. Gewicht. Setzt man es mit 8 Th. Zinn in einem Kohlentiegel einige Zeit der lebhaften Rothgluht aus, lässt langsam erkalten und behandelt das Zinn mit Salzsäure, so bleibt nach Auflösung des Zinns ein Osmiumpulver zurück, das unter dem Mikroskop Rhombendodecaëder mit Würfelflächen erkennen lässt. Schmilzt man das Osmium mit Zink zusammen und behandelt das

Metall mit Salzsäure, so bleibt das Osmium als amorphes ungemein verbrennliches Pulver zurück.

Das gewöhnliche Osmium ist ohne Geruch und entwickelt noch bei der Schmelzhitze des Zinks keinen solchen; aber bei höherer Temperatur verbrennt es zu Osmiumsäure, die einen unerträglich stechenden chlor- und jodähnlichen Geruch besitzt und heftig reitzend auf Augen und Lunge wirkt.

Das Osmium lässt sich selbst in der Knallgasflamme nicht zum Schmelzen bringen. Bei Ruthenium-Schmelzhitze verschwindet es und sein Dampf verdichtet sich an kälteren Stellen des Tiegels zu russartigem Osmium. Auch kurz vor dem Verdampfen zeigt es keine Spur von Schmelzung (Analogie mit Arsen).

Das Osmium wirkt gleich dem Platin katalytisch, d. h. es vermag durch blosse Berührung die chemische Vereinigung gewisser Stoffe zu veranlassen.

Sauerstoffverbindungen des Osmiums: Oxydul OsO (dessen Hydrat grünschwarz), Sesquioxyd Os^2O^3 (in Lösung braun), Bioxyd OsO^2 (schwarz), osmige Säure OsO^3 (in alkal. Lösung violett), Osmiumsäure OsO^4 (farblose Krystalle, leicht schmelzbar, sublimirbar, löslich in Wasser, organische Stoffe schwärzend) und Ueberosmiumsäure OsO^5.

Chlorverbindungen: Osmiumchlorür OsCl (grün), Osmiumchlorid $OsCl^2$ (dunkelroth). Die Verbindung KCl, $OsCl^2$ bildet dunkelbraune reguläre Octaëder, zu zinnoberrothem Pulver zerreiblich.

Schwefelosmium: OsS^2, OsS^3 und OsS^4; durch blosse Glühhitze in Osmium und Schwefel zerlegbar (gleich den Schwefelverbindungen der übrigen Platinmetalle und dem Schwefelgolde).

Officinell ist bis jetzt keine der Osmiumverbindungen.

Ruthenium.

Symb. Ru. Aequivalent Ru = 52,2.

Entdecker. Claus 1843.

Vorkommen. Im blätterigen Osmiridium zu 3 bis 8,5 Proc., im amerikanischen und sibirischen Platinerz zu 1 bis 1,5 Proc. In dem in Königswasser löslichen Theile des Platinerzes ist kein Ruthenium enthalten.

Darstellung. 1) Nach Claus. Blätteriges Osmiridium wird im Eisenmörser auf's Feinste zerrieben, das Pulver mit Salzsäure gekocht, um die eingemengten Eisentheile zu entfernen, das wieder getrocknete Metallpulver mit NaCl gemengt und mit feuchtem Chlorgas bei Dunkelrothgluht behandelt. Die hierdurch aufgeschlossene Masse wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug concentrirt, die braunrothe Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak vermischt und erwärmt. Der hierbei entstehende Niederschlag, ein Gemenge von Osmiumoxyd und Rutheniumsesquioxyd wird gesammelt, mit Salpetersäure gewaschen und in einer Retorte erhitzt, bis alle freie Säure und mit ihr alles Osmium als Osmiumsäure übergegangen ist. Der Rückstand wird nun mit Aetzkali im Silbertiegel geglüht, die Schmelze in kaltem destillirten Wasser gelöst, die Lösung in einem verschlossenen Gefässe klären gelassen und die abgehobene orangefarbene Lösung mit Salpetersäure neutralisirt. Das hierdurch abgeschiedene sammetschwarze Rutheniumsesquioxyd wird unter Wasserstoffgas geglüht, wobei es zu Ruthenium reducirt wird.

2) Nach Frémy röstet man das blätterige Osmiumiridium in einem Porzellanrohre mit vorgelegtem Kugelapparat. Die gebildeten Dämpfe von Osmiumsäure führen einen Theil des gebildeten Rutheniumoxyds RuO^2 mit sich hinweg; letzteres wird durch eingebrachte Porzellanstückchen zurückgehalten; der Rest des RuO^2 wird durch schmelzendes Kalihydrat aus dem Röstprodukt ausgezogen. Das erhaltene Rutheniumoxyd ist violett, sehr hart, krystallisirt in tetragonalen Prismen (wie SnO^2) und lässt sich durch H-gas bei Rothgluht leicht zu Ru reduciren.

3) Nach Deville und Debray wird ruthensaures Kali (dessen Gewinnung bei Iridium mitgetheilt wurde) mit Salpetersäure zersetzt und das abgeschiedene Ruthenoxyd zuerst im Kohlentiegel, dann auf der Kalkkapelle in der Knallgasflamme geglüht. Zur Reinigung wird es wiederholt mit kohlens. Kali und Salpeter geschmolzen, und wie angegeben, wieder reducirt, bis sein spec. Gew. = 11,4 geworden ist.

Eigenschaften. Das Ruthenium bildet weisslich-graue metallglänzende, dem Iridium ähnliche, harte und sehr spröde Stückchen, die des lebhaftesten Strahles der Flamme des Knallgaslöthrohrs bedürfen, um zu schmelzen. (Nächst dem Osmium ist das Ruthenium dasjenige Metall der Platingruppe, welches der Schmelzung am hartnäckigsten widersteht.) Während des Schmelzens verbrennt ein Theil des Metalls zu Ruthenoxyd RuO^2, das sich unter Verbreitung eines der Osmiumsäure ähnlichen Geruchs verflüchtigt und an kalten Stellen als brauner Beschlag anlegt. Das geschmolzene Ruthenium spratzt wie Pt und Rhodium und geht aus dem Oxydationsfeuer mit schwarzbrauner Oberfläche hervor. Spec. Gewicht = 11,4 (während das des Iridiums = 21,15).

Sauerstoffverbindungen: Ruthenoxydul RuO, bläulichschwarzes Sesquioxyd Ru^2O^3, Ruthenoxyd RuO^2, ruthenige Säure RuO^3 und Ruthensäure RuO^4 (gelb, bei 50° C. schmelzend, sehr flüchtig, löslich im Wasser; von Claus Rutheniumhypersäure genannt).

Chlorverbindungen: RuCl, Ru^2Cl^3 und $RuCl^2$. (Dieses Ruthenchlorid gibt die Verbindung KCl, $RuCl^2$.)

Legirungen. Das Ruthenium bildet mit Zink und Zinn krystallisirbare Verbindungen.

Keine der Ruthenverbindung ist officinell.

Rhodium.

Symb. Rh. Aequivalent Rh = 52,2.

Entdecker. Wollaston 1804.

Vorkommen. Im rohen Platinerz zu 0,3 bis 4 Procent; im Osmiridium zu 0,5 bis 12 Procent.

Darstellung nach H. St. Claire-Deville und Debray. Zur Rhodiumgewinnung dienen die Platinrückstände, welche in den Fabriken durch Eisen aus den Mutterlaugen gefällt werden, die vom Platinsalmiak ablaufen. Man schmilzt sie mit ihrem gleichen Gewicht Blei oder dem doppelten Gewicht Bleiglätte im hessischen Tiegel zusammen, rührt gut um und trennt nach dem Erkalten die Schlacken von der Bleimasse.

Diese wird mit verdünnter NO^5 behandelt, welche neben Pb auch Cu und Palladium auflöst. Das Ungelöste wird nach dem Waschen und Trocknen auf's Genaueste mit der sorgfältig abgewogenen 5fachen Menge Bary-

umbioxyd gemengt und 2 Stunden lang rothgeglüht. Die hierdurch aufgeschlossene Masse wird in der Retorte mit Königswasser gekocht, wobei das Osmium in Form von OsO^4 in's Destillat geht.

Aus der rückständigen Lösung fällt man durch eine genau ausreichende Menge verdünnter SO^3 den BaO, erhitzt zum Sieden, filtrirt, fügt eine kleine Menge Salpetersäure zu, dampft ein, gibt von Zeit zu Zeit Salmiak hinzu, so dass dieser zuletzt im grossen Ueberschuss verhanden ist und wäscht die bei 100° getrocknete Masse mit einer concentrirten Salmiaklösung, wodurch alles Rhodiumsalz ausgezogen wird.

Man unterbricht das Auswaschen, sobald die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr merklich rosenroth erscheint, fügt zu den vereinigten Waschflüssigkeiten einen grossen Ueberschuss von NO^5 und verdampft, um den vorhandenen Salmiak beim Eindampfen zu zerstören. Den Abdampfrückstand benetzt man im Porzellantiegel mit etwas Schwefelammonium, mengt ihn mit dem 3—4fachen Gewichte Schwefel, stellt den bedeckten Tiegel in einen irdenen Tiegel, füllt den Zwischenraum beider Tiegel mit Kohlenklein und erhitzt einige Zeit bei Rothgluht. Das so erhaltene Rhodiummetall reinigt man durch abwechselndes Kochen mit Königswasser und concentrirter Schwefelsäure; das Ungelöste schmilzt man mit der 3 bis 4fachen Zinkmenge im bedeckten Tiegel bei Rothgluht, löst aus der Legirung das Zn durch HCl und behandelt das hinterbleibende Rhodiumzink Zn^2Rh mit Königswasser. Die Lösung mischt man mit überschüssigem H^3N, kocht eine Zeitlang, concentrirt und lässt krystallisiren. Die erhaltenen gelben Krystalle von Chlorrhodiumammoniak $= 5H^3N + Rh^2Cl^3$ reinigt man durch Umkrystallisiren und erhitzt sie mit etwas Schwefel im Kohlentiegel auf hohe Temperatur. Das hinterbliebene zusammengebackene Rhodium schmilzt man auf der Aetzkalkkapelle vor der Knallgasflamme zusammen.

Eigenschaften. Das Rhodium hat nahezu die Farbe des Alumiums; es ist weniger weiss und weniger glänzend als Silber.

Nur im Zustande grösster Reinheit ist es hämmerbar und dehnbar. Schwieriger schmelzbar als Platin. Dabei bemerkt man keine Verflüchtigung; aber das Rhodium oxydirt sich (gleich dem Palladium) oberflächlich und erscheint nach dem Erkalten mit bläulicher Oberfläche. Es zeigt die Erscheinung des Spratzens.

Spec. Gew. = 12,1 (des geschmolzen gewesenen). Unlöslich in allen Säuren.

Durch Schmelzen mit KO, S^2O^6 macht man es löslich.

Mit Zink gibt es Zn^2Rh, mit Zinn die kryst. Legirung SnRh.

Sauerstoffverbindungen:

Rhodiumoxydul RhO (metallisch dunkelgrau);
Rhodiumoxyd Rh^2O^3 (grau metallglänzend; das Hydrat Rh^2O^3, 3HO ist schwarzbraun, das Hydrat Rh^2O^3, 5HO ist gelb);
Rhodiumhyperoxyd RhO^2 (grün) auch als Rh^2O^3, RhO^3 betrachtet;
Rhodiumsäure RhO^3 (gibt mit Kali ein blaues Salz).

Chlorverbindungen: Chlorür RhCl und Chlorid Rh^2Cl^3, dessen Verbindung 2NaCl, Rh^2Cl^3 violette Octaëder bildet, im Wasser zu dunkelrosenrother Flüssigkeit löslich. Rhodiumsalmiak $2H^4NCl$, $Rh^2Cl^3 + 2HO$ hinterlässt bei'm Glühen reines Rhodium.

Keine der Rhodiumverbindungen ist officinell.

Palladium.

Symb. Pd. Aequivalent Pd = 53,3.
Entdecker. Wollaston 1803.

Vorkommen. Körner von reinem Palladium finden sich im Platinerz von Brasilien. Zu Tilkerode am Harz kommt Palladium mit Gold und Selenblei vor. Das rohe Platinerz enthält 0,15 bis 2 Proc. Palladium, das brasilianische Waschgold 5 bis 6 Proc., das Oro pudre aus Südamerika gegen 10 Procent Palladium.

Darstellung: 1) Nach Wollaston. Aus der salzsauren Auflösung von Pt, Pd, Rh, Ir, Cu, Fe etc., die nur geringen Ueberschuss von Säure besitzen darf, wird das Palladium durch Cyanquecksilber als Cyanpalladium gefällt; der gelblichweisse Niederschlag hinterlässt bei'm Glühen Palladium.

2) Nach Deville und Debray. Aus der Königswasserlösung des Platinerzes fällt man durch Salmiak Platin- und Iridiumsalmiak; das Filtrat wird mit Salpetersäure versetzt zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Schwefelammonium benetzt, mit Schwefel gemengt und nach dem Trocknen das Gemenge in einem Tiegel, der von Kohlen umgeben in einen zweiten Tiegel gestellt worden, gut bedeckt lebhaft rothgeglüht. Der Glührückstand (Pd, Fe^3S^4, Cu^2S, Au, Rh) wird mit conc. NO^5 ausgezogen (welche Fe, Cu und Palladium löst), die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand rothgeglüht. Aus dem hinterbleibenden Gemenge von Fe^2O^3, CuO und Palladium zieht man die ersteren Oxyde mit mässig conc. Salzsäure aus; das Palladium bleibt ungelöst zurück.

3) Aus Palladiumgold nach Johnson. Man schmelzt den Goldstaub mit gleich viel Silber und etwas Salpeter, entfernt die Schlacken, schmilzt das Metall wieder mit gleichviel Silber, körnt die Legirung sehr fein und kocht sie mit Salpetersäure aus. Durch NaCl fällt man aus der Lösung das Silber, dann durch Zink das Kupfer und Palladium. Der schwarze Niederschlag wird in NO^5 gelöst, die Lösung mit H^3N übersättigt, der Niederschlag (PbO, Fe^2O^3) abfiltrirt und das Filtrat mit HCl sehr schwach angesäuert. Das meiste Pd fällt als gelbes Chlorpalladammonium PdH^3NCl nieder, welches bei'm Glühen reines Palladium hinterlässt. Der Rest des Palladiums wird durch Fe aus der salzsauren Lösung gefällt.

Eigenschaften. Das Palladium ähnelt in Farbe, Härte, Glanz und Geschmeidigkeit dem Platin. Bei'm Glühen des PdCy oder PdH^3NCl hinterbleibt es als graue schwammige Masse, die sich schweissen und zusammenschmelzen lässt; es ist unter den Platinmetallen das schmelzbarste.

Krystallisirt in mikroskopischen weissen, stark glänzenden sechsseitigen Tafeln.

Spec. Gew. des reinen geschmolzen gewesenen, nicht gehämmerten Palladiums = 11,4 bei 22°,5 C. (Deville und Debray).

Zart vertheiltes, im Wasser schwebendes Palladium lässt das Licht mit blutrother Farbe durch.

Das geschmolzene Palladium verschluckt aus der Luft Sauerstoffgas und spratzt im Momente des Erstarrens wie Silber. Palladium, dem Ag nahestehend, ist oxydirbarer als dieses; seine Oberfläche ist deshalb gewöhnlich durch eine sehr dünne Oxydschicht getrübt.

Palladium liefert vor dem Knallgasgebläse geschmolzen grüne Dämpfe, die sich zu einem braunen Staube (PdO + Pd) verdichten.

(Silber verhält sich ähnlich, es gibt dabei gelben Beschlag, der etwas dunkler ist, als der PbO-beschlag.)

Frisch reducirtes metallisch glänzendes Palladium, noch heiss in Leuchtgas gebracht, geräth in's Glühen.

Mit Zinn gibt es die kryst. Legirung Pd^3Sn^2.

In schmelzendem Zink löst sich das Pd, bleibt aber nach Auflösung des Zinks durch HCl rein zurück.

Oxydationsstufen: Suboxyd Pd^2O, Palladoxydul PdO (schwarz), Oxyd PdO^2 (schwarz). Sämmtlich durch Glühhitze für sich reducirbar.

Chlorverbindungen: Palladium löst sich in Königswasser zu dunkelbraunem Chlorid $PdCl^2$; dieses geht bei'm Abdampfen in dunkelbraunes zerfliessliches Chlorür PdCl über. Jodkalium fällt aus der Chlorürlösung schwarzes Jodpalladium PdJ, Ammoniak fleischrothes Palladchlorür-Ammoniak H^3N, PtCl, farblos löslich in Ammoniak; Salzsäure scheidet daraus das gelbe PdH^3NCl ab.

Keine Palladiumverbindung ist officinell; das Palladiumchlorür dient als Reagenz auf Jod.

B. Verbindungen der ersten Ordnung.

Jede der hierher gehörigen Verbindungen besteht aus zwei einfachen Stoffen. Wir theilen sie in folgende Gruppen: 1) Oxyde, 2) Wasserstoffsäuren und Wasserstoffbasen, 3) Chloride, 4) Bromide, und Wasserstoffbasen, 5) Jodide, 6) Sulfide.

I. Oxyde.

Die Gruppe der Sauerstoffverbindungen ist sehr gross und wichtig. Sie zerfällt weiter in a) neutrale Oxyde, b) Säuren, c) Basen.

a) Neutrale Oxyde.

Wasser.

Syn. Hydriumoxyd. Hydrogenium oxydatum. Hydrogenoxyd.

Aqua. Eau. Water.

Formel. HO. Aequivalent = 9.

Vorkommen. Das Wasser bedeckt als Meer-, Fluss- und Quellwasser, sowie in Form von Schnee und Eis den grössten Theil