Die Verbindungen der Radikale der eigentlichen Erden mit Schwefel und Phosphor, sind nicht untersucht.

II. Die Radikale der Metalloxyde.

A. Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden; elektronegative Metalle.

1. Selenium.

Dieser Mineralkörper wurde im Jahre 1817 auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft des Herrn Gottlieb Gahn, die Methode, deren man sich zur Bereitung der Schwefelsäure in Gripsholm bedient. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher, bei einer Prüfung vor dem Löthrohre, wie verfaulter Rettig roch und ein Bleikorn zurückliefs. Dieser Geruch ist von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Herr Gahn bemerkte dabei, dafs er bei den Rostgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, oft einen Geruch von Tellur bemerkt hatte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich blofs defswegen anstellte, um das Tellur abzuscheiden, aber wobei kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich liefs dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine gröfsere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführlichen Untersuchung, wobei ich fand, dafs sie einen vorher unbekannten Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnelt. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selenium, vom griechischen Worte Selene, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.

Selenium scheint sehr sparsam verbreitet zu sein. Hier in Schweden kam es vormals in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein, in der jetzt nicht mehr bearbeiteten Kupfergrube bei Skrickerum in Småland, vor; bei Åtwidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Quantitäten im grobcubischen Bleiglanz. In Norwegen ist es in Verbindung mit Tellur und Wismuth vorgekommen; es scheint in einigen tellurhaltigen Golderzen in Siebenbürgen enthalten zu sein, und es ist neulich von Leopold Gmelin in einer Schwefelsäure, die in Deutschland fabricirt war, gefunden worden.

Bis jetzt kann ich jedoch kein anderes Mittel, dieses Metall zu erhalten, angeben, als aus dem ziegelrothen Schwefelschlamm, welcher sich auf dem Boden der Bleikammer in der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm absetzt, wenn der Fahluner Schwefel angewandt wird. Dieser Schlamm enthält eine Quantität Selenium, mit sehr viel Schwefel und nicht weniger als 7 anderen Metallen, nämlich Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei vermischt. Der Prozefs, es auszuziehen, ist also ziemlich lang. Der Schwefelschlamm wird 24 bis 48 Stunden mit Königswasser digerirt, womit er zur Consistenz eines dünnen Breies angerührt wird. Wenn das Gemenge während dieser Operation nach verfaultem Rettig zu riechen anfängt, mufs mehr Königswasser zugesetzt werden. Nach beendigter Digestion hat die Masse ihre vom Selenium herrührende rothe Farbe verloren und der unaufgelöste Schwefel hat eine schmutzig-grünliche Farbe. Es wird nachher Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf dem Filtrum gut gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, welches Selenium, von Kupfer, Zinn, Arsenik und Quecksilber begleitet, niederschlägt. Das Zink und das Eisen bleiben in der Auflösung zurück, und das Blei bleibt als schwefelsaures Bleioxyd unter dem Schwefel unaufgelöst übrig. Der erhaltene Niederschlag ist schmutziggelb. Er wird in concentrirtem Königswasser wieder aufgelöst, und man hört nicht eher auf, den aufge-

lösten Schwefel mit neuem Königswasser zu digeriren, bis er eine reine citronengelbe Farbe angenommen hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, bis das meiste der überschüssigen Säure verdampft ist. Sie ist nun ein Gemenge von schwefelsaurem und salzsaurem Zinnoxyd, salzsaurem Quecksilberoxyd mit ein wenig Arseniksäure und sehr viel Selensäure. Die Flüssigkeit wird jetzt in kleinen Portionen mit einer Auflösung von kaustischem Kali gemischt, wodurch das Zinnoxyd und das Quecksilberoxyd herausgefällt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und in einem Platinatiegel geglüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber abzuscheiden. Die gebrannte Masse wird in einem warmen Mörser schnell zu feinem Pulver gerieben und mit gleichem Gewichte oder etwas mehr vorher feingeriebenen salzsauren Ammoniak gemischt, wonach die Masse in eine gläserne Retorte gelegt, und bei einer allmählig vermehrten Hitze destillirt wird. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und Wasser, die ein wenig mechanisch anhängendes Selenium enthalten und daher in einer Vorlage gesammelt werden müssen, und bei einer vermehrten Hitze sublimirt sich Selenium als ein schwarzer oder brauner Anflug. Erhitzt man das Gemenge langsam, so ist es hinreichend, die Operation so lange fortzusetzen, bis sich eine Portion Salmiak sublimirt hat, weil dann die ganze Quantität Selenium reducirt ist. Die Theorie dieser Operation ist, daſs von den mit dem Salmiak vermischten Kalisalzen, nur das selensaure zu selensaurem Ammoniak zersetzt wird, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, daſs der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten des Sauerstoffs der Selensäure oxydirt, und Selenium, während sich Stickstoffgas entwickelt, sich reducirt, wobei das Stickstoffgas einen Antheil Selenium, in einer Temperatur, worin dieses nicht flüchtig ist, mit sich führt. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wird mit Wasser übergossen, welches die Salze auflöst und das Selenium unaufgelöst zurückläſst, welches jetzt auf dem Filtrum gesammelt wird; man wäscht es

gut

gut aus, trocknet es, und destillirt es bei angehender Glühhitze in einer kleinen gläsernen Retorte.

Die überdestillirte ammoniakalische Flüssigkeit enthält gewöhnlich ein wenig Selenium; dasselbe kann auch mit der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze der Fall sein. Man verdampft das Ammoniak, mischt die Flüssigkeiten mit einander, erhitzt sie bis zum Kochen und setzt nur in kleinen Portionen flüssige, schweflichte Säure zu, welche das Selenium reducirt und es in schwarzen Flocken niederschlägt.

Es ist wahrscheinlich, daſs man aus den selenhaltigen Bleiglanzen, die bei Fahlun und Åtwidaberg vorkommen, Selenium im Groſsen würde bereiten können, wenn diese in einem ähnlichen Ofen, wie der in Fahlun zur Bereitung des Schwefels eingerichtete, geröstet würden; dieses müſste aber bei einem so groſsen Zutritt von Luft geschehen, daſs der Schwefel entweder gänzlich, oder zum gröſsten Theil verbrannt würde.

Selenium ist, seinen chemischen Eigenschaften zufolge, einer der interessantesten Körper, und es wäre also für die Chemiker von der gröſsten Wichtigkeit, sich ihn verschaffen zu können.

Selenium für sich in metallischer Form hat folgende Eigenschaften:

Wenn Selenium nach vorhergegangener Destillation erkaltet, nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkeler, ins rothbraune fallender Farbe, mit völligem Metallglanz, einem polirten Blutstein nicht unähnlich, an. Im Bruch ist es muschlich, glasartig, von bleigrauer Farbe und völlig metallisch-glänzend. Läſst man geschmolzenes Selenium sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und ist nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück von metallischem Kobalt. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt dem Selenium die vorhergenannten äuſseren Charaktere. Selenium ist wenig geneigt, eine krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus Hydro-

selenammoniak langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, deren obere Seite eben ist und eine hell bleigraue Farbe hat, wogegen die untere dunkelgrau und glimmerartig ist. Beide zeigen unter dem zusammengesetzten Vergrößerungsglase eine krystallinische Textur, die auf der oberen Seite unregelmäßig ist; aber auf der unteren Seite kann man ziemlich deutlich rechtwinkelige, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben und Parallelepipiden aussehen. Sogar im Hydroselenammoniak schießt Selenium auf den Seiten des Glases an, je nachdem es von der Einwirkung der Luft zerstört wird, und die Krystalle bilden eine dendritische Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden, an welchen jedoch keine näher bestimmte Form beobachtet werden kann.

Die Farbe dieses Körpers variirt sehr. Ich habe angeführt, daß sie auf der schnell abgekühlten Oberfläche dunkel ist, ins Braune spielend, und daß die Bruchfläche eine graue Farbe hat. Aus einer verdünnten Auflösung kalt gefällt, entweder durch Zink oder mit schweflichter Säure, ist sie zinnoberroth; wird der rothe Niederschlag gekocht, so nimmt er eine schwarze Farbe an, backt zusammen und wird schwerer. Wenn eine verdünnte Auflösung von Selensäure in Wasser mit schweflichter Säure oder mit schweflichtsaurem Ammoniak, in einem zur Hälfte angefüllten gläsernen Gefäße gemengt, dem Tageslichte ausgesetzt wird, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit, durch die reducirende Einwirkung der schweflichten Säure, mit einem glänzenden, dünnen Häutchen, das nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas gesammelt, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, so wie man sie erhalten würde, wenn ein Blatt von unächtem Golde darauf gelegt wäre.

Reibt man Selenium zu Pulver, so wird dieses dunkelroth, aber es backt an einigen Stellen leicht zusammen, nimmt vom Reiben des Pistills Politur an, und

wird grau, so wie es geschieht, wenn Wismuth und Antimon pulverisirt werden. In dünnen Lagen ist Selenium durchsichtig, mit einer schönen und dunkelrubinrothen Farbe. Es wird in der Wärme weich, ist bei + 100° halbflüssig und schmilzt bei einigen wenigen Graden darüber gänzlich. Es bleibt während der Abkühlung lange weich, und kann dann, so wie Siegellack, in langen, schmalen, zu einem bedeutenden Grade biegsamen Dräthen ausgezogen werden, welche, wenn man sie etwas breit und zugleich etwas dünn auszieht, die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Der Drath ist, im zurückprallenden Lichte, grau und metallglänzend; im Durchsehen ist er klar und rubinroth.

Wird Selenium bis nahe ans Rothglühen in einem Destillationsapparate erhitzt, so geräth es ins Kochen und verwandelt sich in ein Gas von einer sehr gelben Farbe, die jedoch weniger dunkel, als die des Schwefelgases, aber dunkeler, als die des Salzsäure-Superoxyduls, ausfällt. Das Gas condensirt sich im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen, welche zusammenfliefsen, ganz so wie es geschieht, wenn Quecksilber destillirt wird.

Erhitzt man Selenium in der offenen Luft, oder in weiten Gefäfsen, worin das Selengas von der von Aufsen eindringenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in der Form eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Noch vor dem Absetzen hat es das Ansehn eines rothen Rauchs, der keinen merklichen Geruch hervorbringt. Der Rettiggeruch stellt sich nicht eher ein, als wenn die Hitze so hoch gestiegen ist, dafs eine Oxydation statt findet.

Selenium leitet nicht den Wärmestoff. Man kann es zwischen den Fingern halten und es ein Paar Linien davon an der Lichtflamme schmelzen, ohne dafs man die Hitze empfindet. Es leitet auch die Elektricität nicht. Als ich gegen den Conductor einer Elektrisirmaschine ein Stück Selenium, einen Zoll an Länge und von dem Diameter einer Linie, so hielt, dafs es den Conductor berührte, so gab dieser $\frac{3}{4}$ Zoll lange Funken, so oft ein Ab-

leiter mit einer messingenen Kugel gegen den Conductor geführt wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selenium mit einem langen Zischen entladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funken über die Oberfläche des Seleniums und machte die Entladung; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Seleniums gab, so nahm der Funke immer diesen kürzeren Weg, auch wenn der Unterschied unbedeutend war; es scheint also die elektrische Entladung dadurch nicht erleichtert zu werden, daſs der Schlag über die Oberfläche des Seleniums ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. m. a. geschieht. Dagegen habe ich durch Reiben des Seleniums keine so deutliche Spuren von Elektricität erregen können, daſs dieses zu den idioelektrischen Körpern gerechnet werden könnte.

Selenium ist nicht hart, wird vom Messer geritzt, ist zerbrechlich wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Sein eigenthümliches Gewicht fand ich in mehreren verschiedenen Wägungen = 4,3 bis 4,32; es ist übrigens schwer, das eigenthümliche Gewicht zu bestimmen, weil das Selenium inwendig so leicht mit Blasen angefüllt sein kann. Langsames Erkalten und ein körniger Bruch verändert das eigenthümliche Gewicht nicht.

Das Selenium hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren; aber wird es von der Flamme getroffen, so giebt es der äuſseren Kante der Flamme eine schöne, reine azurblaue Farbe, und das Selenium verfliegt mit einem starken Rettiggeruch, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas vom Geruche verdorbener Kohlrüben hat.

Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Seleniums, welches ich jedoch nicht rein und ohne Beimischung von atmosphärischer Luft habe darstellen können. Da diesem Oxyd die Eigenschaft, sich mit andern oxydirten Körpern zu verbinden, zu fehlen scheint, so ge-

hört es, so wie das Kohlenoxyd, zur Klasse der Suboxyde. Ich werde anführen, was ich davon weiſs.

Selenoxyd. Wenn Selenium in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten Florentiner Flasche erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die in der Flasche befindliche Luft erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit ein wenig Wasser gewaschen, so erhält dieses den Geruch des Gases, mit der Eigenschaft, aufs Lackmuspapier wie Säure schwach zu reagiren, und von Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe niedergeschlagen zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheil Selensäure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wasser geschüttelt wird, erhalten sie seinen Geruch, ohne weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens bloſs in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselenium in Königswasser auflöst, so daſs die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zerstört wird, so entwickelt sich dieses Gas, während die Selensäure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit füllt sich mit einer rothen Trübung von reducirtem Selenium, und es entwickelt sich der Rettiggeruch. Werden Selensäure und Selenium zusammengemischt und erhitzt, so erhält man auch eine Portion von diesem Gase; aber das Meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, beide zugleich durch eine glühende Röhre streichen zu lassen, wobei vermuthlich die Zersetzung vollständiger erfolgen würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, giebt diesen Rettiggeruch; aber es wird von diesen nicht in gröſserer Menge, als von Wasser, absorbirt, und verändert nicht die Pflanzenfarben.

Selensäure. Erhitzt man Selenium in einer mit Sauerstoffgas angefüllten Florentiner Flasche, so verfliegt

es, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, eben so wie es geschieht, wenn der Versuch in atmosphärischer Luft gemacht wird. Erhitzt man aber Selenium in einer kleinen gläsernen Kugel, z. B. vom Durchmesser eines Zolls, durch welche man einen Strom Sauerstoffgas langsam gehen läſst, so entzündet es sich gerade wenn es ins Kochen geräth, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weiſsen, aber an den Kanten und an der Spitze bläulich-grünen Flamme, wobei Selensäure gebildet und sublimirt wird. Das Selenium verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überflüssig zugeführte Gas erhält jedoch auch bei dieser Gelegenheit einen Rettiggeruch.

Uebergieſst man Selenium mit Salpetersäure und erwärmt das Gemenge, so löst sich das Selenium mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; aber in der Kälte wirken sie wenig auf einander. Das Selenium backt während der Auflösung zusammen. War es gepulvert, so schmilzt es gegen das Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit im concentrirten Zustande gekocht wird, zu einem schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird.

Läſst man die gesättigte saure Flüssigkeit langsam erkalten, so schieſsen darin groſse prismatische Krystalle an, die der Länge nach gestreift sind und dem Salpeter ähneln. Diese sind Selensäure.

Wird Selenium in Königswasser aufgelöst, so geht die Auflösung geschwinder, aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann man also keine höhere Oxydationsstufe des Seleniums erhalten. Auch wenn Selensäure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd versetzt wird, erfolgt keine höhere Oxydationsstufe, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas, und man erhält schwefelsaures und selensaures Manganoxydul. Dampft man die saure Auflösung von Selensäure in einer Retorte ab, so verfliegt zuerst die Salpetersäure mit der Salzsäure und die Selensäure bleibt, in Form einer weiſsen Salzmasse, die sich bei fortwährendem Erhitzen zu sublimiren anfängt, in der

Retorte zurück. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur nicht bestimmen können, wobei dieses statt findet; aber es geschieht bei einer Hitze von einigen Graden unter der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt; wenn sie also beide auf einmal erhitzt werden, so wird die Selensäure zuerst sublimirt, und noch vor Beendigung dieser Sublimation fängt die Schwefelsäure an sich zu verflüchtigen. Das von Selensäure gebildete Gas ist dunkelgelb von Farbe, etwas bleicher als das Gas des Seleniums allein, und kann dem Ansehen nach nicht vom Salzsäure-Superoxydul unterschieden werden.

Das selensaure Gas condensirt sich, auf kälteren Theilen des Apparats, in langen, vierseitigen Nadeln, die in einer Retortenkugel von einiger Gröfse, bis zu der Länge von ein Paar Zoll, erhalten werden können. Wird die Stelle des Apparats, wo sich die Säure condensirt, in einer ziemlich starken Hitze erhalten, so legt sich die Säure darauf als eine dichte, halbgeschmolzene und halbdurchsichtige Rinde an.

Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Apparate hat die Selensäure ein besonderes trockenes Ansehen und einen eigenen Glanz. Läfst man sie an der offenen Luft stehen, so erhält die Oberfläche der Krystalle ein mattes Ansehen, und sie hängen sich an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzurühren, dafs die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure verbindet, ganz so wie es mit geschmolzener Boraxsäure geschieht. Es ist sogar schwer, eine Portion Selensäure so schnell zu wägen, dafs sie nicht während dieser Operation eine hinreichende Menge Wasser angezogen hätte, um das Resultat unrichtig zu machen. Erhitzt man nachher die Säure, so entweicht das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die Selensäure hat einen rein sauren Geschmack, der ein brennendes Gefühl auf der Zunge zurückläfst. Die gas-

förmige Säure hat den allgemeinen, stechenden Geruch der Säuren, ohne dabei etwas Eigenthümliches zu besitzen welches sie vor anderen auszeichnet. Sie ist in Wasser leicht auflöslich, und wird beinahe in allen Proportionen vom siedendheifsem Wasser aufgelöst. Eine gesättigte, kochendheifse Auflösung von Selensäure in Wasser, schiefst beim schnellen Abkühlen in kleinen Körnern an. Bei einer weniger schnellen Abkühlung bildet sie streifige Prismen; diese sind wasserhaltige Selensäure. Während eines allmähligen Eintrocknens, giebt sie eine Menge sternförmiger Figuren von concentrischen Strahlen. Die Selensäure wird ebenfalls leicht und in grofser Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine *concentrirte Auflösung von Selensäure in Alkohol, so wird ein wenig Selenium reducirt,* und das *Destillat* besitzt einen deutlichen Aethergeruch, der zwischen dem von Schwefelsäure-Aether und Salpetersäure-Aether liegt, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, dafs sich bei der *Sättigung des Destillats mit salzsaurem Kalk, kein Aether abscheiden liefs.* Es blieb *Selensäure* in fester Form in der Retorte zurück. Versetzt man die Auflösung von Selensäure in Alkohol mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so geht Spiritus über, welcher einen flüchtigen Stoff von einem ganz unerträglichen Geruch, aufgelöst, enthält. Es reducirt sich dabei ein bedeutender *Theil von Selenium.* Der widerliche Geruch des Destillats hat mich gehindert, es näher zu untersuchen. Es wird ohnedies nicht in jeder Operation in gleicher Menge hervorgebracht.

Selensäure und Salzsäure (Selenium und Chlor). Es scheint nicht, als hätte die Selensäure eine besondere Verwandtschaft zu wasserhaltigen Säuren, weil die flüchtigeren davon abdestillirt werden können, und weil die Selensäure von den weniger flüchtigen sich abdestilliren läfst, ohne dafs dabei irgend eine Erscheinung eintritt, die auf etwas anders als auf eine mechanische Mischung hindeutet. Dagegen hat die Selensäure mit vielen anderen Säuren die gemeinschaftliche Eigenschaft, mit wasserfreier Salzsäure zu einer eigenen Doppelsäure von gleicher Be-

schaffenheit mit derjenigen, die von der Salzsäure in Verbindung mit Phosphorsäure oder Kohlensäure erhalten wird, verbunden werden zu können.

Wenn Selenium in eine an einer Barometer-Röhre ausgeblasene gläserne Kugel hineingelegt wird, wodurch man Salzsäure-Superoxydul leitet, so nimmt das Selenium das Gas auf, wobei es sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Während dafs mehr und mehr vom Salzsäure-Superoxydul hineingeleitet wird, verwandelt es sich zu einer festen, weifsen Masse, die aus Salzsäure und Selensäure besteht. Erhitzt man diese, so schrumpft sie, ohne zu schmelzen, zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes, dem selensauren Gase völlig ähnliches Gas, und wird nachher auf kälteren Theilen des Apparats, in Form von kleinen, feinen Krystallen, condensirt. Wenn während einer fortgesetzten Sublimation sich mehr absetzt und die Masse warm wird, so bildet sie eine halbgeschmolzene, weifse Masse, die während der Abkühlung Risse bekömmt. Sie löst sich mit Entwickelung von Wärme, und bisweilen mit einem kleinen Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich zu finden glaubte, dafs sich ein permanentes Gas entwickelt; jedoch fand dies immer nur in so geringer Menge statt, dafs ich nichts über die Natur dieser kleinen Luftblasen habe bestimmen können. Die Auflösung in Wasser ist klar, farbenlos, ohne Geruch, und scharf sauer.

Wird die trockene Doppelsäure mit mehr Selenium versetzt, so erhält sie sogleich eine gelbe Farbe auf der Stelle, wo sich beide berühren, und beim Erwärmen verbinden sie sich zu einer dunkelgelben, durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, aber die viel weniger flüchtig als die Doppelsäure ist. Sie sinkt im Wasser und erhält sich darin eine Weile flüssig; sie wird jedoch endlich zersetzt, es werden Selensäure und Salzsäure im Wasser aufgelöst, und Selenium bleibt zurück, indem es die Form der eingelegten Masse behält. Es ist jedoch schwer, die Salzsäure vom zurückbleibenden Selenium zu trennen, und es ist mir immer so gegangen, dafs, nachdem ich diesen Rückstand zerrührt, sogar mit kochendem

Wasser gewaschen und ihn mit dem Filtrum getrocknet hatte, dieses von der Einwirkung der Salzsäure ganz mürbe wurde.

Die Zusammensetzung der Selensäure konnte nicht direct ausgemittelt werden, aber durch die Bestimmung des Salzsäuregehalts in der Doppelsäure, die ich so eben beschrieben habe, habe ich sie mit ziemlicher Sicherheit finden können. 100 Theile Selensäure enthalten 28,730 Theile Sauerstoff, und 100 Theile Selenium nehmen 40,33 Theile Sauerstoff auf.

Bei einem Versuche, die Doppelsäure mit Selenium zu sättigen, bis dafs sie in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, *dafs die Doppelsäure noch 3mal so* viel Selenium *aufzunehmen* fähig ist, als sie vorher enthält. Ich zerlegte eine gewogene Portion davon mit Wasser, und wog das unaufgelöst zurückgebliebene Selenium. Es überstieg um ein Weniges, 3mal das in dem vom Wasser aufgelösten Theile sich befindliche; aber es fand sich, wenn nach dem Trocknen das Filtrum gewogen werden sollte, dafs dieses, wie gewöhnlich, von der Einwirkung der Salzsäure, die sich nicht durch Auswaschen völlig entfernen liefs, mürbe geworden war. Wenn also diese Verbindung ein salzsaures Selenoxyd, und nicht eine Auflösung von Selenium in salzsaurem Selenoxyd ist, so ist das Selenium in diesem Oxyde nur mit $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff verbunden, als in der Säure.

Die Selensäure wird sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege sehr leicht reducirt. Mischt man eine Auflösung von Selensäure mit Salzsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es bildet sich kein Salzsäure-Superoxydul. Setzt man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen, so erhält dieses augenblicklich eine Kupferfarbe, und Selenium wird allmählig in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken niedergeschlagen, je nachdem der Niederschlag in höheren oder niedrigeren Wärmegraden geschah. Wird die flüssige Selensäure mit Schwefelsäure gemischt, und legt man in diese Auflösung ein Stück Zink, so geschieht das Niederschlagen nur sehr lang-

sam, und der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Hält die Flüssigkeit etwas Schwefel oder Arsenik aufgelöst, so wird das Selenium äufserst langsam gefällt. Das auf Eisen niedergeschlagene Selenium läfst, wenn es destillirt wird, gewöhnlich eine Portion Selenium zurück.

Die beste Methode, Selenium aus Selensäure oder selensauren Salzen niederzuschlagen, ist, die Flüssigkeit mit Säure zu versetzen und nachher schweflichtsaures Ammoniak zuzusetzen. Es entsteht dabei eine Portion freie, schweflichte Säure, durch welche das Selenium nach einer Weile reducirt zu werden anfängt. Die Flüssigkeit ist Anfangs klar, fängt nachdem an gelb zu werden, wird trübe, erhält darauf zinnoberrothe Farbe, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selenium wird jedoch in der Kälte nicht völlig ausgefällt; um es so vollständig wie möglich zu fällen, mufs man die Flüssigkeit kochen, und zwar mufs dieses Kochen eine halbe Stunde fortgesetzt werden, während von Zeit zu Zeit schweflichtsaures Ammoniak zugesetzt wird. Der während des Kochens sich bildende Niederschlag ist dunkelgrau, beinahe schwarz.

Befindet sich in der Flüssigkeit, die mit schweflichter Säure niedergeschlagen werden soll, Salpetersäure, so erhält man zwar einen Niederschlag, aber das Meiste bleibt in der Auflösung zurück, bis dafs die Salpetersäure von der schweflichten Säure zersetzt worden ist. In einem solchen Falle ist es am besten, die Flüssigkeit mit Salzsäure zu versetzen und behutsam abzudampfen, damit die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird, das trockene Salz aufgelöst und das Niederschlagen mit schweflichter Säure vorgenommen werden kann.

Ich habe schon angeführt, dafs, wenn Selensäure mit Kali gesättigt, das Salz mit Salmiak gemischt und erhitzt wird, sich selensaures Ammoniak bildet, welches von der Hitze zersetzt wird und Selenium zurückläfst. Man verliert aber bei dieser Operation immer ein wenig Selenium, welches als Säure mit der überdestillirten Flüssigkeit übergeht; und es geschieht bisweilen, dafs die in der Re-

torte sich befindliche obere Salzschicht unzersetzte Selensäure enthält, so dafs die Auflösung dieser Salzmasse beim Kochen mit schweflichtsaurem Gas niedergeschlagen wird. Ich habe zugleich immer bei dieser Reduction bemerkt, dafs sich eine selenhaltige Gasart bildet, die in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selenium sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auf der inwendigen Seite des Glases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jeden Fall sehr gering. Enthält das auf diese Weise zur Reduction bestimmte Salz Arsenik, so findet sich etwas davon mit dem Selenium gemengt, und die sich während der Reduction entwickelnden Gase haben einen starken Knoblauchgeruch.

Selenwasserstoff. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser übergossen, so wird sie ohne alle Gasentwickelung zur dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst; diese ist Selenkalium. Mischt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, so schlägt sich eine Portion Selenium nieder, und die Flüssigkeit erhält einen Geruch von Schwefelwasserstoff; aber es entsteht kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht stark concentrirt ist.

Wird Selenkalium, anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparate mit Salzsäure übergossen, so schwillt die Masse auf und färbt sich roth; es scheidet sich viel Selenium in losen Flocken ab, und Selenwasserstoffgas entwickelt sich. Dieses wird auch erhalten, wenn Seleneisen in Salzsäure aufgelöst wird. Fängt man dieses Gas über gekochtem Wasser auf, so wird es davon nach und nach völlig aufgelöst. Das Wasser erhält davon keine Farbe; aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, die von einer Portion Selenium herzurühren scheint, welches die im Wasser enthaltene Luft, die das Selenwasserstoffgas zersetzte, aus diesem ausgeschieden hat. Das mit Selenwasserstoffgas angeschwängerte Wasser schmeckt hepatisch, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, und der dadurch entstandene Flecken kann nicht weggewaschen werden. An der Luft wird es allmählig von oben an trübe, färbt sich roth und

setzt Selenium in leichten Flocken ab. Salpetersäure, in geringer Menge zugesetzt, zerstört den Selenwasserstoff nicht, und das Wasser behielt, in meinen Versuchen, noch 12 Stunden, nachdem ich diese Säure zugesetzt hatte, die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Selenwasserstoffgas dampft nicht so leicht vom Wasser ab, wie Schwefelwasserstoff; daher kommt es, dafs das Wasser einen weit unbedeutendern Geruch von Selenwasserstoffgas als von Schwefelwasserstoffgas erhält. Ein mit der Hälfte seines Volumens Selenwasserstoffgas angeschwängertes Wasser, riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht bestimmt, bis zu welchem Grade dieses Gas in Wasser auflöslich ist; aber aus dem schon Angeführten scheint zu folgen, dafs das Wasser mehr davon aufnimmt als vom Schwefelwasserstoffgase.

Alle Metallsalze, auch die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind, werden von einem Wasser, das mit Selenwasserstoff angeschwängert ist, niedergeschlagen. Die Niederschläge sind im Allgemeinen schwarz oder dunkelbraun, und nehmen metallischen Glanz an, wenn sie mit einem polirten Blutstein gestrichen werden. Hievon machen jedoch die Niederschläge von Zink, Mangan und Cerium Ausnahmen; diese sind fleischroth.

Selenwasserstoffgas wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Wassers leichter, als Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird er sogleich von seinem Wasser absorbirt und giebt, nach wenigen Augenblicken, eine zinnoberrothe Farbe, wenn der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das bei dieser Gelegenheit abgesetzte Selenium dringt so in poröse, besonders organische Stoffe ein, dafs es nicht mehr mechanisch abgeschieden werden kann. Ein Stück nasses Papier wird von der rothen Farbe durchdrungen; diese Farbe dringt in ein nasses Stück Holz etwas hinein, und es fand sich, dafs sogar ein Stück von einer dünnen Cautschukröhre, die bei einem Versuche, Selenwasserstoffgas zu bereiten, angewandt wurde, nach beendigtem Versuche queer durch die ganze Masse roth geworden war.

Auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens bringt Selenwasserstoffgas sehr heftige Wirkungen hervor, von denen es scheint, als wenn sie leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung auf die Nase ist zuerst ein Geruch, dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich; aber kaum hat man Zeit gehabt, diesen zu fühlen, so verbreitet sich ein peinliches, stechendes und zusammenziehendes Gefühl über alle Stellen der inneren Haut der Nase, die vom Gas getroffen sind. Dieses Gefühl gleicht sehr demjenigen, welches von kieselhaltigem, flußsaurem Gas hervorgebracht wird; aber es ist unendlich gewaltsamer. Die Augen werden augenblicklich roth; der Geruch ist gänzlich verschwunden; und bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, als eine Gasblase, vielleicht nicht größer als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher hereingekommen war, hatte ich für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, daß ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder; aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt in zwei Wochen an.

Ein anderes Mal, als ich diese Gasart bereitete, und der Apparat nicht völlig dicht hielt, wodurch ein unbedeutender hepatischer Geruch sich um ihn verbreitete, trug ich den Apparat unter den Rauchfang im Laboratorium. Ich fühlte darauf ein schwaches Stechen in der Nase, erhielt rothe Augen und einen gelinden Schnupfen, aber in unbedeutendem Grade. Es stellte sich dagegen nach einer halben Stunde ein sehr peinlicher, trockener Husten ein, der von Zeit zu Zeit wiederkam. Dieses dauerte mehrere Tage mit einem geringen Aufhusten, wobei der schleimige Stoff ganz so schmeckte, wie eine kochende Auflösung von Sublimat riecht. Diese Symptome wurden aber durch ein über die Brust gelegtes Zugpflaster vertrieben. Ich glaube inzwischen versichern zu können, daß die Quantität Selenium, welche bei diesen beiden Gelegenheiten auf meine Organe des Athemholens wirkte, kleiner gewesen war, als es von irgend einem anderen schädlichen Kör-

per erfordert wird, um merkliche Wirkungen hervorzubringen.

Um die Zusammensetzung von Selenwasserstoff zu bestimmen, leitete ich Selenwasserstoffgas durch eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd, welches vorher durch Kochen von atmosphärischer Luft befreit war. Der dabei gebildete Niederschlag wurde eingesammelt, mit kochendem Wasser wohl gewaschen, und bei einer Temperatur getrocknet, die + 100° weit überstieg.

Durch Analyse dieses Niederschlags fand ich, daſs 100 Theile des Silbers sich mit 36,78 Theilen Selenium verbunden hatten, und da das Silber 7,898 Theile Sauerstoff aufnimmt, so müssen diese bei der Reduction 0,836 Theile Wasserstoff aufgenommen haben. Der Selenwasserstoff hat also demzufolge eine völlig gleichförmige Zusammensetzung mit Schwefelwasserstoff.

Das Selenwasserstoffgas bestehet, dieser Untersuchung nach, in 100 Theilen aus 97,56 Theilen Selenium und 2,44 Theilen Wasserstoff.

Schwefelselenium. Selenium kann in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 pro Cent, macht es leicht flüssiger, röther von Farbe, und durchsichtig. So lange das Gemenge sich heiſs erhält, ist es undurchsichtig, schwarz und wenig flüssig. Im Abkühlen bildet es, so wie der Schwefel, eine dünnere Flüssigkeit; es wird dabei dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich so nach der Abkühlung. Wird, anderer Seits, ein Theil Selenium mit 100 Theilen Schwefel gemischt, so verbinden sie sich vollkommen, und der Schwefel erhält eine schmutzige, orangegelbe Farbe. Kleinere Quantitäten Schwefel, die dem Schwefelselenium beigemengt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach der Abkühlung nicht, aber sie geben ihm eine blassere Farbe. Es wird undurchsichtig von vielem zugesetzten Schwefel.

Die einzige mir bekannte Methode, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selenium zu erhalten, ist eine Auflösung von Selensäure, mit Schwefelwasser-

stoffgas niederzuschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich, und erhält eine schöne citronengelbe Farbe; aber das Schwefelselenium setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Salzsäure zugesetzt, so schlägt es sich leichter nieder, und wenn das Gemenge warm gemacht wird, sammelt sich der Niederschlag zu einem feuerrothen, elastisch zusammenhängenden Körper. Das auf diese Art erhaltene Schwefelselenium schmilzt sehr leicht. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch zu zerfliefsen, und bei einigen Graden darüber kommt es in Flufs. Bei einer noch höheren Temperatur kocht es und destillirt über. Nach der Abkühlung ist es dann gelblichroth, durchsichtig, und ähnelt geschmolzenem Auripigment.

Schwefelselenium wird von Salpetersäure nur langsam, aber leicht von Königswasser zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel hat hie und da röthliche Flecken, und behält das Selenium sehr lange zurück; aber sobald er in der concentrirten, sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach der Abkühlung eine gelbe Farbe annimmt, so ist er von Selenium frei. Schwefelselenium wird von ätzenden, feuerfesten Alkalien und von Hydrothionalkali aufgelöst. Die Auflösung ist dunkelgelb. Säuren schlagen Schwefelselenium nieder.

Wird Schwefelselenium in offenem Feuer erhitzt und angezündet, so riecht es zuerst nach schweflichter Säure, und zu diesem mischt sich nachher ein Rettiggeruch, der zuletzt vorwaltend wird. Ist nur eine geringe Menge Sauerstoff da, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende schweflichte Säure, und es wird Selenium sublimirt.

Das Schwefelselenium ist in der Zusammensetzung mit der Selensäure proportional. 100 Theile Selenium nehmen darin $80\frac{3}{4}$ Theile Schwefel auf. Ob sich das Selenium mit dem Schwefel in anderen Proportionen verbinden kann, ist noch unbekannt.

Phosphorselenium. Läfst man Selenium auf schmelzenden Phosphor fallen, so wird jenes aufgelöst, und

und die Auflösung senkt sich im Phosphor als rothe Streifen nieder; es kann Phosphorselenium in allen Verhältnissen vom schmelzenden Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selenium gesättigt, so erhält man eine leichtflüssige Verbindung, die nach der Abkühlung eine dunkle, ins Braune schillernde Farbe, vielen Glanz und glasigen, polirten Bruch hat. Hielt das Gemenge überschüssigen Phosphor, so kann ein im Maximum mit dem Selenium verbundener Phosphor davon überdestilliren, und dieser geht dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen über. Abgekühlt ist die Masse braungelb von Farbe, und im Bruch krystallinisch.

Digerirt man Phosphorselenium mit Wasser, so wird eine geringe Menge Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht schwach hepatisch, trübt sich in der Luft und setzt Selenium ab. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so löst sie sich auf, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenkalium. In Berührung mit der Luft, setzt die Flüssigkeit Selenium ab, gerade so, wie es mit Selenkalium allein geschieht.

Selenkohlenstoff. Ich habe nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt, ob Selenium und Kohlenstoff mit einander verbunden werden können; aber aus einigen Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Verbindung von Selenium mit Cyankalium mit verdünnter Salzsäure behandelt wird, bin ich veranlaſst zu glauben, daſs eine solche Verbindung wirklich statt findet, in welchem Fall sie mit dem Schwefelkohlenstoff analog sein dürfte.

Selenmetalle. Selenium verbindet sich als elektronegativer Körper mit den Metallen, die gegen dasselbe elektropositiv sind, wobei es mit den meisten eine ähnliche Feuererscheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich sie an Intensität etwas schwächer ist. Daſs nicht immer Feuer entsteht, rührt bei dem Selenium, eben so wie bei dem Schwefel, davon her, daſs mehrere Metalle, und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuererscheinung her-

vorbringen müſsten, eine so hohe Temperatur zur Verbindung erfordern, daſs das Selenium abdestillirt, ehe das Gemenge die Hitze erhalten hat, welche nöthig ist, wenn die Verbindung in einem oder einigen wenigen Augenblicken vor sich gehen soll. Dieses ist z. B. mit Eisen und Zink der Fall.

Selenmetalle haben beinahe dieselben äuſseren Kennzeichen, wie die geschwefelten Metalle. Die meisten derselben haben ein metallisches Ansehen, schmelzen leichter als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt Selenium nur langsam mit schwacher, azurblauer Flamme und Rettiggeruch. Es ist schwerer, das Selenium durch Röstung zu vertreiben, als den Schwefel, was offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Seleniums herrührt. Die Selenmetalle werden von Salpetersäure, obgleich etwas langsamer wie das Selenium allein, aufgelöst; einige, z. B. Selenquecksilber, werden nur sehr langsam davon oxydirt.

Die Verbindungen des Seleniums mit den Metallen geschehen sehr deutlich in bestimmten Verhältnissen, wobei Selenium mit dem Schwefel gleichen Schritt zu gehen scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selenium in zwei Verhältnissen verbunden werden. Die eine Verbindung wird gebildet, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird; und die andere, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Seleniums übergeht, und eine Verbindung zurückläſst, welche, so wie ich es weiterhin erwähnen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Methode, die Selenmetalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel, ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen. Dann erst kommt das Verfahren, sie mit überschüssigem Selenium zu mischen, und den Ueberschuſs durch Destilliren zu entfernen.

Selenkalium. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sich beide unter Feuer-

entwickelung, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase trennen läſst und im Bruch krystallinisch ist. Dieser Regulus wird ohne Gasentwickelung und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier nicht unähnlich. Säuren entbinden daraus Selenwasserstoffgas, und schlagen Selenium nieder.

Wird Selenium mit einem Ueberschuſs von Kalium gemischt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verwandelten Ueberschuſs des Kaliums herausgeworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; aber die Auflösung hat auch jetzt eine rothe, obgleich mehr ins Weinrothe schillernde Farbe.

Selenium hat dieselbe Eigenschaft wie der Schwefel, sich mit den Radikalen der stärkeren Salzbasen zu eigenen Arten von Hepar zu verbinden; und diese Verbindungen sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit den nämlichen Körpern in dem Grade ähnlich, daſs wenn ihre rothe oder dunkelbraune Farbe nicht einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie, dem Geruch und Geschmacke nach, für Schwefelverbindungen würde ansehen können.

Wenn Selenium in Pulverform mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so löst es sich allmählig auf, und man erhält eine Flüssigkeit von so dunkelbrauner Farbe, daſs sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig hepatischen Geschmack, dem von Schwefelleber ganz ähnlich. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, und aus der filtrirten, klaren Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas eine Portion Selenium niedergeschlagen, ein Beweis, daſs sich bei dieser Auflösung eine Portion Selensäure zugleich gebildet hat. Bei dieser Gelegenheit wird also ein Theil des Kali's vom Selenium reducirt, auf dessen Kosten die Selensäure erzeugt wird; aber es entsteht hier nicht, wie beim Schwefel, eine niedrigere Säurungsstufe. Das reducirte Kalium bildet Selenkalium, es

ist aber nicht untersucht, in wie vielen Verhältnissen das Selenium dabei vom Kalium aufgenommen werden kann.

Wird Selenium in einem gläsernen Gefäfse mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, so verbindet es sich sehr leicht damit, und das Selenium wird durch Glühen davon nicht verflüchtiget. Die Verbindung ist an der Oberfläche dunkelbraun; aber die gegen das Glas liegende Seite hat eine zinnoberrothe Farbe. Die Verbindung besteht aus einer Mischung von selensaurem Kali mit Selenkalium, in welcher 2 Theile Kali reducirt werden und ein Theil in selensaures Kali verwandelt wird. Das Selenkalium wird in Wasser leicht aufgelöst, und zieht nur langsam aus der Luft Feuchtigkeit an.

Mischt man Selenpulver mit pulverisirtem basischen, kohlensauren Kali und erhitzt das Gemenge in einem Gasentwickelungsapparate, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, es entsteht Selenkalium mit selensaurem Kali gemischt, und man erhält eine schwarze, angeschwollene, poröse Masse, die bei angehendem Glühen noch nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse giebt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Quantität Wasser übergossen, wird sie mit einer dunkelbraunen Bierfarbe aufgelöst. Von mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Seleniums in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Flüssigkeit enthält eine niedrigere Stufe des Selenkaliums und bekömmt eine hellere Farbe. Hat man einen Ueberschufs von Selenium genommen, so braust das Alkali nicht mehr mit Säuren auf; aber ist das Alkali vorwaltend, so erhält sich das Selenium in der Auflösung, wenn Wasser zugesetzt wird.

Die Verbindungen des Seleniums mit Natrium sind gar nicht untersucht.

Selenammonium. Kaustisches Ammoniak nimmt Selenium eben so wenig als Schwefel auf, und dieses geschieht weder wenn das Metall mit Ammoniakgas behandelt wird, noch wenn man es mit flüssigem ätzenden Ammoniak versetzt. Aber wird Selencalcium mit Salmiak gemischt und das Gemenge destillirt, so geht in die Vor-

lage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich, ohne getrübt zu werden, mit Wasser mischen läſst, und die, in offener Luft sich selbst überlassen, Ammoniak ausdunstet und wiederhergestelltes Selenium von einer dunkelbleigrauen Farbe zurückläſst. Wird dieses Selenammonium mit vielem Wasser verdünnt und der Luft ausgesetzt, so wird es nach einer Weile trübe und ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden blaſsroth. Es dauert lange, ehe sich das Selenium völlig absetzt.

In welchen Verhältnissen das Selenium sich mit den Radikalen der Alkalien verbinden kann, ist, wie oben bemerkt worden, noch nicht untersucht; man sieht aber aus dem Angeführten, daſs es mit ihnen mehrere Verbindungsstufen einzugehen im Stande ist.

Selencalcium. Wenn Selenium mit reiner kaustischer Kalkerde gemischt und das Gemenge beinahe bis zum angehenden Glühen erhitzt wird, so verbinden sich diese beiden Körper, und man erhält eine schwarze oder dunkelbraune, zusammengesinterte Masse, die nach der Abkühlung weder Geschmack noch Geruch hat, und in Wasser unauflöslich ist. Gepulvert hat sie eine dunkelbraune Farbe und Säuren scheiden daraus Selenium in angeschwollenen, rothen Flocken ab, zum Beweis, daſs sie nicht eine bloſse mechanische Mischung von Kalk mit Selenium gewesen ist. Diese Verbindung ist Selencalcium in Maximum, mit selensaurer Kalkerde gemischt. Säuren entbinden daraus kein Selenwasserstoffgas, weil dieses von der gegenwärtigen Selensäure zersetzt wird.

Erhitzt man diese Verbindung bis zum Glühen, so giebt sie Selenium ab, und man erhält Selencalcium in Minimum von hellrothbrauner Farbe. Es bildet durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie das mit Selenium in Maximum verbundene Calcium. Mischt man eine Auflösung von salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Selenkalium, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, der dieselbe Verbindung ist.

Ich habe krystallisirtes Selencalcium erhalten, wenn

eine Auflösung von Kalkerde in Selenwasserstoff in einem unvollkommen zugepfropften Glase von der Luft allmählig zersetzt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und es setzte sich Selencalcium an der Oberfläche ab. An den Seiten des Glases setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle, die, so weit ich es wegen der geringen Gröfse derselben bemerken konnte, aus vierseitigen Prismen, mit queer abgeschnittenen Enden, bestanden. Die meisten hatten sich je 3 und 3 zusammengesetzt, mit einer Neigung gegen einander von 120°; bei einigen hatten sich sternförmige Figuren von 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit enthielt noch aufgelöste Kalkerde.

Die Salze von Baryt-, Strontian-, Talk-, Thonerde und den übrigen Erden, geben mit Selenkalium unauflösliche, fleischrothe Niederschläge, aus welchen Säuren Selenium abscheiden. Die mit Baryt- und Strontianerde behalten Selenium im Glühen zurück. Von den übrigen kann es durch Destillation verjagt werden.

Die auflöslichen Selenmetalle werden von der Luft zersetzt. Das elektropositive Metall oxydirt sich zu Alkali oder zu Erde, und das Alkali bleibt rein oder zum Theil kohlensauer in der Flüssigkeit zurück, indem das Selenium sich ausscheidet. Stand die Auflösung ruhig, so bildet das Selenium auf der Oberfläche eine graue, glänzende Haut, auf deren nach unten gekehrter Seite das Selenium krystallinisch erscheint. Ein selensaures Salz scheint nicht dabei zu entstehen. In hohen und schmalen Gefäfsen setzt sich das reducirte Selenium in Dendriten über der Flüssigkeit auf der dem Lichte zugekehrten Seite ab.

Hydroselensalze. Der Selenwasserstoff hat mit dem Schwefel- und dem Tellurwasserstoff die Eigenschaft gemein, dem Lackmuspapier eine rothe Farbe zu geben, und sich wie eine Wasserstoffsäure mit den Salzbasen verbinden zu können. Diese Verbindungen haben den Geruch und den Geschmack von Hepar, und können also

durch diese Kennzeichen von den entsprechenden Hydrothionsalzen nicht unterschieden werden. Sie sind von zweierlei Art. Entweder nimmt die Base nur so viel Selenwasserstoff auf als nöthig ist, um sie in ein Selenmetall zu verwandeln, wobei dann auch nur ein Selenmetall gebildet wird, oder sie nimmt noch einmal soviel Selenwasserstoff auf, und bildet eine Verbindung von Selenmetall in Minimum mit Selenwasserstoff, worin das Metall und der Wasserstoff gleichviel Selenium enthalten. Diese Salze geben der Haut, nach der ungleichen Intensität des Färbestoffs, eine schwarzbraune oder gelbe Farbe, die nicht abgewaschen werden kann.

Die Hydroselensalze sind farbenlos, sie färben sich aber roth in der Luft, indem der Wasserstoff sich oxydirt und ein Selenmetall, das doppelt so viel Selenium als das im Minimum erhält, gebildet wird. Diese Verbindungen sind noch nicht genau untersucht.

Die beste Art, die Hydroselensalze zu erhalten, ist, wenn man Seleneisen in Salzsäure auflöst und in einem kleinen Woulfischen Apparat das Gas in eine Auflösung der Base leitet, die damit gesättigt werden soll. Das Gas wird völlig aufgelöst, und man erleidet hierbei keinen solchen Verlust von uneingesogenem Gas, als wenn man Hydrothionsalze auf gleiche Weise bereitet. Ich habe nicht versucht, andere, als Hydroselenammonium und Hydroselencalcium, zu erhalten. Ich leitete Selenwasserstoffgas in eine Glocke über Quecksilber, die mit Ammoniakgas zur Hälfte gefüllt war. Als die Gase sich trafen, wurden sie in der Form eines weifsen Rauchs condensirt; dieser Rauch legte sich aufs Glas und bildete eine blafsrothe, nicht im geringsten krystallinische Masse. Ob diese Farbe von atmosphärischer Luft herrührte, die im Ammoniakgas eingemengt sein konnte, kann ich nicht entscheiden. Die Verbindung röthete sich geschwind in der Luft. Wasser löste sie mit dunkelrother Farbe auf.

Ich fand, als Selenwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung durch Kalkwasser geleitet wurde, dafs sich die Flüssigkeit zuerst trübte und ein fleischrothes Pulver ab-

setzte; sie wurde darauf klar, farbenlos und erhielt sich so, obgleich eine Quantität Selenwasserstoffgas nachher davon eingesogen wurde. Die erste Trübung rührte sehr deutlich von einer Zersetzung des Selenwasserstoffs, durch die im Kalkwasser enthaltene atmosphärische Luft, her. Die klare, farbenlose Flüssigkeit, die in einer Flasche war stehen geblieben, die ich als luftdicht zugepfropft ansah, fing nach ein Paar Tagen an von oben roth zu werden, ohne daſs sich die Flüssigkeit trübte, und dieses nahm zu, bis daſs sie durch ihre ganze Masse eine dunkelrothe Bierfarbe erhalten hatte. Nachdem dieses geschehen war, fing ein dunkelrothbraunes Häutchen sich an der Oberfläche zu bilden an, und dieses nahm zu, bis daſs nach Verlauf von 3 Wochen alles Selenium, in Form von Selencalcium, niedergeschlagen war, wovon ein Theil, auf der beim Selencalcium angeführten Weise, auf der inwendigen Seite des Glases in kleinen Krystallen anschoſs.

Sowohl Baryt- und Strontian-, als Talkerde, geben mit dem Selenwasserstoff auflösliche Verbindungen. Das Hydrat der Talkerde wird sehr leicht aufgelöst, wenn man es mit Wasser mischt, worin Selenwasserstoffgas geleitet wird. Hydroselenammoniak schlägt die Salze der übrigen Erden mit fleischrother Farbe, und die der Thonerde mit dunkelrother Farbe nieder.

Wird Selenium mit trockenem Cyankalium und Cyaneisen gemischt und geschmolzen, so entbindet sich Stickstoffgas mit etwas Selenkohlenstoff, und man erhält, nebst unauflöslichem Seleneisen, ein in Wasser auflösliches Selenio-Cyanur von Kalium. Die Auflösung enthält kein Eisen, und zur Syrupsdicke abgeraucht, setzt sie das wasserfreie Selenio-Cyanur in Krystallen ab, welche denen des Sulfo-Cyanurs ähnlich sind. Sie ertragen beim Ausschluſs der Luft eine höhere Temperatur. Von Säuren werden sie zersetzt und Selenium daraus gefällt. Was dabei aus dem Cyanogen wird, und welche Verbindungen daraus entstehen, ist noch nicht untersucht. Man weiſs nur, daſs das Selenio-Cyanur des Kaliums eben so

von Salzen mit schwächeren Basen, wie von freien Säuren, zerlegt wird.

Selenium hat endlich auch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und fetten Oelen aufgelöst zu werden; aber es wird nicht von den flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Selenium in Baumöl ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden ist sie bleichroth und hat ein unklares Ansehen. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert im Gestehen ihre rothe Farbe; diese kommt aber wieder, wenn sie geschmolzen wird. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selenium hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oels zersetzt.

Selensaure Salze. Die Selensäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie trennt das Silberoxyd von der Salpetersäure, und das Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure als von der Salzsäure. Sie verjagt durch ihre geringere Flüchtigkeit sowohl Salzsäure, als Salpetersäure von stärkeren Basen; aber sie muſs dagegen, durch ihre eigene Flüchtigkeit, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arseniksäure und der Boraxsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie in der Verwandtschaft der Arseniksäure nahe zu kommen, oder vielleicht dieser etwas nachzustehen. Ihre neutralen Salze mit alkalischer Base besitzen, so wie die phosphorsauren, arseniksauren und boraxsauren, die Eigenschaft, einen alkalischen Geschmack zu haben und alkalisch zu reagiren. Alle neutralen Salze mit anderen Basen sind unauflöslich oder wenigstens sehr schwerauflöslich. In diesen Salzen enthält die Selensäure zweimal soviel Sauerstoff als die Base, und ihre Sättigungs-Capacität ist = 14,37. Sie giebt saure Salze von zwei Sättigungsstufen; in der ersten nimmt die Base doppelt soviel Säure als im neutralen Salze auf, und diese Salze sind alle in Wasser auflöslich. Einige Basen, z. B. Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, bringen keine sauren Salze hervor. In den sauren Salzen der ersten

Sättigungsstufe, die ich der Kürze wegen Biseleniate nennen will, enthält die Säure viermal soviel Sauerstoff als die Base. Diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, reagiren deutlich sauer, und man kann keine völlig neutrale Verbindung der Selensäure mit einem Alkali auf eine andere Weise erhalten, als wenn man Auflösungen des neutralen mit dem sauren Salze mischt, bis dafs die Flüssigkeit nicht mehr reagirt; aber im Abdampfen scheidet sich das saure Salz in Krystallen ab, und das sogenannte neutrale bleibt in der Auflösung zurück und reagirt alkalisch. In der höchsten Sättigungsstufe, die ich Quadriseleniat nennen will, ist die Base mit 8mal soviel Sauerstoff, als im neutralen, verbunden. Ich weifs wenig mehr von dieser Klasse von selensauren Salzen, als dafs sie mit einigen Basen, besonders mit den Alkalien, wirklich existiren.

Die Selensäure ist im Gegentheil sehr wenig geneigt, basische Salze zu bilden; selbst mit solchen Basen, die mit anderen Säuren leicht basische Salze geben, z. B. mit Bleioxyd kann man durch Digestion mit kaustischem Ammoniak kein basisches, selensaures Salz erhalten, obgleich neutrales selensaures Bleioxyd sonst in der Destillation einen Theil seiner Säure verliert und ein basisches Salz zurückläfst. Mit Kupferoxyd giebt sie jedoch sehr leicht eine basische Verbindung. Ich habe aber nicht Gelegenheit gehabt, das relative Verhältnifs der Säure und der Basis in den basischen Salzen zu untersuchen.

Selensaure Salze sind öfters, wenn sie auch nur äufserst gelinde gebrannt werden, einer partiellen Zersetzung unterworfen, und diese rührt von fremden, brennbaren Stoffen her, wovon sich gewöhnlich bei jeder Behandlung eine kleine Quantität, besonders vom Filtrirpapier, einmengen kann. Es wird ein kleiner Theil der Selensäure zersetzt, und Selenium bleibt in Verbindung mit dem Radikal der Basis zurück. Alkalische Salze werden dann mit einer röthlichen Farbe aufgelöst, und Säuren schlagen daraus Selenium nieder; und wenn die Erdsalze in Salzsäure aufgelöst werden, bleibt Selenium in

rothen Flocken unaufgelöst zurück. Dieser Umstand trifft nicht ein, wenn man das Salz vor dem Brennen mit ein wenig Salpeter mischt, dessen Säure dann vorzugsweise zersetzt wird.

Werden selensaure Salze, die entweder ein Alkali oder eine Erde zur Base haben, mit Kohlenpulver gemengt und erhitzt, so wird Selenium reducirt, aber es erhält sich in Verbindung mit dem Radikal der Base. Aus der Verbindung mit den eigentlichen Erden wird es im Glühen verjagt. Es entsteht bei diesen Zersetzungen keine Verpuffung.

Die Selensäure giebt ihren Salzen keinen von der Säure abhängenden eigenthümlichen Geschmack. Die alkalischen Salze haben einen schwachen, aber rein salzigen Geschmack, welcher demjenigen der salzsauren und phosphorsauren Salze gleich kommt. Die Erd- und Metallsalze schmecken nach der Base, eben so wie es mit den Salzen anderer Säuren der Fall ist.

1. Selensaures Kali. Das neutrale Salz ist beinahe in allen Proportionen in Wasser auflöslich. Nach Abdampfung, bis zur Consistenz des Honigs, überzieht es sich mit einer Salzrinde, die aus kleinen Krystallkörnern besteht, deren Form ich nicht habe bestimmen können. Diese Körner setzen sich auch am Boden des Gefäſses ab. Es schieſst während de- Erkaltens der Flüssigkeit nicht an, sondern es muſs fortwährend abgedampft werden. Es trocknet endlich zu einer unebenen schroffen Salzmasse ein, die sich in der Luft ein wenig anfeuchtet. Im Feuer flieſst es bei angehendem Glühen, und ist dann gelblich, aber es wird weiſs im Abkühlen. Dieses Salz ist in Alkohol nicht auflöslich.

Das Biseleniat schieſst nur langsam an, nachdem die Masse die Consistenz eines dünnen Syrups erhalten hat; sie bildet während der Abkühlung federähnliche Krystalle, welche endlich die ganze Masse anfüllen, so daſs sie gesteht. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird zum geringen Theil in Alkohol aufgelöst; unter fortgesetztem Glühen giebt es die überschüssige Säure ab.

Das Quadriseleniat ist nicht zum Anschiefsen zu bringen, und wenn es eingetrocknet wird, so zerfliefst es sehr schnell.

2. Selensaures Natron. Das neutrale Salz löst sich mit der gröfsten Leichtigkeit in Wasser auf. Es schmeckt wie Borax. Nachdem die Aflösung dieses Salzes die Consistenz eines Extrakts erhalten hat, setzt sie unter fortgesetztem Abdampfen, aber nicht durch Abkühlung, kleine Krystallkörner ab, und die Oberfläche der Flüssigkeit wird mit einer emaille-weifsen Rinde überzogen. Völlig eingetrocknet, erhält es sich in der Luft unverändert. Es wird nicht von Alkohol aufgelöst.

Das Biseleniat *schiefst erst an, nachdem seine Auflösung bis zur Consistenz von Syrup abgedampft worden ist, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte sich selbst überlassen wird.* Es bildet eine Sammlung theils sternförmiger Figuren, theils kleiner Graupen, die aus concentrischen Strahlen bestehen. *Das Salz fatiscirt nicht, aber wenn es erhitzt wird, so verliert es Wasser, und schmilzt dann zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche nach der* Abkühlung weifs, krystallinisch und im Bruch strahlig ist. Bei angehendem Glühen entweicht die überschüssige Selensäure als ein weifser Rauch, und läfst endlich das neutrale Salz zurück.

Das Quadriseleniat schiefst in Strahlen an, wenn es der freiwilligen Abdampfung überlassen wird. Es fatiscirt nicht.

3. Selensaures Ammoniak. Man erhält das neutrale Salz, wenn Selensäure in einem kleinen Ueberschufs von concentrirtem Aetzammoniak aufgelöst wird und man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäfse an einem warmen Orte stehen läfst. Es schiefst dabei allmählig an, und die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an.

Das Biseleniat bildet sich, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes sich selbst überlassen wird, wobei Ammoniak mit verdampft und eine strahlige, krystallinische Salzmasse sich absetzt. Sie verändert sich nicht an der Luft.

Das Quadriseleniat wird erhalten, wenn das vorhergehende Salz entweder in der Wärme abgedampft, oder mit mehr Säure gemischt wird. Man kann es nicht zum Anschiefsen bringen; wenn es bis zur Trockne abgedampft wird, so zerfliefst es bald wieder in der Luft.

Wird selensaures Ammoniak für sich in einem Destillationsgefäfse erhitzt, so entweicht erst Ammoniak und Wasser, dann fängt das Salz sich so zu zersetzen an, dafs der Wasserstoff des Ammoniaks die Selensäure reducirt; es entwickeln sich darauf Stickstoffgas und Wasser in Menge. Es wird ein wenig Quadriseleniat sublimirt und geht mit der Flüssigkeit in die Vorlage über, oder es setzt sich bisweilen in trockener Form im Gewölbe der Retorte ab, und am Boden fliefst geschmolzenes Selenium. Die Zersetzung dieses Salzes geschieht mit heftigem Aufbrausen, aber ohne Verpuffung, wenigstens bei den kleinen Quantitäten, mit welchen ich sie zu versuchen Gelegenheit gehabt habe.

4. Selensaure Baryterde. Die neutrale Verbindung ist ein in Wasser unauflösliches, weifses Pulver, welches die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers nicht verändert, und welches sowohl in Selensäure, als in Salzsäure und Salpetersäure auflöslich ist. Das Salz schmilzt nicht bei der Temperatur, bei welcher Glas schmilzt, und es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten.

Das Biseleniat erhält man, wenn so lange kohlensaure Baryterde in Selensäure aufgelöst wird, bis ein Aufbrausen entsteht. Wird die Auflösung abgedampft, so schiefst das Salz in runden, bisweilen an der Oberfläche polirten Körnern an, die concentrisch-strahlicht zusammengesetzt sind. Befindet sich im Salze nicht der geringste Ueberschufs von Säure, aufser dem im Biseleniat enthaltenen, und wird die Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überlassen, so schiefst sie in einer emailleweifsen, verworrenen, körnigen Salzmasse an, die nur langsam von Wasser wieder aufgenommen wird. Das neutrale Salz wird niedergeschlagen, wenn man die Auflösung mit kaustischem Ammoniak mischt.

5. Selensaure Strontianerde. Das neutrale Salz ist ein unauflösliches weifses Pulver. Man erhält das Biseleniat, wenn kohlensaure Strontianerde so lange von Selensäure aufgelöst wird, bis kein Aufbrausen mehr statt findet. Es setzt sich bei einem allmähligen Abdampfen, in der Form einer emaille-weifsen, wenig oder gar nicht krystallinischen Masse ab, und diese läfst sich sogar in kochendes Wasser, nur sehr langsam, auflösen. Das trokkene Salz schmilzt, wenn es erhitzt wird, giebt sein Wasser ab, und schwillt darauf zu einer porösen Masse an, woraus unter fortgesetztem Brennen der Ueberschufs von Säure verjagt wird. Das rückständige neutrale Salz schmilzt nicht.

6. Selensaure Kalkerde. Das neutrale Salz ist schwerauflöslich, und es wird niedergeschlagen, wenn kohlensaurer Kalk in Selensäure aufgelöst wird. Getrocknet ist es krystallinisch und weich anzufühlen, ganz so wie gefällte kohlensaure Kalkerde. Dieses Salz schmilzt im Glühen. Es greift dabei das Glas sehr stark an, und es entsteht ein Aufbrausen, wobei die Masse des Glases, aber nicht die des Salzes, sich mit Blasen anfüllt, die sich nach und nach erweitern und das Glas durchbohren, so dafs das geschmolzene Salz ausläuft. Diese Eigenschaft, welche dieses Salz mit selensaurer Talkerde und selensaurem Manganoxydul gemein hat, ist eine sehr sonderbare Erscheinung, die ich nicht recht erklären kann.

Das Biseleniat ist in Wasser auflöslich und schiefst bis zum letzten Tropfen in kleinen prismatischen Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern. Kaustisches Ammoniak zieht die überschüssige Säure aus; diese verliert das Salz ebenfalls, wenn es geglüht wird.

7. Selensaure Talkerde. Die Selensäure zerlegt kohlensaure Talkerde, ohne sie aufzulösen, und bildet ein schwerauflösliches, neutrales Salz, welches nach dem Trocknen krystallinisch ist. Dieses Salz löst sich in vielem kochenden Wasser auf und schiefst aus dieser Auflösung, unter fortgesetztem Abdampfen, in feinen Körnern an, die sich unter dem Vergröfserungsglase theils als

kleine vierseitige Tafeln, theils als kleine vierseitige Prismen zeigen. Erhitzt man dieses Salz, so giebt es sein Krystallwasser ab und wird weifs wie Emaille. Es schmilzt nicht im Glühen und verliert seine Säure nicht; aber es greift das Glas an, welches von einer Menge Blasen durchbohrt wird.

Das Biseleniat erhält man, wenn das Vorhergehende in Selensäure aufgelöst, und die überschüssig zugesetzte Säure mit Alkohol ausgezogen wird, wobei es als eine weiche, teigige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, abgeschieden wird.

8. Selensaure Thonerde. Das neutrale Salz ist unauflöslich. Man erhält es, wenn salzsaure Thonerde, die durch Abdampfung ihre überschüssige Säure verloren hat, in Wasser aufgelöst und mit dem Biseleniat des Ammoniaks gefällt wird. Eine Auflösung von Alaun wird nicht durch Selensäure niedergeschlagen, sondern dazu ist ein neutrales selensaures Alkali nöthig. Der Niederschlag ist ein weifses Pulver. Dieser Niederschlag giebt durch Glühen zuerst Wasser und nachher die Säure.

Das Biseleniat wird erhalten, wenn das Vorhergehende oder das Hydrat der Thonerde in Selensäure aufgelöst und die Flüssigkeit abgedampft wird. Es trocknet zu einer gummiähnlichen, farbenlosen, wasserklaren Masse ein.

9. Selensaure Beryllerde ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Das Biseleniat ist auflöslich und trocknet, während des Abdampfens, zu einer gummiähnlichen Masse ein, die nachher Risse erhält. Beide verlieren im Glühen ihre Säure.

10. Selensaure Yttererde bildet einen weifsen, käseähnlichen Niederschlag, der in überschüssiger Selensäure nicht auflöslich ist. Getrocknet ist sie ein weifses Pulver, welches durch Glühen zuerst Wasser und dann die Säure abgiebt.

11. Selensaure Zirkonerde ist ein weifses, unauflösliches Pulver; sie wird nicht von Selensäure aufgelöst und im Brennen zersetzt.

Das Dasein eines Körpers, welcher so nahe an der Gränze zwischen den metallischen und nichtmetallischen brennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während dafs er verschiedene charakteristische Eigenschaften, die man als dem Metalle hauptsächlich eigenthümlich ansah, z. B. den Glanz, besitzt, fehlen ihm andere ebenso wesentliche, z. B. die Eigenschaft, die Elektricität und den Wärmestoff zu leiten; und in der That sollte man jetzt, da es keine bestimmte Gränze mehr zwischen den chemischen Eigenschaften dieser Klassen giebt, auch wohl erwarten können, dafs keine solche in ihren äufseren Carakteren zu finden sein möchten. Wir haben gesehen, dafs von allen Körpern Selenium dem Schwefel am meisten und dann dem Tellurium ähnelt, so dafs es, seinen Eigenschaften nach, gerade zwischen beiden liegt.

Es sind diese die Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher Klasse von Körpern Selenium gezählt werden mufs, ob es unter die Metalle, oder mit Schwefel und Phosphor in die Klasse brennbarer einfacher Körper, für welche ich den Namen Metalloïde vorgeschlagen habe, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig sein, zu welchen es gestellt werde, da die Gränze nicht mehr scharf ist und Selenium so viel von den Eigenschaften beider hat, dafs es mit gleichem Rechte zu der einen als zu der andern dieser Klassen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man vorher als Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das specifische Gewicht. Von diesen hat das letztere aufgehört, ein auszeichnendes Kennzeichen zu sein, nachdem wir Metalle erhalten haben, die auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich würde glauben, dafs, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die Metalle zu zählen. Da Selenium diesen in einem ausgezeichneten Grade hat, und auf jedem Fall zu einer dieser Klassen gezählt werden mufs, so glaube ich, dafs es vorzugsweise unter den elektronegativen Metallen (es sind

sind diejenigen, welche Säuren bilden) aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

2. Arsenik. *(Arsenicum.)*

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor, man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus verschiedenen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Produkten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens Arsenicum. Paracelsus wufste, dafs weifses Arsenik zu einem Metall reducirt werden konnte, und seit dem Ende des 17ten Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weifses Arsenik mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theil des Gefäfses und bildet eine stahlgraue, metallisch-glänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weifses Arsenik mit 3 Theilen schwarzen Flufs mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen anderen Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, dafs der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgemacht werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten,

wenn das in der Natur vorkommende Arsenik, welches man in den Officinen oft unter dem Namen Scherbenkobalt erhält, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der gröfste Theil desselben, welcher gediegenes Arsenik ist, sublimirt, und am Boden der Retorte Arsenikkobalt, Arsenikeisen und Nickel, bisweilen auch ein wenig Silber zurückbleibt. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das Arsenik hat eine stahlgraue Farbe und vielen Glanz. Sein eigenthümliches Gewicht ist nach Lavoisier 5,76 und nach Bergmann 8,31. Es wird bei 180° verflüchtigt ohne zu schmelzen. Die Dämpfe des Arseniks haben einen starken, knoblauch- oder phosphorähnlichen Geruch, der leicht zu erkennen ist. Das Arsenik schiefst bei ihrer Condensation in tetraëdrischen Krystallen an. Man behauptet, dafs es unter starkem Druck soll geschmolzen werden können, und dafs es, einmal flüssig, in Formen ausgegossen werden könnte. Es ist sehr spröde und läfst sich leicht zu Pulver bringen. In der Luft läuft es mit schwarzer Oberfläche an. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, und mit überoxydirt-salzsaurem Kali gemengt, kann es durch einen Hammerschlag entzündet werden, wobei es äufserst gewaltsam verbrennt. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich, brennt mit einer blassen, blauen Flamme und wird in arsenichte Säure verwandelt.

Das Arsenik hat drei bekannte Oxydationsstufen: Suboxyd, arsenichte Säure und Arseniksäure.

Das Suboxyd wird erhalten, wenn das Arsenikmetall sich in der Luft oxydirt, wobei es bisweilen nur an der Oberfläche schwarz wird, bisweilen zum schwarzen Pulver zerfällt. Das Metall hat dann und wann diese Neigung in so hohem Grade, dafs es schon nach einiger Zeit zum Pulver zerfällt. Zuweilen habe ich es dagegen von solcher Beschaffenheit erhalten, dafs es sich in offenen Gefäfsen mehrere Jahre unverändert erhalten hat. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist noch nicht bekannt. Man erhält auch das Suboxyd bei der Bereitung des Ar-

seniks, wobei das sich zuerst Sublimirende ein Suboxyd ist, welches in sehr dünnen Lagern im Durchsehen bräunlich ist. Wird das Suboxyd für sich erhitzt, so wird es zerlegt, es sublimirt sich zuerst arsenichte Säure, und dann metallisches Arsenik. Uebergiefst man es mit einer Säure, so wird es auf gleiche Art zersetzt; die Säure löst arsenichte Säure auf, und metallisches Arsenik bleibt unaufgelöst zurück. Wird metallisches Arsenik mit salzsaurem Quecksilberoxydul destillirt, so erhält man ein dunkelbraunes Sublimat, welches in dünnen Lagern gelb oder roth ist, und es bleibt ein Arsenikamalgama in der Retorte zurück, das bei stärkerer Wärme auch sublimirt wird. Das dunkele Sublimat, noch einmal mit Arsenik gemischt und aufs neue sublimirt, wird nicht verändert. Es ist ein Doppelsalz von salzsaurem Quecksilberoxydul und salzsaurem Arsenikoxyd; aber es ist ungewifs, ob es dasselbe Oxyd enthält, welches sich bildet, wenn das Metall zerfällt. Es kann durch Alkali nicht abgeschieden werden, denn wenn das Doppelsalz mit einem Alkali behandelt wird, so oxydirt sich das Arsenik noch höher auf Kosten des Quecksilberoxyduls, es wird eine Portion Arsenik zugleich reducirt, das Alkali nimmt Salzsäure und arsenichte Säure auf, und es bleibt ein Arsenikamalgama unaufgelöst zurück. Die Zusammensetzung des Arsenik-Suboxyds ist noch nicht bekannt.

Die arsenichte Säure wird allgemein weifser Arsenik genannt. Sie kommt sehr selten im Mineralreich vor; aber sie macht dagegen eine gewöhnliche Handelswaare aus, die man bei der Bereitung von Zaffer oder Schmalz aus arsenikhaltigen Kobalterzen erhält. Die arsenichte Säure wird bei der Röstung dieser Erze erhalten und folgt dem hinaufsteigenden Rauch, aus welchem sie condensirt und in grofsen Behältern, an deren inwendigen Seiten sie sich absetzt, aufgefangen wird. Sie ist weifs, hat glasigen Bruch, einen herben und etwas scharfen Geschmack, der nachher süfslich ist. In Dampfgestalt hat sie keinen bestimmten Geruch; der Knoblauchsgeruch gehört blofs dem metallischen Arsenik und wird durch

Zusatz von brennbaren Stoffen leicht hervorgebracht. Wird sie in luftdicht geschlossenen Gefäſsen einer höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, so schmilzt sie zum durchsichtigen Glase von 3,699 eigenth. Gewicht, welches in der Luft allmählig wieder weiſs und undurchsichtig wird. Bis zum annähernden Glühen in offenen Gefäſsen erhitzt, wird sie weich und fängt an sich zu verflüchtigen. Unter fortwährender Hitze sublimirt sie sich als ein weiſses Pulver, welchem man, indem man es bei einer mäſsigen Hitze erweicht, seine glasige Textur giebt.

Wird die arsenichte Säure in geräumigen Gefäſsen langsam sublimirt, so schieſst sie immer in Krystallen an, deren Form ein regelmäſsiges Octaëder ist. Sie schmilzt oder erweicht dann nicht vor dem Sublimiren. Sie wird in Wasser nur sehr schwer und langsam aufgelöst. Ueber den Grad ihrer Auflöslichkeit hat man viel gestritten, weil man die Auflösung durch Kochen mit Wasser nicht dazu bringen kann, so viel aufzunehmen, als das Wasser aufgelöst zurückhalten kann. Man kann nämlich eine Auflösung von arsenichter Säure sehr bedeutend abdampfen, ohne daſs die unvollkommene Säure abgeschieden wird. Wenn sie zu krystallisiren anfängt, enthält die Auflösung zwischen $\frac{1}{32}$ oder $\frac{1}{25}$ ihres Gewichts weiſsen Arsenik. Bucholz hat gefunden, daſs 1 Theil arsenichte Säure bei + 100° $12\frac{1}{2}$ Theile Wasser, bei + 60° 22 Theile, bei + 18° 50 Theile und bei + 10° 66,6 Theile sättigt. Das aus der Auflösung Krystallisirende nimmt die Form von regelmäſsigen Octaëdern an, die kein Wasser enthalten. Die arsenichte Säure reagirt nicht auf Lackmuspapier, weder im trocknen, noch im aufgelösten Zustande. Sie besteht aus 100 Theilen Arsenik und 31,907 Theilen Sauerstoff, enthält also 24,18 pC. Sauerstoff. Ihre Sättigungs-Capacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 8,06.

Die arsenichte Säure hat eine groſse Verwandtschaft zur Salzsäure. Sie wird von gewöhnlicher Salzsäure in Menge aufgelöst, und mit wasserfreier Salzsäure giebt sie eine dicke, ölähnliche Flüssigkeit. Man erhält sie, wenn

1 Theil arsenichte Säure mit 1 ½ Theilen rothgebrannten Eisenvitriol und 3 Theilen abgeknistertes Kochsalz gemischt und destillirt wird. Man erhält dabei in der Vorlage zwei Flüssigkeiten: *a)* eine dickere wasserfreie, die beinahe der Butter ähnelt, braun und durchsichtig ist, und woraus Wasser arsenichte Säure abscheidet, und *b)* eine dünnere, gelbe, wasserhaltige Flüssigkeit, die weniger arsenichte Säure und mehr Salzsäure enthält. Man erhält sie ebenfalls, wenn 1 Theil metallisches Arsenik mit 6 Theilen salzsaurem Quecksilberoxyd gemischt und destillirt wird. Es geht dann eine dampfende, dickflüssige Flüssigkeit *(butyrum arsenici)* in die Vorlage über. Sie wird auch erhalten, wenn man Arsenik in gasförmigem Salzsäuresuperoxydul erhitzt, wobei es sich entzündet und zu dieser Verbindung verbrennt. Diese Flüssigkeiten sind Doppelsäuren, analog mit der, die man aus phosphorichter Säure und Salzsäure erhält, oder nach der andern Theorie sind sie Verbindungen des Arseniks mit Chlor. Wird metallisches Arsenik mit Jodsuperoxyd behandelt, so verbinden sie sich. Ist letzteres vorwaltend, so hat die Verbindung eine dunkel purpurrothe Farbe. Sie wird vom Wasser aufgelöst. Mit verschiedenen Pflanzensäuren kann die arsenichte Säure verbunden werden, ohne dafs diese Verbindungen defswegen die Eigenschaften der Salze besitzen. Ich mufs jedoch anführen, dafs die meisten krystallisirten Verbindungen, die man beschrieben hat, nichts anders gewesen sind, als arsenichte Säure, verunreinigt mit etwas von der Säure der Flüssigkeit, in welcher beide zusammen aufgelöst waren. Wird trockenes essigsaures Kali mit gleichen Theilen weifsen Arsenik destillirt, so erhält man eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und arsenichter Säure, die einen höchst unerträglichen, stinkenden Geruch hat, und die mit so grofser Heftigkeit aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, dafs sie sich erhitzt und sich endlich entzündet, wobei sie mit einer rothen Flamme brennt und Dämpfe von arsenichter Säure ausstöfst.

Die arsenichte Säure wird in Gewerben und Künsten

sehr viel angewandt, besonders in Färbereien, Kattundruckereien, bei der Bereitung des Glases, wobei sie zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxydul gefärbt wird, als Arzeneimittel und zur Bereitung von Operment und Scheeleschem Grün. Der Handel mit arsenichter Säure ist immer unter sehr strenge Aufsicht gestellt, und es ist anderen nicht erlaubt, diese Waare zu kaufen, als denjenigen, die vor gesetzlichen Behörden zeigen können, dafs sie für ihre Gewerbe oder Handtierungen unentbehrlich ist. Im entgegengesetzten Fall ist sowohl der Käufer als der Verkäufer zu einer sehr strengen gesetzlichen Verantwortung verbunden.

Die Arseniksäure wurde von Scheele entdeckt. Man erhält sie, wenn 8 Theile arsenichte Säure mit 2 Theilen concentrirter Salzsäure von 1,2 eigenth. Gewicht gekocht wird, die man mit 24 Theilen Salpetersäure von 1,25 eigenth. Gewicht in kleinen Portionen versetzt. Das Gemenge wird im gläsernen Gefäfse, bis es die Consistenz von Syrup erhalten, destillirt. Die Säure wird darauf in einen Platinatiegel gegossen und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher es lange erhalten wird, damit alle Salpetersäure verjagt werde. Im Glühen wird ein Theil der Säure zersetzt und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arseniksäure und aus arsenichter Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere unaufgelöst zurückläfst. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenichte Säure verwandelt.

Die Arseniksäure trocknet im Abdampfen zur syrupähnlichen Masse ein, die beim Verjagen des Wassers undurchsichtig und salzähnlich wird. Läfst man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach Mitscherlichs Versuchen, bei einem gewissen Punkt, grofse Krystalle, die noch leichter als der salzsaure Kalk zerfliefsen. Sie ist eine der stärkeren Säuren, und verjagt, unterstützt durch Wärme, alle flüchtige Säuren. Die Arseniksäure besteht aus 100 Th.

Arsenik und 53,17 Th. Sauerstoff, und enthält 34,7 pC. Sauerstoff. Ihre Sättigungs - Capacität ist $\frac{2}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 13,88. Der Sauerstoff in der arsenichten Säure verhält sich zum Sauerstoff in der Arseniksäure wie 3 : 5, eben so wie es beim Phosphor der Fall ist. Ob die Arseniksäure, so wie die Phosphorsäure, mit Salzsäure zu einer Doppelsäure verbunden werden kann, ist noch nicht untersucht.

Arsenik und Wasserstoff. Das Arsenik verbindet sich mit Wasserstoff in zwei Verhältnissen: 1) Arsenikwasserstoff in fester Form, wird erhalten, wenn man bei der Zersetzung des Wassers durch die Elektricität sich des Arsenikmetalls als negativen Leiters bedient. Der Wasserstoff, welcher sich vom Wasser entwickeln sollte, verbindet sich dann mit dem Arsenik und scheidet sich vom Metall in kastanienbraunen Flocken ab. Diese Verbindung kann gesammelt und getrocknet werden, ohne sich zu verändern. In Stickstoffgas kann sie bis zum braunen Glühen erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. In Sauerstoffgas entzündet sie sich im Erhitzen, brennt und giebt Wasser und arsenichte Säure. 2) Arsenik - Wasserstoffgas wurde von Scheele entdeckt. Man erhält diese Gasart, wenn Zinn oder Zink mit feingepulvertem Arsenikmetall gemischt und in concentrirter Salzsäure aufgelöst wird. Thénard schreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Theil metallischen Arseniks zusammen zu schmelzen, diese Legirung darauf mit mehr gepulvertem Arsenik zu mischen, das Gemenge mit concentrirter Salzsäure zu übergiefsen und es in einem passenden Apparat zu erwärmen. Nach Serrullas erhält man dieses Gas am leichtesten, wenn man 2 Theile Schwefelantimon mit 2 Theilen sauren weinsteinsauren Kali und 1 Theil arsenichter Säure mischt, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen läfst. Man erhält dann einen metallischen Regulus, der die Eigenschaft hat, wenn er mit Wasser übergossen wird, Arsenikwasserstoffgas zu entbinden; man mufs ihn daher nicht mit nassen Händen berühren und ihn in trockenen Gläsern

aufbewahren. Um das Arsenikwasserstoffgas vermittelst dieser Metallmischung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit Wasser angefüllte, umgestürzte, gläserne Glocke zu bringen, wo sich dann das Gas nach und nach bildet, und in der Glocke ansammelt. Man hat angegeben, dafs das Arsenik in dieser Gasart mit verschiedenen Antheilen Wasserstoff verbunden sein sollte, aber diese Angabe ist unrichtig, und rührt davon her, dafs man, nach ungleichen Zusätzen von Arsenik, verschiedene Quantitäten von Arsenikwasserstoffgas, mit reinem Wasserstoff gemengt, erhalten hat, welches letztere immer entstehen mufs, so oft die Menge des Arseniks nicht zur Sättigung des entbundenen Wasserstoffs hinreicht. Diese Gasart ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft permanent; aber bei einer Kälte von 40 Graden wird sie zu einer klaren, ätherartigen Flüssigkeit condensirt, die bei einer, wenige Grade höheren Temperatur, sogleich ihre Gasform wieder annimmt. In trockenen und wohl verschlossenen gläsernen Gefäfsen aufbewahrt, erleidet sie keine Veränderung. Ihr Geruch ist stinkend und sehr unangenehm, und dem des Arseniks nicht ganz ähnlich. Sie tödtet Thiere, die davon einathmen, auch wenn sie weniger als $\frac{1}{10}$ der eingeathmeten Luft ausmacht. Diejenigen, welche mit dieser Gasart Versuche angestellt haben, und die von den kleinen Quantitäten, deren Ausgang aus den Gefäfsen man oft bei den Versuchen nicht hindern kann, eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und der hartnäckigsten Verstopfung befallen worden, gegen welche man warmen Thee und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser als die besten Linderungsmittel benutzt hat. Dieses Gas hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es röthet das Lackmuspapier nicht und verändert keines der gewöhnlichen Reagentien aus dem Pflanzenreich. Zu Alkalien und Erden scheint es keine Verwandtschaft zu haben, und wird von ihren Auflösungen in Wasser nicht absorbirt. Es wird von luftfreiem Wasser nicht eingesogen; aber wenn es über Wasser, welches Luft enthält,

aufbewahrt wird, so setzt sich das Arsenik nach und nach gröfstentheils in metallischem Zustande ab, und es bleibt endlich ein gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemischt, kann es sowohl durch den elektrischen Funken, als durch einen brennenden Körper angezündet werden, wobei es mit einem Knall verbrennt. Setzt man bei der Mischung der Gase zu wenig Sauerstoffgas zu, so brennt nur der Wasserstoff, und das Arsenik wird in metallischer Form gefällt. Wird ein Theil des Gases mit 5 Theilen Sauerstoffgas oder mit 4 bis 6 Theilen atmosphärischer Luft gemischt, so entsteht kein Verbrennen, wenn man versucht, das Gemenge anzuzünden. 100 cub. Zoll Arsenikwasserstoff haben nach Stromeyer $61\frac{1}{2}$ cub. Zoll Sauerstoffgas nöthig, um zu arsenichter Säure und Wasser völlig verbrannt zu werden. Dagegen schreibt Thénard 2 mal so viel Sauerstoffgas als Arsenikwasserstoffgas vor, wenn das Verbrennen vollständig werden soll. Die von Stromeyer und Tromsdorff zur Ausmittelung der quantitativen Zusammensetzung des Gases angestellten Versuche, sind nicht so genau, dafs man die Zusammensetzung bis auf die Hunderttheile kennt. Nach Stromeyer's Angaben, die mehr Vertrauen, als die von Tromsdorff, verdienen, besteht es aus ungefähr 90 Theilen Metall und 10 Theilen Wasserstoff. Thénard und Gay-Lussac haben gefunden, dafs das Gas so viel Wasserstoff enthält, dafs, wenn das Arsenik von anderen Metallen absorbirt wird, reines Wasserstoffgas zu 1,4 mal vom Volumen des Arsenikwasserstoffgases zurückbleibt. Wenn man in dieser Gasart Schwefel, Zinn, Kalium, Natrium u. m. a. erhitzt, so verbinden sie sich mit dem Arsenik, und der Wasserstoff bleibt rein zurück. Eine höhere Temperatur, z. B. die blofse Hitze einer Weingeistlampe, soll, nach Gay-Lussac, hinreichend sein, das Arsenik und den Wasserstoff von einander zu scheiden. Wenn man in eine Glocke, die Arsenikwasserstoffgas enthält, über Quecksilber das Superoxydul der Salzsäure einläfst, so zündet sich jedes hereinkommende Gas-

bläschen an, es bildet sich wasserhaltige Salzsäure, und es entsteht ein brauner Rauch, welcher Arsenikwasserstoff in fester Form ist.

Diese Gasart wird weder von einem Aufguſs von Galläpfel, noch vom Schwefelwasserstoffgas, noch von den Schwefelalkalien verändert. Sie wird aber nach Stromeyer's Versuchen von Salpetersäure, Königswasser, Salzsäuresuperoxydul und von kochendheiſser Schwefelsäure zersetzt, und giebt nach der Zersetzung, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger hinreichend war, Wasser und Arsenik, arsenichte Säure oder Arseniksäure. Von Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. m. a. wird sie nicht verändert. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest behalten, werden davon reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch ausgeschieden, theils als arsenichte Säure niedergeschlagen. In diesen Fällen bleibt ein mit dem des Arsenikwasserstoffgases gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Dieses widerspricht aber offenbar den Resultaten, die Gay-Lussac und Thénard erhalten haben, und verdient also eine nähere Prüfung. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich salzsaures Quecksilberoxyd aus; man kann dadurch in anderen Gasarten einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas entdecken, auch wenn dieses nur $\frac{1}{10000}$ davon ausmacht. Wenn das Gas mit diesem Salze in Berührung kommt, scheidet sich sogleich ein Häutchen von arsenichter Säure, mit salzsaurem Quecksilberoxydul vermischt, ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lage, welche aus Quecksilber und Arsenik besteht, und welches sich allmählig oxydirt und dunkeler wird. Nachdem die gegenseitige Einwirkung des Gases und der Flüssigkeit aufgehört hat, bleibt reines Wasserstoffgas zurück, und das Arsenik befindet sich in der Auflösung als arsenichte Säure, wenn die Menge des Quecksilbersalzes hinreichend gewesen ist; hat aber dieses nicht statt gefunden, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt; werden sie dann zusammen geschüttelt, so erhält man ein Amalgama von Queck-

silber und Arsenik. Es treffen gleiche Zersetzungserscheinungen ein, wenn das Gas in Blasen durch eine Auflösung des Sublimats geleitet wird. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist. Kupferoxydsalze werden von dieser Gasart zu Oxydulsalzen reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch, theils in Verbindung mit Kupferoxyd als arsenichte Säure abgesetzt.

Arsenikwasserstoffgas wird nicht von Alkohol oder Aether verändert. Fette Oele condensiren eine geringe Menge davon, wobei sie eine dunklere Farbe und gröſsere Consistenz annehmen. Unter den flüchtigen Oelen wirkt das Terpenthinöl besonders stark darauf. Das Arsenik wird oxydirt und condensirt. Das Oel wird dick, milchicht, röthet das Lackmuspapier und setzt eine Menge kleiner weiſser Krystalle ab, die, wenn sie auf glühenden Kohlen verbrannt werden, sowohl nach Arsenik, als nach Terpenthin riechen.

Schwefelarsenik. Das Arsenik kann, so wie der Phosphor, mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Der Schwefel erhält davon eine dunkelere Farbe, bleibt nach dem Erkalten lange weich, und giebt pulverisirt ein gelberes Pulver als reiner Schwefel. Je mehr Arsenik es enthält, je schöner wird die Farbe des Pulvers. Destillirt man ein solches Gemenge, so geht erst Schwefel über, und nachher wird das Destillat mehr und mehr arsenikhaltig. Dieses ist nicht ein Gegenbeweis, daſs Schwefel und Arsenik nicht in bestimmten Verhältnissen verbunden werden können, sondern nur daſs alle bestimmten Verbindungen zwischen Schwefel und Arsenik von geschmolzenem Schwefel aufgelöst werden können. Wir kennen davon drei bestimmte Verbindungen, nämlich: 1) Schwarzes Schwefelarsenik, welches man erhält, wenn die rothe Schwefelungsstufe oder das Realgar mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas ins Bräunliche ziehendes, Pulver verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ähnelt es dem braunen

Bleisuperoxyd. In Destillationsgefäſsen erhitzt, wird es zerlegt; es sublimirt sich erst gewöhnliches Schwefelarsenik, und dann kommt metallisches Arsenik. 2) Rothes geschwefeltes Arsenik. Man erhält dieses, wenn Schwefel mit metallischem Arsenik oder mit arsenichter Säure, die in Ueberschuſs zugesetzt worden sind, zusammengeschmolzen wird. Wenn der Schwefel und das Arsenik rein sind, so erhält man eine geschmolzene Masse, die nach der Abkühlung durchsichtig, schön rubinroth ist (Arsenikrubin), und die unverändert überdestillirt werden kann. Diese Verbindung kommt im Mineralreich krystallisirt vor, und wird in der Mineralogie Realgar genannt. Sie enthält 29,96 pC. Schwefel, oder 100 Theile Arsenik nehmen darin 42,85 Theile Schwefel auf. Realgar wird zur Bereitung des sogenannten weiſsen indischen Feuers angewandt, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Theilen Salpeter, 7 Theilen Schwefelblumen und 2 Theilen Realgar genau gemischt und entzündet werden. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farbenlos. Eine damit gefüllte Büchse, 10 Zoll im Durchmesser, die an der Seeküste angezündet war, gab ein Feuer, welches in der See auf einen Abstand von 40 Seemeilen gesehen werden konnte. Es wird auch zuweilen angewandt, um auf dem Theater einen ungewöhnlichen Glanz hervorzubringen. 3) Gelbes geschwefeltes Arsenik wird erhalten, wenn eine Auflösung von arsenichter Säure in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist schön citronengelb und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefäſsen erhitzt, schmilzt er erst und wird darauf sublimirt. Wenn man dabei mit einer gröſseren Portion auf einmal operirt, findet man, daſs das, was zuletzt überdestillirt, reicher an Arsenik ist, als das zuerst übergegangene. Wird es in offenen Gefäſsen erhitzt, so brennt es mit einer blaſsblauen, schwachen Flamme, mit dem Geruch der schwefelichten Säure und weiſsem Rauch. In einem Kolben erhitzt, giebt es ein wenig sublimirte arsenichte Säure, die

auf Kosten der im Gefäſse befindlichen Luft gebildet wird. Diese Verbindung kommt in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen des Vorhergehenden gemengt, in der Natur krystallisirt vor. Sie wird in der Mineralogie Auripigment oder Operment genannt. Gelbes Schwefelarsenik, sowohl das natürliche als das künstlich bereitete, welches gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von 25 Theilen weiſsen Arsenik und 18 Theilen Schwefel bereitet wird, dient als eine Malerfarbe, sowohl in Wasser als in Oel. Mit letzterem trocknet es spät und hat einen unangenehmen Geruch, es schwärzt auch die Bleifarben, die in der Nähe desselben sich befinden. Es enthält 39,08 pC. Schwefel. 100 Theile Arsenik verbinden sich darin mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Schwefel, als im Vorhergehenden, d. i. mit 64,27 Theilen, und es ist also der arsenichten Säure proportional. Das rothe muſs folglich einer niedrigeren Oxydationsstufe des Arseniks entsprechen, worin das Metall mit nur $\frac{3}{5}$ so viel Sauerstoff, wie in der arsenichten Säure, verbunden ist. Es scheint keine der Arseniksäure entsprechende Verbindungsstufe zwischen Arsenik und Schwefel zu existiren, denn eine Auflösung von Arseniksäure wird von Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, und wenn man feuchte Arseniksäure in fester Form dem Schwefelwasserstoffgas aussetzt, so wird zwar die Säure zersetzt und das Gas absorbirt, aber es scheint, als wäre die Verbindung ein mechanisches Gemenge von Schwefel mit gelbem Schwefelarsenik, welches mit Hinterlassung von Schwefel in Aetzammoniak aufgelöst wird. — Laugier hat nach einer von Haüy geäuſserten Vermuthung, hinsichtlich der dem Ansehen nach ähnlichen Krystallform der beiden letzteren Schwefelungsstufen des Arseniks, zu zeigen gesucht, daſs sie Verbindungen von der arsenichten Säure und einem Schwefelarsenik wären, worin 100 Theile Metall 71,3 Theile Schwefel aufnehmen. Offenbar war die von Laugier erhaltene arsenichte Säure durch Röstung gebildet; denn als ich seinen Versuch im luftleeren Raume wiederholte, entstand keine Spur davon, und es verdient

versucht zu werden, ob Schwefelarsenik durch Röstung immer anfangs mehr Arsenik als Schwefel verliert, bis dafs das Rückständige die von Laugier angegebene Zusammensetzung erhält, die jedoch nicht mit der Lehre von bestimmten Proportionen übereinzustimmen scheint, wenn sie nicht eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen ist, wovon die eine der Arseniksäure und die andere der arsenichten Säure proportional wäre, und worin die erstere doppelt so viel Schwefel als die letztere enthielte.

Schwefelarsenik mit Schwefelalkalien. Das gelbe Schwefelarsenik verbindet sich leicht mit den ersten Schwefelungsstufen der *elektropositiven Metalle.* Vom Schwefelkalium wird es mit der gröfsten Leichtigkeit aufgenommen, bis dafs dieses so viel davon gebunden hat, dafs das Arsenik 3 mal so viel Schwefel wie das Kalium enthält. Diese Verbindung ist in Alkohol schwerauflöslich, und schlägt sich durch Zusatz davon in Form einer dicken, ölähnlichen, gelben Flüssigkeit nieder. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn gelbes Schwefelarsenik mit kaustischem Kali digerirt wird; sie enthält aber alsdann auch arsenichtsaures Kali. Säuren schlagen daraus gelben Schwefelarsenik nieder. Im ersten Fall entbindet sich zugleich Schwefelwasserstoff durch die Zersetzung des Schwefelkaliums, im letzteren aber nicht, weil der Schwefelwasserstoff und die arsenichte Säure einander zerlegen. Ammoniak löst das gelbe Schwefelarsenik leicht auf und giebt die nämliche Verbindung. Die Auflösung ist beinahe farbenlos. Das Schwefelarsenik setzt sich durch Verdampfen des Ammoniaks wieder ab. Braconnot schlug vor, diese Auflösung als Färbungsmittel zu gebrauchen. Man sollte das Zeug in die Flüssigkeit tauchen, und es dann in der Luft trocknen lassen. Es wird schön gelb, aber die Farbe sitzt an dem Zeuge nicht fest, sondern läfst sich mit blofsem Wasser ganz auswaschen. Mit Erdsalzen gemischt, erhält man ähnliche Verbindungen; diese sind aber im Wasser schwerauflöslich, und schlagen sich daher aus concentrirten Auflösungen in Form eines gelben

Pulvers nieder, das man durch schwachen Weingeist abwaschen muſs, um zu verhindern, daſs es sich während des Waschens nicht auflösen möge. Mit den Metallsalzen bekommt man auch entsprechende Niederschläge, aber wenn man Oxydhydrate mit dieser Auflösung digerirt, werden die dadurch enstandenen Verbindungen nicht immer von einer proportionalen Zusammensetzung, weil sich ein Theil des Arseniks in Arseniksäure verwandelt, und also mehr Metall aus dem Oxyd hergestellt wird.

Digerirt man die Auflösung von gelbem Schwefelarsenik in Schwefelkalium mit einem Ueberschuſs von Schwefelarsenik, so verändert dieser seine Farbe, wird nach und nach roth, und verwandelt sich endlich ganz in rothes Schwefelarsenik. Dieses geschieht, indem das Schwefelkalium mehr Schwefel von dem unaufgelösten aufnimmt, und entweder eine noch höhere Schwefelungsstufe des Arseniks bindet, oder in Maximum geschwefelt wird. Was von diesen beiden statt findet, ist nicht untersucht. Man könnte vermuthen, daſs dabei eine der Arseniksäure proportionale Schwefelungsstufe mit dem Schwefelkalium in Verbindung tritt.

Auch das rothe Schwefelarsenik kann sich mit dem Schwefelkalium verbinden, obgleich weit schwieriger. Digerirt man fein gepulvertes Rauschgelb mit Schwefelkalium oder mit kaustischem Kali, so wird es, wie vorhin gesagt, bald schwarz, und wenn man dann die Auflösung mit einer Säure sättigt, schlägt sich nur gelbes Schwefelarsenik nieder. Setzt man aber die Digestion weiter fort, so löst sich endlich auch das schwarze Schwefelarsenik auf, und dann schlagen die Säuren daraus rothes Schwefelarsenik nieder.

Mit Phosphor verbindet sich das Arsenik leicht, wenn sie zu gleichen Theilen in einer gläsernen Retorte oder unter Wasser zusammengeschmolzen werden. Man erhält auch diese Verbindung, wenn Phosphor und arsenichte Säure zusammengekocht werden. Die Verbindung ist schwarz, glänzend, spröde und muſs unter Wasser aufbewahrt werden.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit den Metallen. Die geschmeidigen werden davon spröde, und die schwerschmelzenden leichtflüssiger.

Selenarsenik erhält man, wenn metallisches Arsenik in schmelzendem Selenium aufgelöst wird. Die Verbindung schmilzt leicht, sie ist schwarz von Farbe und weniger flüchtig als jeder ihrer Bestandtheile, weswegen, was man von dem einen oder anderen in Ueberschuſs zugesetzt hat, durch Sublimiren abgeschieden werden kann. In der Rothglühhitze geräth es ins Kochen und giebt ein Sublimat, welches Selenarsenik in Maximum zu sein scheint, das Rückständige flieſst nachher bei fortgesetztem, gelindem Glühen ohne Aufwallung. In voller Weiſsglühhitze destillirt auch dieses in Tropfen über. Nach der Abkühlung ist es schwarz, mit einem Stich ins Braune, mit spiegelglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruch.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die Verbindung geschieht mit starker Entwickelung von Wärme. In Wasser gelegt, zerfällt sie; das Kalium wird zu Kali oxydirt; es entwickelt sich Wasserstoff, und das Arsenik verwandelt sich zu braunem Arsenikwasserstoff, welcher in Flocken abgeschieden wird.

Das Arsenik scheint die stärkeren Salzbasen zersetzen zu können. Kocht man metallisches Arsenik mit einer concentrirten Kalilauge, so wird das Metall, bei einer gewissen Concentration, zur Säure oxydirt, und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Wenn fein pulverisirtes Arsenik in einer Retorte mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entwickelt sich anfangs ein wenig Wasserstoffgas, die Masse schwillt auf, wird äuſserlich, wo die Hitze am stärksten gewirkt hat, braun, und in ihrem Innern schwarz. Es ist jedoch wahrscheinlich, daſs sie nicht Arsenikkali ist, sondern eine Verbindung von arseniksaurem Kali mit Kali und Arsenikkalium. Wird diese Masse herausgenommen und mit Wasser angefeuchtet, so zerfällt sie darin und entwickelt einige Augenblicke Arsenikwasserstoffgas; die Masse besteht dann

aus

aus einem Gemisch von Kali und arseniksaurem Kali mit Arsenik. Dieses wurde zuerst von Gehlen wahrgenommen, welcher, der unerwarteten Entwickelung dieses Gases ausgesetzt, ein Opfer dieses Versuchs wurde und nach achttägigen fürchterlichen Plagen starb. Gay-Lussac hat die von Gehlen erhaltenen Resultate wiederholt und bestätigt. Er glaubt, daſs man bei der Einwirkung des Arseniks auf das Alkali kein Arsenikwasserstoff erhält, weil die Temperatur dabei so hoch ist, daſs dieses Gas zersetzt wird. Gay-Lussac fand, daſs, wenn man Dämpfe von Arsenik über glühenden kaustischen Baryt leitet, jenes mit der Erde sich verbindet; aber die Verbindung giebt nicht Arsenikwasserstoff, wenn man sie anfeuchtet. Das Verhalten des Arseniks zu anderen Basen ist nicht untersucht. Das Arsenik verjagt die Kohlensäure nicht, wenn es mit einem kohlensauren Alkali gebrannt wird.

Wird Arsenik mit fetten Oelen gekocht, so erhält man eine dunkele pflasterähnliche Masse, die einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet.

Die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit Salzbasen. Die beiden Säuren des Arseniks geben eigene neutrale, basische und saure Salze. Sie zeichnen sich dadurch aus, daſs, wenn sie auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt werden, sie einen starken Knoblauchsgeruch ausstoſsen, und wenn sie mit Kohlenpulver gemischt und in einer am Ende zusammengeschmolzenen gläsernen Röhre erhitzt werden, metallisches Arsenik geben. Man unterscheidet, ob sie arsenichte Säure oder Arseniksäure enthalten, daran, daſs, wenn die arsenichtsauren Salze für sich in einer solchen Röhre strenge erhitzt werden, ein Theil der arsenichten Säure sich in Krystallen sublimirt, die letzteren dagegen behalten ihre Säure, wenn sie nicht von der Base zum Theil reducirt wird, welches mit einigen arseniksauren Oxydulsalzen geschieht. In verdünnter Salzsäure aufgelöst, geben die Salze der arsenichten Säure mit Schwefelwasserstoffgas einen bedeutenden gelben Niederschlag; die arseniksauren dagegen geben damit kein Schwefelarsenik. Diese beiden Säuren machen, in ihren Verbindungen mit Salzbasen, dieselbe

merkwürdige Ausnahme von der allgemeinen Regel, wie die Säuren des Phosphors, dafs nämlich der Sauerstoff in der Säure nicht immer ein Multipel nach einer ganzen Zahl vom Sauerstoff in der Base ist. So ist z. B. in den neutralen arsenichtsauren Salzen der Sauerstoff der Base $\frac{1}{5}$ des Sauerstoffs der Säure, aber in den basischen $\frac{2}{5}$; in den neutralen arseniksauren Salzen ist der Sauerstoff der Base $\frac{2}{5}$ vom Sauerstoff in der Säure; und in den noch mehr basischen $\frac{3}{5}$ davon. In den sauren Salzen ist er $\frac{1}{5}$ des Sauerstoffs der Säure. Diese Verhältnisse sind dieselben, welche bei den Säuren des Phosphors statt finden. Auch hat Mitscherlich zu den vorher bekannten Aehnlichkeiten zwischen *Arsenik und Phosphor die höchst merkwürdige hinzugefügt*, dafs die entsprechenden phosphorsauren und arseniksauren Salze sich gewöhnlich mit einer proportionalen Quantität Wasser verbinden, und dafs sie ganz dieselbe Krystallform annehmen, so dafs es für die Figur der Krystalle ganz gleichgültig ist, ob das Radikal der Säure *Arsenik* oder *Phosphor* ist, wenn nur die anderen Bestandtheile sich in derselben relativen Sättigungsstufe befinden. Ein Umstand, woraus Mitscherlich für die chemische Proportionslehre sehr wichtige Resultate gezogen hat, die sich auch bei andern Körpern bestätigt haben, dafs nämlich: 1) die Form der zusammengesetzten Körper von der Anzahl oder dem Verhältnifs der kleinsten Theile oder Atome abhängt; und 2) dafs die einfachen oder die für einfach angesehenen Körper in einige wenige Klassen zerfallen, und dafs alle in derselben Klasse befindliche Körper in ihren Verbindungen mit einer gleichen Anzahl Partikeln oder Atomen und andere Stoffe von derselben Natur dieselbe Krystallform hervorbringen. Es ist jedoch hier nicht der Ort, mehr von dieser glücklichen Idee anzuführen, deren Ausführung dem theoretischen Theil der Wissenschaft eine reiche Ernte zu versprechen scheint, und wovon der Leser im dritten Theil eine weitere Auseinandersetzung erhalten wird.

Arsenichtsaure Salze. Diese Salze sind sehr wenig untersucht; die arsenichte Säure ist eine der schwäch-

sten Säuren, und verjagt also nur Wasser und Kohlensäure aus ihren Verbindungen. Arsenichtsaures Kali und Natron sind beide in Wasser auflöslich. Sie werden erhalten, entweder wenn arsenichte Säure mit dem kaustischen Alkali digerirt, oder mit dem kohlensauren gekocht wird. Krystallisirt kann man sie nicht darstellen, sondern sie bilden während des Abdampfens eine Art von Gallerte und trocknen nachher zu einer gelblichen Masse ein, die beim Glühen einen Theil der arsenichten Säure abgiebt. Arsenichtsaures Ammoniak wird erhalten, wenn arsenichte Säure in kaustisches Ammoniak aufgelöst wird. Es kann nicht abgedampft werden; das Ammoniak verfliegt, und die arsenichte Säure krystallisirt, ohne Ammoniak zu enthalten. Die arsenichtsaure Erden werden durch doppelte Zersetzung erhalten. Mit Ausnahme von arsenichtsaurer Strontianerde, die in Wasser auflöslich ist, sind sie unauflöslich, aber sie werden nicht selten in der Auflösung zurückgehalten, wenn sie überschüssiges Alkali enthält. Diese Reihe von Salzen verdient näher studirt zu werden.

Arseniksaure Salze. Ich werde bei der Beschreibung der meisten dieser Salze hauptsächlich dem folgen, was Mitscherlich von denselben angegeben hat. Arseniksaures Kali. Man erhält das neutrale Salz, wenn Arseniksäure mit Kali gesättigt wird. Es bildet eine nicht krystallisirende, zerfliefsende Salzmasse. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn arsenichte Säure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei die arsenichte Säure auf Kosten des Wassers oxydirt, und Wasserstoffgas entwickelt wird. Gegen das Ende der Operation erhält man auch zuweilen metallisches Arsenik. Man erhält das saure Salz, wenn man zur Auflösung des neutralen eben so viel Arseniksäure setzt, wie dieses vorher enthielt, oder wenn diese Quantität unbekannt ist, so viel, dafs ein darin getauchtes Lackmuspapier nach dem Trocknen die Röthe behält. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so erhält man grofse und schöne Krystalle, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist. Diese Krystalle sind in der Luft unver-

änderlich. Werden sie in Wasser aufgelöst, so wird das Lackmuspapier von der Auflösung geröthet, aber es nimmt während des Trocknens seine blaue Farbe wieder an. Die Auflösung dieses Salzes schlägt die Erdsalze nicht nieder, weil die sauren arseniksauren Erdsalze im Wasser auflöslich sind. Man erhält dieses Salz gleichfalls, wenn man Salpeter mit arsenichter Säure mischt und die Masse bis zum Glühen erhitzt, sie in Wasser auflöst und zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem in der Base wie 2 : 1 verhält. Man erhält arseniksaures Natron, wenn die Säure mit etwas überschüssig zugesetztem, basischem, kohlensaurem Natron gesättigt wird. Es schiefst in grofsen und schönen Krystallen an, die leicht verwittern. Die Grundform der Krystalle ist ein schiefes Prisma, deren Base ein Rhombus ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt alkalisch und zeigt übrigens völlig gleiche Verhältnisse, wie das entsprechende phosphorsaure Salz. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff 12mal so grofs wie derjenige der Base ist, oder 0,548 vom Gewichte der Krystalle ausmacht. — Wenn zu einer Auflösung dieses Salzes so viel Arseniksäure hinzugesetzt wird, dafs alle alkalische Reaction verschwindet und die Auflösung völlig neutral wird, so enthält in dieser Verbindung die Säure $3\frac{1}{3}$mal den Sauerstoff der Base, und sie ist an Zusammensetzung proportional mit dem sauren Salze von Phosphorsäure und Baryterde, welches man erhält, wenn saure phosphorsaure Baryterde mit Alkohol behandelt wird. Die Auflösung dieses Salzes wird im Abdampfen so zersetzt, dafs das vorher erwähnte Salz heraus krystallisirt, und in der Mutterlauge bleibt ein Salz zurück, welches sauer reagirt. Wenn man mit der Auflösung des krystallisirten Salzes, welche alkalisch reagirt, neutrale Salze von Blei oder Baryt niederschlägt, so wird die überstehende Flüssigkeit neutral, weil eine vollständige gegenseitige Zersetzung statt findet. Aber wenn die völlig neutrale Auflösung von arseniksaurem Natron zu dieser Fällung angewandt wird, so wird die überstehende

Flüssigkeit sauer, weil die Zusammensetzung der Niederschläge dem arseniksauren Natron, welches krystallisirt, wenn die neutrale Auflösung abgedampft wird, proportional ist. Viele Basen haben eine ausgemachte Neigung mit der Arseniksäure, so wie mit der Phosphorsäure, basische Salze zu bilden; solche sind Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und einige andere. Mischt man eine neutrale Auflösung einer dieser Basen mit der Auflösung von krystallisirtem arseniksauren Natron, so wird ein basisches Salz niedergeschlagen und die Auflösung reagirt sauer. Man erhält saures arseniksaures Natron, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes so lange mit Arseniksäure versetzt wird, bis die Auflösung salzsauren Baryt nicht mehr niederschlägt. Es krystallisirt nach dem Abdampfen in grofsen, nicht fatiscirenden Krystallen, deren Form ein grades Prisma mit rhombischer Base ist. Diese Krystalle enthalten Wasser, dessen Sauerstoff sich zum Sauerstoff der Base wie 4 : 1 verhält. Arseniksaures Ammoniak wird neutral erhalten, wenn eine ziemlich concentrirte Arseniksäure so lange mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Ueberläfst man dann den Niederschlag einer freiwilligen Verdampfung, so bilden sich nach einigen Tagen grofse und schöne Krystalle, deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Base ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt, so wie das Natronsalz, alkalisch. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so verwittern sie, verlieren die Hälfte der Base und verwandeln sich in ein saures Salz. Diese Krystalle enthalten Wasser, dessen Sauerstoff zu dem in der Base angenommenen wie 3 : 2 ist, und durch Verwittern verlieren sie blofs Ammoniak, aber nicht Wasser. Man erhält saures arseniksaures Ammoniak, wenn die neutrale Verbindung mit Säure übersättigt wird. Bei einer langsamen, freiwilligen Abdampfung, schiefst es in grofsen, regelmäfsigen Krystallen an, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist, und die in der Luft nicht verändert werden. Sie enthalten Wasser,

dessen Sauerstoff sich zu demjenigen der Base wie 3 : 1 verhält. Arseniksaures Ammoniak wird durch eine trokkene Destillation zersetzt, und giebt Ammoniak, Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Arsenik. Das saure Salz giebt zugleich arsenichte Säure und kein Ammoniak. Basisches arseniksaures Ammoniak ist, so wie das phosphorsaure, in Wasser schwer auflöslich. Man erhält arseniksauren Baryt, wenn eine Auflösung von krystallisirtem arseniksaurem Natron in eine Auflösung von salzsaurem Baryt getröpfelt wird. Der sich zuerst bildende Niederschlag verschwindet, aber bald schlägt sich die neutrale Verbindung als eine schuppicht-krystallinische Masse nieder. Es ist in Wasser sehr schwer auflöslich, aber nicht so unauflöslich, daſs es nicht unter fortgesetztem Waschen merklich aufgelöst wird. Es enthält Wasser, dessen Sauerstoff 2mal so viel, wie der der Base, beträgt, und 0,1182 vom Gewicht des Salzes ausmacht. Wenn man, anstatt das Natronsalz zum Barytsalze zu setzen, in umgekehrter Ordnung das Gemenge macht, so entsteht in der Auflösung saure arseniksaure Baryterde, und es bildet sich ein Gemenge von basischer und neutraler arseniksaurer Baryterde. Saure arseniksaure Baryterde wird erhalten, wenn Arseniksäure mit Baryterde gesättigt wird, bis daſs sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Man kann das Salz in Krystallen erhalten und es ist in Wasser leicht auflöslich. Wird arseniksaurer Baryt mit ätzendem Ammoniak behandelt, so erhält man basische arseniksaure Baryterde, ein in Wasser unauflösliches Salz, welches keine Kohlensäure aus der Luft anzieht, und worin die Säure mit $1\frac{1}{4}$mal so viel Base, wie im neutralen, verbunden ist. Arseniksaure Strontianerde verhält sich wie die arseniksaure Baryterde. Arseniksaure Kalkerde wird auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmaſsregeln, wie das Barytsalz, erhalten. Es kommt in der Natur in kleinen nadelförmigen Krystallen, oder in einer verworrenen Masse vor. Es ist dann nicht selten von etwas arseniksaurem Kobalt rosenroth gefärbt. Es wird in der Mineralogie Pharmacolith genannt, und kommt sehr selten vor.

Dieses Salz enthält 0,24 Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Base wie 3 : 1 verhält. Saure arseniksaure Kalkerde ist in Wasser auflöslich und kann in Krystallen erhalten werden. Das basische Salz ist unauflöslich. Arseniksaure Talkerde, Yttererde, Beryllerde, Thonerde und Zirkonerde, sind in Wasser unauflöslich. Die sauren Salze sind auflöslich, aber ob sie zum Krystallisiren gebracht werden können, ist unbekannt. Mit ätzendem Ammoniak behandelt, geben sie basische, im Wasser unauflösliche und in der Luft unveränderliche Salze.

Auf Pflanzen und auf lebendige Thiere wirkt dieses Metall, ohne Ausnahme, wie ein zerstörendes Gift. Die Arseniksäure und nach ihr die arsenichte Säure sind die giftigsten Verbindungen dieses Metalls. Ihre Salze und das Schwefelmetall sind es in weit geringerem Grade. Es ist eine für Jeden nützliche Kenntniſs, die Erscheinungen zu kennen, welche den Argwohn, daſs eine Vergiftung mit diesem gefährlichen Metalle statt gefunden habe, erlauben, und zu wissen, welches die Mittel sind, die man dagegen versuchen muſs. Die Symptome, welche von einer gefährlichen Dose Arsenik erzeugt werden, fangen ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes an. Zuerst fühlt der Leidende Schmerzen im Magen mit Angst begleitet, danach kommt eine brennende Hitze im Magen und in den Gedärmen, mit einem beinahe nicht zu stillenden Durst; darauf stellen sich nach einander Erbrechen, fürchterliche Kolikschmerzen und bisweilen ein gewaltsamer Durchfall ein, wobei der Mastdarm die Oberhaut verliert und angefressen wird; kalter Schweiſs, Ohnmachten, peinlicher Krampf in Armen und Beinen, Besinnungslosigkeit, Zuckungen und endlich der Tod. Dieser schreckliche Zustand kann oft 5 bis 10 Stunden und darüber dauern. Der todte Körper schwillt stark auf, und wenn er blutvoll war und die Jahreszeit warm ist, kommt er schnell in eine stinkende Fäulniſs, woran jedoch das Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen

des Magens entzündet, hie und da angefressen und zerstört; es ist jedoch nicht ohne Beispiel, daſs es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zufälle sichtbar gewesen sind. Die Gefäſse des Gehirns sind mit Blut überfüllt und nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so daſs sich hier im Gehirn ganz dieselben Erscheinungen wie beim Stickfluſs, obgleich in höherem Grade, zeigen. Da die Gesetze Leben für Leben fordern, so ist es nöthig, daſs alle diese Zeichen einer geschehenen Vergiftung auch durch die wirkliche Anwesenheit des Giftes in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, oder in den Stoffen, deren sich der Kranke durch das Erbrechen entledigt hat, bestätigt werde. Trifft man darunter kleine weiſse, schwere Körner, die, wenn sie auf glühenden Kohlen vor der Flamme des Löthrohrs erhitzt werden, mit dem bekannten Geruch des Arseniks sich verflüchtigen, oder, wenn sie am Boden einer an dem einen Ende zugeblasenen gläsernen Röhre mit Kohle zum Glühen gebracht werden, ein graues, metallisches Sublimat geben, so ist die Sache leicht entschieden. Man untersucht, ob sich solche Körner darin befinden, auf die Weise, daſs der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit ausgerührt werden, da die Arsenikkörner eher als die anderen Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arsenichter Säure daran festgesetzt haben. Ist die Vergiftung mit Arseniksäure oder mit aufgelöster arsenichter Säure geschehen, oder ist das Gift sehr fein gepulvert gewesen, so ist diese mechanische Behandlung ohne Erfolg. Man zerschneidet dann die Häute des Magens und legt sie in die Flüssigkeit, die man mit einigen Drachmen ätzendem Kali kocht, um alle arsenichte Säure, die sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und unter fortwährendem Kochen mit Salpetersäure gemischt, die man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich etwas ab-

scheidet, und bis die Flüssigkeit stark sauer und klar ist, und eine hellgelbe Farbe erhalten hat. Sie wird dann bei der Siedhitze filtrirt, nachher beinahe, aber nicht völlig, mit kohlensaurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen; dann wird sie mit klarem Kalkwasser, so lange sich ein Niederschlag zeigt, gekocht. Das Kalkwasser sättigt erst die überflüssige Säure, und schlägt sich darauf mit der arsenichten Säure als arsenichtsaurer Kalk, und mit Phosphorsäure, nebst anderen in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Stoffen, nieder. Wenn man, statt die Säure mit Kalkwasser zu sättigen, zuerst kaustisches Alkali zusetzt, bis daſs die Flüssigkeit alkalisch wird, und darauf Kalkwasser zugieſst, so entsteht kein Niederschlag, weil die arsenichtsaure Kalkerde vom Alkali in der Auflösung zurückgehalten wird. Der erhaltene Niederschlag wird aufs Filtrum genommen, mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Er wird jetzt mit der Hälfte seines Gewichts feingeriebener verglaster Boraxsäure gemischt, in eine kleine gläserne Retorte, oder, was noch besser ist, in eine, an einem Ende zugeblasene, gläserne Röhre gelegt, wo er zum völligen Glühen erhitzt wird. Die Boraxsäure treibt die arsenichte Säure aus, die, wenn sie vorhanden war, vom Kohlenstoff zu Arsenikmetall reducirt wird und sich in der gläsernen Röhre etwas über der glühenden Mischung sublimirt. Die gläserne Röhre überzieht sich da mit einem spiegelglänzenden Metallüberzug, oder, wenn die Quantität sehr geringe war, mit einem grauen Mehl, welches mit Behutsamkeit herausgenommen, und, auf Papier mit einem harten Körper, z. B. Eisen oder Glas, gerieben, metallischen Glanz annimmt. Wird das Papier angezündet und läſst man es glimmen, so riecht man den Rauch von verflüchtigtem Arsenik, und wenn ein wenig vom Sublimat, mit Salmiakwasser angefeuchtet, auf ein polirtes Kupferblech gelegt, und, mit einem anderen Kupferbleche bedeckt, schnell erhitzt wird, so entsteht an der Stelle eine zinnfarbige Legirung von Arsenik und Kupfer. Dieses letztere ist jedoch ein Versuch, der leicht miſslingt.

Uebrigens kann man zur weiteren Bestätigung der Probe eine kleine Portion der mit Alkali beinahe gesättigten Flüssigkeit, ehe das Kalkwasser zugesetzt wird, abnehmen und sie prüfen, *a)* mit Schwefelwasserstoffgas, welches, durchgeleitet, das Arsenik, wenn es darin enthalten sein sollte, reducirt und als gelbes Schwefelarsenik niederschlägt, und *b)* man schlägt die Salzsäure mit salpetersaurem Silber nieder, filtrirt und versetzt die saure silberhaltige Flüssigkeit, zur genauen Sättigung, mit sehr verdünntem Ammoniak, wobei, wenn sich Arsenik in der Flüssigkeit befand, ein leichter Niederschlag gebildet wird, welcher sich durch Ammoniak mit gelber Farbe auflösen läſst. Phosphorsäure macht auch mit Silber einen gelben Niederschlag, aber er läſst sich im Ammoniak weit schwerer auflösen, und die Flüssigkeit wird nicht davon gefärbt. Hiebei muſs man sich doch erinnern, daſs der Ueberschuſs von Ammoniak den Auflösungen aller thierischen Stoffe in Säuren eine gelbliche Farbe giebt; diese Probe kann also zu vielen Irrungen Anlaſs geben, wenn man sich nur danach richtet. *c)* Man macht die Flüssigkeit alkalisch durch ein wenig Alkali, und versetzt sie mit schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch Scheelisches Grün niedergeschlagen wird. Man führt als einen Beweis von der Unzuverlässigkeit dieser Reactionsproben an, daſs sie mit einem Absud von Zwiebeln nachgemacht werden können, welches in England zu einem medicinisch-gerichtlichen Versehen Anlaſs gegeben hat. Nur allein die Reductionsprobe kann als sicher angesehen werden und macht alle andern überflüssig. Wenn diese nicht gelingt, ist das Resultat immer unzuverlässig, auch wenn man bei der Behandlung des Kalkniederschlages auf Kohle vor dem Löthrohr den Arsenikgeruch zu erkennen glaubt; denn ein an diese Versuche wenig gewöhnter Untersucher kann oft im Geruch der in diesem Niederschlage enthaltenen thierischen Stoffe einen Arsenikgehalt zu erkennen glauben, der sich gar nicht darin befindet. — Nach dem Eintreffen aller dieser Umstände kann man mit Gewiſsheit erklären, daſs der Verstorbene mit Arsenik vergiftet war. Ich muſs jedoch dabei erinnern,

dafs kein Arzt oder Chemiker ein gesetzlich bestätigtes Zeugnifs über eine solche Untersuchung, wobei Gift gefunden worden war, abliefern sollte, wenn er nicht selbst beim Herausnehmen der Masse gegenwärtig gewesen ist, oder wenn sie nicht in der Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit den Siegeln und der Aufschrift dieser Zeugen versehen und bestätigt war, um hierdurch allen Unterschleifen, die sonst das Interesse einzelner Personen vielleicht verursachen könnten, auszuweichen.

Wenn man den Verdacht hegt, dafs ein plötzlich erkrankter Mensch Gift erhalten hat, sind dreierlei Rettungsmittel zu versuchen: *a) Brechmittel*, die das Gift ausleeren; *b) neutralisirende Mittel, die seine Giftigkeit* aufheben oder vermindern, und *c) involvirende, welche die* Gedärme gegen den Reiz des Gifts bedecken. Keines dieser Mittel darf versäumt werden. Man fängt mit Brechmitteln an, um die Ausleerung durch das Erbrechen zu erleichtern, welches das Gift gewöhnlich selbst hervorbringt; man giebt eine Menge lauwarmes Wasser oder Milch mit ein wenig Alkali versetzt, um ihr einen ekelhafteren Geschmack zu geben. Brechwurzel pafst gegen die Vergiftung mit Arsenik besser als andere Brechmittel, weil sie die Reizbarkeit des Magens weniger erhöht. Aber man zieht öfters schwefelsaures Zinkoxyd vor, wegen seiner schnellen Wirkung, wobei das Arsenik nicht Zeit hat, auf die inneren Häute des Magens zu wirken. Man mufs das beim Erbrechen ausgeleerte einsammeln, um es untersuchen zu können, weil die gröfste Menge des Gifts öfters auf diesem Wege fortgeht. Darauf werden neutralisirende Mittel gegeben; gegen das Arsenikgift sind dies die Alkalien oder schwefelwasserstoffhaltiges Wasser. Die ersteren verdienen den Vorzug, weil sie immer zur Hand sind, man braucht blofs auf gewöhnliche Asche kochendes Wasser zu giefsen und die Lauge mit Milch oder mit einer etwas dicken Hafersuppe zu mischen, den Kranken davon recht viel verzehren zu lassen, und immer die Dose zu wiederholen, so oft sie durch Erbrechen wieder ausge-

leert worden ist. In Ermangelung der Lauge, kann man sich einer Auflösung von harter Seife bedienen, die jedoch nicht so wirksam ist. Das Alkali verbindet sich mit der arsenichten Säure zu arsenichtsaurem Kali, welches weit weniger giftig ist, wobei die Milch oder die Hafersuppe die Häute des Magens bekleidet und sie gegen den Reitz dieser schädlichen fremden Stoffe schützt. Ich kann nicht entscheiden, ob schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, da wo es herbeigeschafft werden kann, dem Alkali vorzuziehen ist; denn es ist mir nicht bekannt, dafs man zwischen der Giftigkeit des Salzes und des Schwefelarseniks eine Vergleichung gemacht hat. Sollte diese Vergleichung zum Vortheil des letzteren ausfallen, so würde es vielleicht am besten sein, 15 bis 20 Gran Schwefelkali zu geben, welches man in sehr vielem, z. B. $\frac{1}{4}$ Berliner Quart, Wasser auflöst. Darauf lasse man Thee mit Essig trinken, um das Schwefelwasserstoffgas im Magen zu entwickeln, so wie man es gegen zu starke Wirkungen von Quecksilbermitteln zu machen gewohnt ist. Neben allem diesen mufs man die involvirenden Mittel nicht sparen, unter welchen die Milch den ersten Platz einnimmt. Nachdem alle Lebensgefahr aufgehört hat, bleibt eine Empfindlichkeit in den Gedärmen zurück, die oft durch Unvorsichtigkeit und schlechte Behandlung den Tod zur Folge haben kann. Diese Empfindlichkeit fordert einen oft wiederholten Gebrauch von Opium und Milchdiät. Im Allgemeinen ist es weit leichter, alte als junge Leute zu retten, und unter Thieren hat man gefunden, dafs sehr alte, oft ohne bedeutend davon beschwert zu werden, Dosen vertragen, die junge Thiere von derselben Gattung schnell tödten.

3. Chrom. *(Chromium.)*

Dieses Metall wurde im Jahre 1797 von Vauquelin in einem sibirischen Fossil, Bleispath genannt, entdeckt, wobei er fand, dafs dieses Fossil chromsaures Blei war. Man hat nachher dieses Metall als einen Bestandtheil verschiedener anderer Mineralien angetroffen.

Man erhält es in metallischer Form durch Reduction seiner Oxyde mit Kohlenpulver auf gewöhnliche Weise. Es hat keine bedeutende Verwandtschaft zum Sauerstoff; seine Verbindungen mit dem Sauerstoff werden daher leicht wieder aufgehoben; aber es mifslingt oft, es in eine Kugel zusammengeflossen zu erhalten, weil es im höchsten Grade schwerflüssig ist. Das Metall ist weifsgrau, etwas glänzend, spröde, und wird, nach Richter, vom Magnet schwach angezogen. Es wird sehr langsam oxydirt und erhält sich unverändert in der Luft. Von Säuren wird es nur wenig angegriffen, selbst sogar vom Königswasser nur unbedeutend; dies löst unter fortgesetztem Kochen nur sehr wenig davon auf.

Das Chrom hat drei Oxydationsstufen: Das Oxydul, das Oxyd und die Säure.

a) Das Chromoxydul ist ein grünes Pulver. Man erhält es, wenn die Säure oder ihre Verbindung mit Quecksilberoxydul geglüht wird, wobei die Säure einen Theil ihres Sauerstoffs verliert und das Oxydul zurückbleibt. Es bildet sich ebenfalls, wenn man das Metall stark glüht, wobei es an seiner Oberfläche eine Rinde bildet, welche das Metall gegen die weitere Einwirkung der Luft schützt. Man kann es aus chromsaurem Bleioxyd erhalten, wenn es mit einem Gemenge von Salzsäure und Alkohol digerirt wird, wobei sich, auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure, Aether bildet, und salzsaures Chromoxydul sich in der spirituösen Flüssigkeit auflöst, während salzsaures Bleioxyd unaufgelöst zurückbleibt. Es wird auch aus chromsaurem Kali erhalten, wenn man dieses mit Salzsäure übersättigt und Schwefelwasserstoff in die Auflösung leitet, wodurch die Chromsäure zum Oxyd reducirt wird; dieses wird von der Salzsäure in der Auflösung zurückgehalten, und kann nachher durch kohlensaures Kali daraus niedergeschlagen werden; der Niederschlag ist jedoch kohlensaures Chromoxydul. Schlägt man die Auflösung von salzsaurem Chromoxydul mit einem ätzenden Alkali nieder, so bekommt man einen graugrünen Niederschlag, der das Hydrat des Oxyduls ist. Dieses löst sich wieder auf, wenn

ein Ueberschuſs des kaustischen Alkali's zugesetzt wird, aber es schlägt sich wiederum nieder, wenn man die Auflösung eine Zeit lang kocht. Vom Ammoniak wird es sehr unbedeutend aufgelöst, weswegen man sich auch, um es niederzuschlagen, am liebsten desselben bedient. Das Hydrat des Chromoxyduls nimmt nach dem Trocknen eine grünere Farbe an, gerade als wenn es noch naſs war. Bis zu einem geringeren Grade von Hitze erwärmt, giebt es sein Wasser ab und wird dunkelgrün oder beinahe schwarz. So lange es sein Wasser behält, ist es in Säuren leicht auflöslich, aber nachdem dieses entwichen ist, löst es sich sehr langsam auf. Erhitzt man das wasserfreie Oxyd in einem Tiegel bis zum Glühen, so geräth es, bei einer gewissen Temperatur, auf einen Augenblick in vollen Brand, und nachdem dieser vorbei ist, sinkt die Temperatur zu der des umgebenden Tiegels wieder herunter. Dabei gewinnt es weder, noch verliert es an Gewicht (ein Verlust trifft bisweilen ein, wenn es nicht recht ausgewaschen gewesen ist), und die Erscheinung geschieht in offenen und geschlossenen Gefäſsen auf gleiche Art *). Nach der Abkühlung hat es seine Farbe verändert; es hat jetzt eine schöne grüne Farbe und wird nicht mehr von Säuren aufgelöst, sondern muſs, um von diesen wieder aufgelöst werden zu können, mit Salpeter oder mit Kali geschmolzen, und dadurch in Chromsäure verwandelt werden. In diesem Zustande ist das Chromoxydul bisher am meisten bekannt gewesen, weil man es durch Glühen des chromsauren Quecksilbers, welches die gewöhnlichste Bereitungsmethode gewesen ist, in diesem Zustande erhält. Das Chromoxydul enthält beinahe 30 pC. Sauerstoff.

Schwefelsaures Chromoxydul ist in Wasser auflöslich. Zur Trockne abgedampft und gelinde gebrannt, wird es zersetzt, und wird nachher nicht mehr in Wasser aufgelöst. Schwefelichte Säure löst auch das Oxydul sehr leicht auf. Salpetersaures Chromoxydul ist grün;

---

*) Ich habe im ersten Theil beim Salzsäuresuperoxyd von dieser Erscheinung gesprochen.

es wird in Wasser leicht aufgelöst; geglüht wird es zersetzt, und der Rückstand ist grünes Oxydul. Die Salpetersäure kann, auch durch wiederholtes Kochen, das Chromoxydul nicht zur Säure oxydiren. Enthält das Gemenge ein Alkali, besonders Ammoniak, so entwickelt sich, wenn sie concentrirt wird, Stickstoffoxydgas, und die Auflösung ist roth. Alkalien schlagen Chromoxyd mit rothbrauner Farbe nieder. Man erhält auch dieses rothe Salz, wenn man salpetersaures Chromoxydul nur so gelinde erhitzt, daſs das Salz nicht völlig zersetzt wird. Salzsäure löst das Hydrat des Oxyduls leicht auf; die Verbindung ist grün; sie wird in Alkohol und Wasser leicht aufgelöst. Zur Trockne abgedampft, wird sie durch Glühen nicht zersetzt; es sublimirt sich eine kleine Portion mit rother Farbe. Sie wird nachher in Wasser völlig aufgelöst. Phosphorsaures Chromoxydul ist smaragdgrün und wird in Wasser leicht aufgelöst. Kohlensaures Chromoxydul hat man noch nicht erhalten können. Der graugrüne Niederschlag, den man von kohlensauren Alkalien aus neutralen chromsauren Salzen erhält, ist eine Verbindung von basischem kohlensauren Chromoxydul mit Chromoxydhydrat. Die Base ist zwischen beiden gleich getheilt, der Sauerstoff der Kohlensäure macht die Hälfte, und derjenige des Wassers den vierten Theil des im Oxydul enthaltenen aus. Kleesaures Chromoxydul ist ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung, in Masse gesehen, ins Amethystrothe spielt.

b) Das Chromoxyd ist dunkelroth oder braun. Man erhält es, auſser der beim salpetersauren Chromoxydul angeführten Art, auch wenn eine Auflösung von Chromsäure mit schwefelichter Säure gemischt wird, welche die Säure in rothes Oxyd verwandelt und schwefelsaures Chromoxyd giebt. Wird viel schwefelichte Säure zugesetzt, so entsteht schwefelsaures Chromoxydul, und die Flüssigkeit wird grün. Die rothe Flüssigkeit wird mit Aetzalkali niedergeschlagen, und der braune Niederschlag wohl gewaschen. In Säuren aufgelöst, giebt es eigene Salze, die sich durch ihre schmutzigrothe Farbe von den Oxydulsalzen

unterscheiden, und die von desoxydirenden Stoffen in Oxydulsalze verwandelt werden. Sie sind übrigens wenig bekannt. Das Chromoxyd wird im Glühen zum Oxydul reducirt.

c) Chromsäure wird gebildet, wenn das Chromoxydul mit Salpeter, mit oxydirtsalzsaurem Kali, oder bloſs mit Alkali geglüht wird; aber es bildet sich dann nicht in verschlossenen Gefäſsen, in welchen die Luft zu der geschmolzenen Masse keinen Zutritt hat. In der Natur kommt diese Säure fertig gebildet, und theils mit Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd verbunden vor. Im Allgemeinen bedient man sich zum Ausziehen der Chromsäure eines Fossils, Chromeisen genannt, welches von den Erzen dieses Metalls am gewöhnlichsten vorkommt, und welches eine Verbindung von Eisenoxyd mit Chromoxydul zu enthalten scheint. Man erhält daraus die Säure auf folgende Weise: 2 Th. feingeriebenes Steinpulver werden mit 1 Th. Salpeter genau gemengt und sehr stark und lange in einem hessischen Tiegel geglüht. Die gebrannte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, und das Unaufgelöste, welches aus Eisenoxyd und nicht zerlegtem Steinpulver besteht, wird zum Abscheiden des Eisenoxyds mit Salzsäure digerirt, worauf das unaufgelöste Pulver aufs Neue mit Salpeter gebrannt wird. Die erhaltene alkalische, gelbe oder rothe Flüssigkeit wird mit Salzsäure oder Salpetersäure gesättigt und mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, bis daſs der ganze Gehalt an Chromsäure ausgefällt ist. Der chromsaure Baryt wird auf ein Filtrum gesammelt, wohl gewaschen und in Salpetersäure aufgelöst, woraus die Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird; dieses muſs jedoch mit solcher Genauigkeit geschehen, daſs nicht mehr, als was zum Niederschlagen nöthig ist, hinzugesetzt wird. Die Operation ist gehörig vor sich gegangen, wenn in der sauren Flüssigkeit weder Barytsalz, noch Schwefelsäure einen Niederschlag bilden. Man muſs etwas Barytsalz noch hinzusetzen, um die vielleicht überschüssig angewandte Schwefelsäure auszufällen. Die von Schwefelsäure und Baryterde so viel als möglich befreite Flüssigkeit wird bei gelin-

gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst und aufs Neue abgeraucht. Es ist nöthig, dieses mehrere Male zu wiederholen, wenn die Säure von anhängender Salpetersäure recht frei erhalten werden soll. Meisner hat gezeigt, dafs es jedoch nicht möglich ist, den ganzen Gehalt von Salpetersäure auf diese Weise abzuscheiden, und dafs man die so bereitete Chromsäure kaum zum Krystallisiren bringen kann. Nach seiner Vorschrift zerlegt man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure, wobei man eine rothe Auflösung von saurem chromsauren Baryt erhält, welche man mit mehr Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt, so lange sich noch etwas schwefelsaurer Baryt bildet, und mit der Vorsicht, dafs kein merklicher Ueberschufs von Schwefelsäure zugesetzt wird. Man dampft sie zur Consistenz von Syrup ein, und läfst sie dann an einem warmen Orte zur weiteren Abdampfung stehen, wobei die Chromsäure endlich krystallisirt. Ob die mit Salpetersäure bereitete, nicht krystallisirende Chromsäure eine chemische Verbindung der Salpetersäure mit der Chromsäure sei, ist noch nicht ausgemacht; dafs aber die krystallisirte, aus Schwefelsäure und chromsaurem Baryt erhaltene krystallisirte Chromsäure eine chemische Verbindung der Schwefelsäure mit der Chromsäure ist, hat Gay-Lussac bewiesen. Die isolirte Chromsäure ist daher bis jetzt noch unbekannt.

Die Verbindung der Chromsäure mit der Schwefelsäure hat eine sehr tiefe rothe Farbe und einen scharfsauren und nachher herben metallischen Geschmack. Sie schiefst nur langsam in kleinen rubinrothen Octaëdern an. Erhitzt man diese Säure, so entweicht auch ein Theil des Sauerstoffs, und es bleibt grünes oder braunes Oxyd zurück. Sie wird von Schwefelwasserstoffgas, von schwefelichter Säure, Eisenoxydul, Kupferoxydul, Zinnoxydul und zum Theil auch von Quecksilberoxydul, zum grünen Oxyd reducirt. Salzsäure oxydirt sich auf ihre Kosten und giebt, wenn sie zusammen digerirt werden, salzsaures Superoxydul, und salzsaures Chromoxydul bleibt zurück. Ein Gemenge von Chromsäure und Salzsäure löst, so wie Königs-

wasser, Gold auf. Die Säure wird sogar vom Sonnenlicht allmählig zum Oxydul reducirt. Von Alkohol wird sie auch zersetzt und bildet dann Aether, besonders wenn eine andere Mineralsäure hinzukommt.

Neulich hat ein gewisser Brandenburg zu zeigen gesucht, daſs es keine Chromsäure giebt; aber Meisner und Döbereiner haben bewiesen, daſs die Versuche, auf welche er sich stützte, unrichtig waren.

Man hat die Zusammensetzung der Chromsäure nur durch indirecte Versuche ausfindig machen können; man hat bestimmt, wie viel Chromoxydul man von einem chromsauren Salze erhält, worin die Quantität der Base bekannt war, und aus dem Gewichtsverlust schloſs man auf den Sauerstoff, welchen die Säure bei der Verwandlung in Oxydul verloren hatte. Auf diese Art hat man gefunden, daſs die Säure auf derselben Quantität Metall doppelt so viel wie das Oxydul, oder auf Hundert Theile 45,87 Th. Sauerstoff enthält. Die Sättigungscapacität der Säure in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ davon oder 15,29, und in ihren basischen Salzen die Hälfte oder 22,935.

Die Chromsäure giebt mit allen Salzbasen eigene Salze, die mehrentheils von gelber oder rother Farbe sind, wovon dieses Metall seinen Namen erhalten hat, der aus dem griechischen Worte χρῶμα, Farbe, hergeleitet ist. Chromsaures Kali kann sowohl neutral als sauer erhalten werden. Ersteres ist citronengelb. Im Erwärmen wird es roth, erkaltet nimmt es seine gelbe Farbe wieder an; bei langsamer Abdampfung schieſst es in Krystallen an; es hat groſse Neigung zum Effloresciren und bildet beim schnellen Eintrocknen eine gelbe Salzmasse. Dieses Salz hat eine so starke färbende Kraft, daſs es, nach Thomsons Versuchen, 40,000mal seines Gewichts Wasser merklich gelb macht, und wird es mit 20mal so viel Salpeter gemischt, in Wasser aufgelöst und bis zur Krystallisation des Salpeters eingedampft, so färbt sich dieses eben so gelb, wie das chromsaure Salz selbst. Es hat einen bitteren, unangenehmen Geschmack, der ganze 24

Stunden im Munde zurückbleibt. Es löst sich in kochendheifsem Wasser in allen Verhältnissen auf, und 100 Theile Wasser, von + 15° Temperatur, lösen $48\frac{1}{3}$ davon auf; durch diese grofse Auflöslichkeit erhält man die Verbindung, nachdem man das Chromeisen mit Salpeter geschmolzen hat und aus der Auflösung der geschmolzenen Masse den Salpeter hat herauskrystallisiren lassen, ziemlich rein. Im Alkohol ist es unauflöslich. Es schmilzt sehr langsam bei einer höheren Temperatur, und leuchtet mit grüner Farbe, so lange es geschmolzen ist. Saures chromsaures Kali hat eine tiefe, feuerrothe Farbe. Es schmeckt metallisch und bitter. Wasser von + 15° löst $\frac{1}{10}$ seines Gewichts davon auf, aber es wird nicht in Alkohol aufgelöst. Im Glühen schmilzt es zur durchsichtigen, rothen Masse, die beim Erkalten orangengelb und halb durchsichtig wird. Nach Thomsons Versuchen ist das Kali darin mit doppelt so viel Säure gesättigt, als im neutralen Salze. Chromsaures Natron erhält man auf dieselbe Weise, sowohl sauer als neutral. Dieses ist gelb, die Krystalle desselben durchsichtig und im geringen Grade in Alkohol auflöslich. Chromsaures Ammoniak bildet beim Abdampfen eine gelbe Efflorescenz, wird bei einer erhöhten Temperatur leicht zersetzt und läfst bei Wiederauflösung das braune Oxyd zurück. Chromsaurer Baryt und Strontian sind unauflöslich und bilden ein blasses, citronengelbes Pulver. Chromsaurer Kalk ist in Wasser leicht auflöslich, und giebt bei der Abdampfung seidenähnliche Krystallschuppen von gelbbrauner Farbe. Chromsaure Talkerde ist leicht auflöslich und krystallisirt in grofsen, völlig durchsichtigen, topasgelben, sechsseitigen Prismen; gröfsere Krystalle dieses Salzes sind orangengelb. Chromsaure Beryllerde ist unauflöslich und gelb. Mit Ueberschufs von Säure giebt sie eine gelbe Auflösung, die zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet, und die man nicht krystallisiren lassen kann. Mit Schwefelsäure gemischt, soll sie ein Doppelsalz mit zwei Säuren geben. Chromsaure Yttererde ist leicht auflöslich, und kry-

stallisirt in kleinen, gelben, rechtwinklichten Prismen oder Cuben. Die Salze, welche die Chromsäure mit den Metalloxyden giebt, werden, soweit sie bekannt sind, jedes an seinem Ort angeführt werden. Die meisten sind in Wasser unauflöslich, und werden, mit Entwickelung von oxydirtsalzsaurem Gas, in Salzsäure aufgelöst. In Salpetersäure sind sie gröfstentheils unauflöslich, aber sie werden sehr leicht aufgelöst, wenn ein wenig Alkohol oder sogar Zucker zugesetzt, und das Gemenge digerirt wird. Die Chromsäure wird dann zum Oxydul reducirt, und die Salpetersäure löst sowohl diese, als das Metalloxyd, womit die Chromsäure verbunden war, auf.

Schwefelchrom erhält man, wenn Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Chromoxydul, welches in einer Röhre von Porzellan weifsglüht, geleitet werden. Man kann es auch erhalten, wenn Schwefel und salzsaures Chromoxydul zusammen erhitzt werden; aber dann ist die Zersetzung nicht vollständig. Das Schwefelchrom ist hellgrau von Farbe, sieht nicht metallisch aus, und giebt, wenn es in einem Mörser gerieben wird, ein schwarzes Pulver, welches durch hartes Reiben zum Zusammenbakken gebracht werden, und metallischen Glanz erhalten kann, welcher dann eisengrau ist. Das vom salzsauren Salze erhaltene hat eine losere Textur, und wird durch Reiben leichter metallisch. In offener Luft erhitzt, läfst es sich leicht rösten. Es wird von Salpetersäure, aber noch leichter von Königswasser aufgelöst; ist aber die Zersetzung nicht vollständig gewesen, so dafs sich in der Masse noch unreducirtes Chromoxydul befindet, so bleibt dieses unaufgelöst zurück. Es wird weder von Kali, noch von Hydrothionalkali aufgelöst. Schwefelchrom kann auf dem nassen Wege nicht hervorgebracht werden, sondern Hydrothionalkali schlägt das Hydrat des Chromoxyduls, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, nieder. Schwefelchrom enthält den Schwefel in dem Verhältnifs, welches erfordert wird, um neutrales schwefelsaures Chromoxydul zu bilden, d. i. 46 pC. seines Gewichts.

Die Verbindungen dieses Metalls mit Phosphor, Kohlenstoff und Boron, sind nicht bekannt.

Ob dieses Metall in einem Fossil enthalten sei, findet man, wenn man es mit Alkali glüht, wobei sich chromsaures Alkali bildet, welches, wenn die alkalische Masse in Wasser aufgelöst wird, der Auflösung eine gelbe Farbe giebt, die auch von kleinen Portionen Chromsäure ziemlich sichtbar ist. Man sättigt darauf das freie Alkali mit Salpetersäure, und mischt das neutrale Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches von der Chromsäure mit rother Farbe niedergeschlagen wird. Wenn man nachher den Quecksilberniederschlag glüht, so bleibt grünes Chromoxyd zurück. Ist der Gehalt an Chrom nur gering, so kann man ihn sicherer auf die von Vauquelin vorgeschlagene Weise finden. Die gelbe alkalische Flüssigkeit wird, mit Salpetersäure gesättigt, zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst, durchgeseihet, mit einem Ueberschuſs von Salpetersäure versetzt und mit ein wenig Hydrothionammoniak gemischt, womit sie in einer verstopften Flasche digerirt wird. Die Chromsäure wird davon zu Oxydul reducirt. Das freigemachte Schwefelwasserstoffgas wird darauf durch Kochen verjagt und die Flüssigkeit im Kochen mit kaustischem Kali gefällt, wobei grünes Chromoxydul abgeschieden wird.

Man bedient sich des Chromoxyduls in mehreren Fabriken als grüne Farbe zur Emaillen- und Porzellanmalerei. Es kann jeden Wärmegrad vertragen, ohne verdorben zu werden, welches oft mit den Oxyden des Kupfers geschieht. Eine grüne Emaille von Chromoxydul, auf Blättern von Silber oder Kupfer gelegt, giebt einen goldähnlichen Ueberzug. Die Verbindung der Chromsäure mit Bleioxyd ist eine schöne und unveränderliche gelbe Malerfarbe, die fabrikenmäſsig bereitet und besonders zum Malen von Wagen angewandt wird.

4. Molybdän. *(Molybdaenum.)*

Dieses Metall wurde im Jahre 1788 von Scheele in einem graphitähnlichen Fossil entdeckt, welches man bis

zu seiner Zeit mit Graphit verwechselt hatte, und welchem er den griechischen Namen des Graphits, Molybdaena, gab. Dieses Fossil besteht aus Molybdän und Schwefel. Es giebt Molybdänsäure und Schwefelsäure, wenn es mit Salpetersäure behandelt wird. Die Reduction der Molybdänsäure zum Metall gehört indessen Scheele nicht zu, sondern einem anderen schwedischen Chemiker, Hjelm, der mehrere Versuche damit angestellt hat. Außer diesem Fossil hat man auch Molybdän im molybdänsauren Blei gefunden.

Die Reduction des Molybdänmetalls geschieht auf gewöhnliche Art, und hat die nämliche Schwierigkeit, wie die Reduction des Chroms; es verliert ziemlich leicht seinen Sauerstoff, fordert aber möglichst strenge Hitze, um als geflossener König erhalten zu werden. Es wird sogar auf Kohle vor dem Löthrohr sehr leicht reducirt, besonders wenn man ein wenig Alkali zusetzt; aber man erhält es dann als ein stahlgraues Pulver, welches, wenn es gedrückt wird, Metallglanz annimmt. Das Metall hat eine weißgraue Farbe, und einen Glanz zwischen Zinn und Silber. Sein eigenthümliches Gewicht ist = 8,6. Es hat ein dichtes Gefüge, wenig Geschmeidigkeit, ist übrigens hart, und zerspringt unter dem Hammer. In trockener Luft erhält es sich unverändert, aber in Wasser oder in feuchter Luft wird es leicht oxydirt. Bei dunkeler Rothglühhitze läuft es mit mehreren Farben an, entzündet sich und verbrennt zu Molybdänsäure.

Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen: ein Oxyd und zwei Säuren. Buchholz nimmt fünf an: Oxydul, Oxyd und drei Säuren; diese Anzahl ist jedoch, aller Wahrscheinlichkeit nach, zu groß.

a) Das Oxyd wird auf folgende Art erhalten. Man erhitzt Schwefelmolybdän in einem offenen Gefäße, bis daß der Schwefel durchs Glühen verjagt und das Molybdän zur Säure oxydirt ist. Die geglühte Masse wird mit kaustischem Ammoniak digerirt, welches die Säure auflöst, indem es das noch unzersetzte Erz und Steinpul-

ver zurückläſst. Das erhaltene molybdänsaure Ammoniak wird zur Trockne abgedampft und in einem hessischen Tiegel eingelegt, wo es zur Zersetzung des Salzes geglüht wird, wonach man es unter einer Bedeckung von Kohlenpulver bis zum strengen Weiſsglühen erhitzt. Das Ammoniak reducirt die Molybdänsäure zu Oxyd, und Wasser und Stickstoffgas entwickeln sich. Das gebildete Oxyd, nachdem es unter dem Kohlenpulver weiſsglühend gehalten wird, nimmt ein krystallinisches Gefüge an. Das Oxyd besteht in diesem Zustande aus krystallinischen, metallglänzenden, kupferbraunen Schuppen, die den Glanz von polirtem Tomback haben. In einer sehr hohen Temperatur wird es weich, und sein eigenthümliches Gewicht ist nachher 5,666. Nach Bucholz, welcher beinahe allein das Verhalten des Molybdänoxyds zu Säuren studirt hat, soll die Salzsäure dieses Oxyd mit blauer Farbe auflösen, und mit Ammoniak soll diese Auflösung einen blauen Niederschlag geben. Salpetersäure verwandelt das Oxyd zur Säure. Schwefelsäure und Phosphorsäure geben grüne Auflösungen, die in der Kälte blau werden. Fluſsspathsäure löst das Oxyd mit gelber oder grüngelber Farbe auf, und das Salz ist nach dem Eintrocknen blaugrün. Es wird nicht von Boraxsäure aufgelöst. Essigsäure und Benzoesäure geben blaue Auflösungen, die nach dem Eintrocknen ein blaues Pulver zurücklassen. Kleesäure giebt eine blaue Auflösung, die sich beim Abdampfen nicht niederschlägt. Die Weinsteinsäure verhält sich wie die Essigsäure. Wird Molybdänmetall mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich schweflichte Säure, und man erhält eine syrupdicke, gelbbraune Flüssigkeit, die durch Verdünnung mit Wasser braungelb wird. Verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure greifen das Metall nicht an, auch nicht im Kochen. Salpetersäure giebt mit dem Metall zuerst eine blaſsrothe Auflösung, die nachher gelbbraun wird, und die, wenn die Säure anfängt gesättigt zu werden, einen fleischfarbigen Niederschlag absetzt. Nach Abdampfung giebt er einen schmutzig-rothgelben Rückstand, der einen schwachsäuer-

lichen, bitteren, metallisch zusammenziehenden Geschmack hat. Er wird mit einem kleinen Rückstand von Molybdänsäure in Wasser wiederaufgelöst, und die Auflösung schlägt mit Ammoniak ein bleiches, blaurothes Pulver nieder, welches in Wasser wiederaufgelöst wird, und dessen Eigenschaften noch nicht untersucht sind. Arseniksäure giebt mit Molybdänmetall nach 24 Stunden, ohne Wärme, eine braungelbe Auflösung, die nach Abdampfung und Wiederauflösung eine schöne blaue Farbe annimmt. Phosphorsäure löst auf die nämliche Weise eine Portion des Metalls auf. Die übrigen Säuren wirken äufserst schwach darauf.

b) Molybdänichte Säure wurde von Bucholz entdeckt. Man erhält sie, wenn 1 Theil Molybdänmetall mit 2 Th. Molybdänsäure, oder 3 Th. Molybdänoxyd und 4 Th. Molybdänsäure, in einem erwärmten Mörser mit ein wenig warmen Wasser zusammen gerieben werden, bis dafs die Masse eine gesättigte blaue Farbe erhalten hat; man kocht sie dann einige Minuten mit 8 bis 10 Th. Wasser und filtrirt sie. Der Rückstand wird auf dieselbe Art gerieben und ausgekocht, so lange die Flüssigkeit noch blau wird. Die erhaltene blaue Flüssigkeit wird in einer flachen Schaale von Porzellan schnell eingekocht, worin man vorher ein wenig Molybdänmetall oder Molybdänoxyd hineingelegt hat, um die Säure, welche sich beim Kochen bilden kann, wieder zu reduciren. Wenn die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups erhalten hat, wird sie auf eine Theetasse gegossen und bei mäfsiger Hitze getrocknet.

Die molybdänichte Säure ist in Wasser leicht auflöslich und hat eine schöne blaue Farbe. Sie hat einen schwachsauren, metallischen, zusammenziehenden und etwas bitteren Geschmack. Sie röthet das Lackmuspapier und zerlegt die kohlensauren Alkalien in der Wärme. Im Glühen, oder mit Salpetersäure oxydirt, giebt sie Molybdänsäure. Die von der molybdänichten Säure gebildeten Salze haben eine blaue Farbe.

Molybdänichtsaures Kali wird erhalten, wenn

man molybdänichte Säure mit kohlensaurem Kali sättigt. Die Auflösung ist blau und hat einen bitteren, metallischen und einen dem Pech etwas ähnlichen Geschmack. Wird molybdänichte Säure mit kaustischem Kali gesättigt, so schlägt sich das neutrale Salz nieder, und wenn man, nachdem die unvollkommene Säure gesättigt ist, mehr kaustisches Kali zutröpfelt, so wird die Auflösung zuletzt farbenlos. Das herausgefällte blaue Pulver wird in reinem Wasser leicht wiederaufgelöst. Molybdänichtsaures Natron und molybdänichtsaures Ammoniak sind den vorhergehenden sehr ähnlich, aber ein Ueberschuſs von Alkali schlägt diese Salze nicht nieder, und die geringe Quantität des bei der Sättigung der unvollkommenen Säure erhaltenen blauen Niederschlages enthält kein Alkali. Diese Salze werden durch den Zutritt der Luft leicht oxydirt und in molybdänsaure Salze verwandelt. Die Verbindungen der molybdänichten Säure mit den Erden sind noch nicht untersucht.

c) Molybdänsäure erhält man, wenn Schwefelmolybdän bei der Rothglühhitze in einem offenen Gefäſse geröstet, und die neugebildete Säure, so wie ich es angeführt habe, mit kaustischem Ammoniak ausgezogen wird. Aus dieser Verbindung kann man sie gewinnen, entweder durch Glühen, oder durch Fällung mit Salpetersäure oder Essigsäure; man wäscht sie mit Wasser aus, trocknet sie, und schmilzt sie darauf in einem gläsernen Gefäſse oder in einem Platinatiegel. Man kann sie auch erhalten, wenn man das durch Glühen des Ammoniaksalzes gewonnene Oxyd bis zur Trockne mit Salpetersäure kocht und schmilzt. Die Säure, die man nach der zuerst angeführten Methode erhält, ist weiſs; die letztere hat dagegen eine gelbliche Farbe. Bucholz hält sie daher für zwei verschiedene Oxydationsstufen, wofür sich jedoch kein hinreichender Grund anführen läſst. Er sieht die mit Salpetersäure erhaltene als weniger oxydirt, als die präcipitirte, an. Diese Säure bildet sich auch, wenn die unvollkommene Säure in einem offenen Gefäſse stehen bleibt, wobei sie allmählig eine grüne, und

endlich eine gelbe Farbe annimmt. Wärme beschleunigt sehr die Oxydation.

Die Molybdänsäure ist pulverförmig, weifs, hat 3,49 eigenth. Gewicht und einen metallischen Geschmack. Sie schmilzt bei einer höheren Temperatur, und sublimirt sich in weifsen, glänzenden Nadeln oder Schuppen. Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer strahligen, weifsgrauen Masse. In der inneren Flamme des Löthrohrs wird sie blau, aber sie verliert in der äufseren wieder ihre Farbe. Sie wird in 570 Theilen kalten Wassers aufgelöst. Die Auflösung hat einen schwachsauren Geschmack. Ihre Auflösung wird von verschiedenen Metallen und Metalloxydulen, z. B. von denen des Eisens und des Zinns, auch von Schwefelwasserstoffgas, zur molybdänichten Säure reducirt. Sie besteht aus $\frac{2}{3}$ Metall und $\frac{1}{3}$ Sauerstoff, oder, in genauer ausgedrückten Zahlen, aus 66,613 Theilen Metall und 33,387 Theilen Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 11,129.

Weder die Zusammensetzung der molybdänichten Säure, noch die des Oxyds, sind durch Versuche ausgemacht; aber wir schliefsen aus der Zusammensetzung der Säure, dafs 100 Theile des Metalls im Oxyd 16,7, in der unvollkommenen Säure 33,4 Theile, und in der Säure 50,12 Theile Sauerstoff aufnehmen, d. i. dafs der Sauerstoff sich wie 1,2 und 3 in diesen Verbindungen verhält.

Molybdänsaures Kali ist in Wasser leicht auflöslich, und bildet Krystalle, die in der Luft nicht verändert werden; es hat einen metallischen und zusammenziehenden Geschmack. Säuren schlagen daraus ein schwerauflösliches saures Salz nieder, welches in 4 Th. kochenden Wassers aufgelöst wird. Dieses Salz schmilzt im Glühen und giebt nach der Abkühlung eine Masse, die eine schöne gelbe Farbe hat. Man erhält das saure Salz leicht, wenn das Molybdänerz mit Salpeter geglüht, die erhaltene Salzmasse aufgelöst und mit Salpetersäure niedergeschlagen wird. Molybdänsaures Natron krystallisirt beim Abdampfen in grofsen Krystallen, die an der Luft verwittern.

Es giebt, mit Säuren gemengt, einen Niederschlag von saurem molybdänsauren Natron. Molybdänsaures Ammoniak ist ein leichtauflösliches, krystallisirendes Salz. Mit Salpetersäure niedergeschlagen, behält es, nach Trommsdorfs Angabe, sowohl Salpetersäure als Ammoniak, wovon man es nur durch Glühen reinigen kann. Molybdänsaurer Baryt, Strontian und Kalk sind unauflöslich. Molybdänsaure Talkerde ist ziemlich leichtauflöslich und hat einen bitteren Geschmack. Molybdänsaure Thonerde ist unauflöslich. Die übrigen Verbindungen sind unbekannt.

Schwefelmolybdän kommt in der Natur fertig gebildet vor, ist krystallisirt, bleigrau, glänzend, schuppig oder blätterig. Es ist fett im Anfühlen und biegsam. Sein eigenthüml. Gewicht ist 4,138 bis 4,569. Geglüht ist das Schwefelmolybdän in verschlossenen Gefäßen unveränderlich, oxydirt sich aber in offener Luft oder mit Salpeter gemengt. Das geschieht auch, wenn es mit Salpetersäure oder Königswasser gekocht wird. Es wird, sowohl im Kochen als im Schmelzen, vom Kali aufgelöst; löst man es danach in Wasser auf, und mischt es mit einer Säure, so schlägt sich eine schwarzbraune Masse nieder, die von mehr zugegossener Säure nicht verändert wird. Schwefelwasserstoffhaltige Alkalien schlagen Molybdänauflösungen mit einer chocoladenbraunen Farbe nieder und lösen den Niederschlag wieder auf, wenn sie in Ueberschuſs zugesetzt werden und das Gemenge erwärmt wird. Von concentrirtem Hydrothionalkali wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst; die Auflösung ist roth. Das auf dem nassen Wege bereitete Schwefelmolybdän löst sich, nach dem Auswaschen der Säure, in reinem Wasser, womit es hernach übergossen wird, auf, und dieses erhält davon eine dunkelbraune Farbe. Schwefelwasserstoffgas, bei einer höheren Temperatur durch molybdänsaures Ammoniak geleitet, schlägt Schwefelmolybdän nieder. Schwefelmolybdän enthält 33,4 pC. Schwefel, und ist, der Zusammensetzung nach, der molybdänichten Säure proportional.

Molybdän verbindet sich auch mit dem Phosphor, aber weder diese Verbindung, noch die, welche es mit anderen Metallen giebt, ist gehörig untersucht. Bisher ist dieses Metall nur zu einer blauen Miniatur-Farbe, blauer Carmin genannt, angewandt worden. Diese Farbe besteht aus molybdänichtsaurem Zinnoxydul. Man hat versucht, Seide damit zu färben; sie erhält eine schöne, aber nur lichtblaue Farbe. Einige Versuche, das Schwefelmolybdän, wie den Graphit, als Bleistifte anzuwenden, wollten nicht gelingen.

5. Wolfram. *(Wolframium.)*

Dieses Metall kommt in verschiedenen, aber vorzüglich in zwei Mineralien vor, von welchen das eine den Namen Tungstein (Schwerstein) hat, und aus Kalkerde und Wolframsäure besteht; das andere, Wolfram genannt, ist aus wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul, die ein Doppelsalz bilden, zusammengesetzt. Scheele untersuchte das erstere dieser Mineralien, und fand, dafs es eine eigene Säure enthielte, die er Tungsteinssäure nannte; Bergman vermuthete, dafs sie eine metallische Säure wäre, und die Brüder d'Elhujart reducirten sie zu einem Metall, welches zuerst den Namen Tungstein erhielt, aber nach dem Mineral, worin es von d'Elhujart gefunden wurde, nachher Wolfram genannt wurde. Einige Chemiker haben es zu Scheele's Andenken *Schelium* genannt. Dieser Name ist der schwedischen Sprache weniger anpassend, und die Unsterblichkeit unseres Landsmanns bedarf nicht dieser Stütze. Ich habe es also am besten gefunden, den Namen Wolfram zu behalten.

Die Reduction des Wolframmetalls aus seinen Oxyden, hat dieselbe Schwierigkeiten, wie die Reduction von Molybdän und Chrom. Es giebt den Sauerstoff leicht ab, aber es fordert eine äufserst heftige Hitze, um in geflossenen Metallkörnern erhalten werden zu können. Vor dem Löthrohr erhält man es auf dieselbe Weise, wie Mo-

lybdän, als ein stahlgraues Metallpulver. Aus wolframsaurem Ammoniak hat Klaproth es mit Zink reducirt, und es als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Das zusammengeschmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz von Eisen. Es ist so hart, dafs es von der Feile schwer angegriffen wird. Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, schwerflüssiger als Mangan, nicht magnetisch, wird in der Luft nicht verändert, und ist, nach Gold und Platina, das schwerste Metall. Sein eigenthümliches Gewicht ist 17,22 bis 17,6. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht oxydirt und läuft mit einer tombackbraunen oder gelben, metallisch-glänzenden Farbe an. Im Glühen entzündet es sich und brennt.

Man nimmt beim Wolfram zwei Oxydationsstufen an, nämlich ein Oxyd und eine Säure.

a) Das Wolframoxyd wird erhalten, wenn man, in einer glühenden Röhre von Porzellan, Wasserstoffgas über Wolframsäure leitet. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, welches an der Luft nicht verändert wird, aber welches, erhitzt, sich leicht entzündet und wie Feuerschwamm brennt, wobei es in Säure verwandelt wird. Für sich wird es nicht in Säuren aufgelöst, aber wenn es in einer sauren Flüssigkeit gebildet wird, z. B. wenn man Zink oder Zinn in eine saure Auflösung von Wolframsäure legt, wird es von der Säure mit blauer Farbe zurückgehalten. Wenn man z. B. vor dem Löthrohr Wolframsäure in saurem phosphorsauren Natron auflöst und Reductionsfeuer giebt, so erhält man phosphorsaures Wolframoxyd von einer sehr schönen blauen Farbe. Es besteht aus 85,79 Theilen Metall und 14,21 Theilen Sauerstoff.

b) Die Wolframsäure erhält man aus dem Wolfram oder aus dem Tungstein auf die Weise, dafs das Steinpulver mit 2 Th. kohlensauren Alkali, unter oft wiederholtem Umrühren, geschmolzen wird. Die erkaltete Masse wird darauf pulverisirt und in Wasser aufgelöst, wonach das Unaufgelöste mit siedendheifsem Wasser ausgelaugt wird. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Salpeter-

säure niedergeschlagen, wobei die Wolframsäure mit einem geringen Antheil Alkali und Kieselerde abgeschieden wird. Bucholz hat gezeigt, dafs diese Säure auf die Art nicht von anhängender Salpetersäure und Alkali gereinigt werden kann, und sie vielmehr als ein saures Doppelsalz von Kali mit zwei Säuren anzusehen sei. Ich habe folgende Bereitungsmethode als die leichteste und sicherste gefunden: Die unreine Wolframsäure wird in Hydrothionammoniak aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit Salpetersäure gefällt, wobei Schwefelwolfram mit gelber Farbe abgeschieden wird. Es wird mit Wasser gewaschen, wozu man ein wenig Salpetersäure gemengt hat (weil es in reinem Wasser ein wenig auflöslich ist; eine Eigenschaft, die es mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelmolybdän theilt, wenn diese auf dem nassen Wege bereitet werden); darauf wird es getrocknet und bei gelinder Hitze geröstet. Man erhält dann die Säure als ein blasses, orangengelbes Pulver. In strenger Hitze wird es ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün. Es erhält auch eine grüne Farbe, wenn es eine Zeit lang der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,12. In Wasser wird es nicht aufgelöst, aber leicht von den kaustischen Alkalien. Wird es mit einer Säure auf wolframsaurem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Wolframsäure mit der angewandten Säure, eine Doppelsäure. Schwefelsäure und Wolframsäure bilden eine weifse Masse, die in freier Säure unauflöslich ist, und die also mit saurem Wasser ausgewaschen werden kann; sie löst sich nachher in reinem Wasser ziemlich leicht auf, und aus dieser Auflösung kann man sie durch Zusatz von Säure wieder herausfällen. Die Verbindung von Salpetersäure und Wolframsäure ist citronengelb. Sie ist in reinem Wasser weniger auflöslich, als die vorhergehende. Die Auflösung ist gelb. Sie wird nicht vom Alkohol aufgelöst. Die Verbindung von Wolframsäure mit Salzsäure ähnelt der mit Schwefelsäure. Ich habe das Verhalten der anderen Säuren zur Wolframsäure nicht untersucht.

Wird wolframsaures Ammoniak durch Glühen in einer Retorte zersetzt, so bleibt ein schönes indigblaues Pulver zurück. Behandelt man dieses Pulver mit Aetzkali, so löst es sich allmählig auf und giebt ein wolframsaures Salz. In offenen Gefäfsen bis zum Glühen erhitzt, nimmt es eine gelbe Farbe an, wobei es jedoch nicht mehr als $\frac{1}{4}$ oder höchstens $\frac{1}{2}$ pC. an Gewicht zunimmt. Ueber die Natur dieses Körpers wage ich nichts zu bestimmen. Diese Zunahme des Gewichts scheint gar zu geringe zu sein, um eine Verbindung der Säure mit dem Oxyd in irgend einem bestimmten Verhältnifs anzudeuten. Verliert vielleicht der blaue Körper durchs Verbrennen eine andere Substanz, *die dem Gewicht des Sauerstoffs*, den er aufnimmt, beinahe entspricht?

Die Wolframsäure enthält 19,9 pC. Sauerstoff, und das Metall ist darin mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Oxydul verbunden. Ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 6,633. Sie giebt mit den Alkalien aufserdem noch Salze, worin der Sauerstoffgehalt der Base blofs die Hälfte von dem beträgt, den die Base in neutralem Salze enthält, das ist = 3,316, ohne dafs die Salze deswegen als Säure reagiren, weil die Säure so schwach ist und sich in diesem Fall wie die Kohlensäure verhält. Einige ihrer sauren Salze reagiren als Säure; doch ist die Zusammensetzung dieser Salze nicht näher bestimmt worden.

Man entdeckt die Anwesenheit der Wolframsäure in Mineralien durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr zum Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und Ammoniak, wovon sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, und womit sie im Reductionsfeuer ein blaues Glas von einer ausgezeichnet schönen Nuance giebt. Ist Kieselerde oder sogar Thonerde zugleich im Glase aufgelöst, so ist es schwer, die blaue Farbe hervorzubringen; aber die blaue Farbe zeigt sich sogleich, wenn man ein wenig Zinn zusetzt und die Kugel damit umgeschmolzen wird. Bei einem Gehalt an Eisen erhält man ein Glas, welches, nachdem man die Kugel im Reductionsfeuer behandelt hat, beim

Erkalten blutroth wird, aber mit Zinn umgeschmolzen, eine grüne Farbe annimmt.

Wolframsaures Kali wird erhalten, wenn man Wolframsäure in kochender Lauge auflöst, es wird beim Abdampfen als ein weifses Pulver oder in kleinen Krystallen niedergeschlagen. Es hat einen brennenden alkalischen Geschmack, ist in Wasser leicht auflöslich und nimmt aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch Zusatz einer Säure wird saures wolframsaures Kali aus der Auflösung niedergeschlagen. Dieses letztere Salz wird in 20mal so viel kochendem Wasser aufgelöst, hat einen eigenen sauren Geschmack und röthet das Lackmuspapier. Scheele sah es Anfangs für die reine Säure an. Wolframsaures Natron bildet Krystalle, die an der Luft nicht verändert werden. Es hat einen scharfen Geschmack und wird in 2 Thn. kochendheifsen und in 4 Thn. kalten Wassers aufgelöst. Von Säuren soll es zum dreifachen Salze, welches aus zwei Säuren und einer Base besteht, gefällt werden. Wolframsaures Ammoniak krystallisirt unter Abdampfung theils in kleinen Schuppen, wie Boraxsäure, theils in Nadeln. Es hat einen metallischen Geschmack, ist in der Luft unveränderlich, und giebt nach dem Glühen Wolframsäure. Wolframsaure Baryterde ist unauflöslich, wolframsaure Kalkerde ebenfalls; sie kommt unter dem Namen Tungstein im Mineralreich vor. Wolframsaure Talkerde ist in Wasser schwer auflöslich, krystallisirt in Schuppen, und schmeckt wie die vorhergehenden. Wolframsaure Thonerde ist unauflöslich.

Das Wolfram verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine Verbindung entspricht dem Oxyde, die andere der Säure. Man erhält die erstere Verbindung, wenn Wolframsäure mit 6 Theilen Zinnober gemischt, in einem Tiegel eingestampft und mit Kohlenpulver bedeckt wird, worauf man einen anderen Tiegel darüber umstürzt, und das Ganze eine halbe Stunde bis zum vollen Weifsglühen erhitzt. Man kann sie auch erhalten, wenn Schwefel in Dampfgestalt oder Schwefelwas-

wasserstoffgas in einer weifsglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Sie bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, loses Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen läfst. Sie enthält 25 pC. Schwefel. Die höhere Schwefelungsstufe kann nur auf nassem Wege erhalten werden, wenn man Wolframsäure in Hydrothionkali auflöst und es dann mit einer Säure ausfällt. Diese Verbindung ist schmutzig-hellgelb und ein Wenig in Wasser auflöslich, welches davon eine gelbe Farbe erhält. Versetzt man die Flüssigkeit, woraus diese Verbindung niedergeschlagen wird, noch ehe sie völlig ausgefällt ist, mit Hydrothionammoniak, so erhält sie eine indigblaue Farbe, ohne niedergeschlagen zu werden. Nach der Abdampfung nimmt sie wieder eine gelbe Farbe an und setzt Schwefelwolfram ab. Dieses wird beim Trocknen dunkler von Farbe, giebt beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen erst ein wenig Wasser und darauf seinen Ueberschufs von Schwefel ab, und läfst Schwefelwolfram in Minimum zurück. — Das Wolfram kann auch mit dem Phosphor verbunden werden, aber die Verbindung ist noch nicht untersucht. Das Verhalten des Wolframs zum Kohlenstoff ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das vorher erwähnte Metall von Kohle so bedeutend verunreinigt, dafs ein zu einem Korn zusammengeflossenes reines Wolfram den Chemikern noch unbekannt ist. Mit anderen Metallen läfst es sich zusammenschmelzen, und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

6. Antimon. *(Stibium. Antimonium.)*

Antimon kömmt beinahe in allen Ländern vor. Man trifft es dann und wann im gediegenen Zustande, bisweilen oxydirt, und am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind sehr lange bekannt gewesen, obgleich Basilius Valentinus der erste ist, der einer Reduction zum Metall erwähnt hat. Es hat bei den Al-

chimisten so viele Aufmerksamkeit gewonnen, dafs gewifs kein Metall, nicht einmal das Quecksilber und das Eisen, nach so vielen verschiedenen Methoden behandelt worden ist. Dessen ungeachtet sind jedoch unsere Kenntnisse, die wir von diesem Metall haben, noch nicht vollständig.

Man erhält Antimon am leichtesten metallisch nach folgendem Verfahren: 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. roher Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Th. Salpeter, werden feingerieben und sehr genau gemischt; die Masse wird dann nur in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel hineingeworfen, und nach beendigter Verpuffung läfst man es noch im Feuer, bis dafs es vollständig geschmolzen ist. Je schneller dieses geschieht, je weniger Antimon geht verloren. Man kann nachher die geschmolzene Masse ausgiefsen, wobei das Salz auf einer steinernen Platte ausgeschlagen, und das geschmolzene Metall, welches am Boden des Tiegels liegt, in eine kegelförmige Form von Metall, die man Giefspuckel zu nennen pflegt, gegossen wird. Wenn man diese Operation mit kleinen Quantitäten macht, so ist es am besten, alles im Tiegel kalt werden zu lassen, wonach dieser zerschlagen und der Metallklumpen wieder herausgenommen wird. Der Kohlenstoff in der Weinsteinsäure und der Schwefel im Antimon werden bei dieser Reduction auf Kosten des Salpeters oxydirt, wobei das metallische Antimon abgeschieden wird und als schwerer in der geschmolzenen Salzmasse zu Boden sinkt. Den Weinstein setzt man zu dieser Mischung, theils um durch das zurückgelassene Alkali das Salz schmelzbar zu machen, und theils um durch seinen Kohlenstoff einen Theil des Antimons, welches auf Kosten des Salpeters oxydirt wird, zu reduciren. Die bei dieser Gelegenheit gebildete Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Portion Schwefelantimon aufgelöst ist. — Man hat noch eine andere Methode, um das Antimon aus Schwefelantimon zu erhalten. Man erhitzt einen Tiegel bis zum vollen Weifsglühen und wirft eine bestimmte Quantität kleiner Nägel hinein. Wenn

auch diese weifsglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und bringt die Masse zum Schmelzen. Der Schwefel verbindet sich dann mit dem Eisen, und das Antimon wird metallisch abgeschieden. Das erhaltene Metall ist eisenhaltig und wird in der Pharmacie *Regulus antimonii martialis* genannt. Aber auch das auf erstgenannte Art erhaltene Metall ist nicht rein; es enthält Eisen, Schwefel und zuweilen eine Spur von Arsenik. Um es völlig rein zu erhalten, wird es zum feinen Pulver gestofsen und mit der Hälfte seines Gewichts, oder, wenn es sehr unrein ist, mit gleichen Theilen Antimonoxyd gemischt und damit in einem Tiegel geschmolzen. Die fremden Einmischungen, welche zum Sauerstoff gröfsere Verwandtschaft als das Antimon haben, oxydiren sich auf Kosten des Oxyds, und der gesammelte Regulus ist dann rein.

In seinem reinen Zustande hat das Antimon eine silberweifse Farbe (die bei dem im Handel vorkommenden mehr zinnweifs ist), vielen Glanz und eine strahlige, blätterige Textur. Das auf die so eben genannte Art gereinigte Metall ist feinblätterig oder körnig im Bruch, wogegen das im Handel vorkommende, weniger reine, oft so sehr blätterig ist, dafs die Blätter beinahe Durchgänge sind. Man erhält es leicht krystallisirt, wenn man es langsam erkalten läfst, und, wenn die Oberfläche erstarrt ist, den noch in der Mitte flüssigen Theil abgiefst. Die primitive Form der Krystalle ist, nach Haüy, die octaëdrische. Hat man Antimon, um es erkalten zu lassen, in ein kegelförmiges Gefäfs gegossen, so ist es sternförmig krystallisirt, mit Strahlen, die von der Achse ausgehen. Es ist spröde und leicht zum Pulver zu reiben. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,702 bis 6,86. In der Luft wird es nicht verändert. Im Weifsglühen läfst es sich überdestilliren, und man giebt die zu seiner Schmelzung erforderliche Temperatur zu + 425 an.

Erhitzt man Antimon in der Luft, so kommt es ins Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt unter Ausstofsen eines weifsen Rauchs, der sich auf den

kälteren Körpern, wovon es umgeben ist, condensirt und öfters in weifsen glänzenden Krystallen anschiefst, die vorher *Flores antimonii argentei* oder *Nix antimonii* genannt wurden. Läfst man Wasserdämpfe über glühendes Antimon streichen, so wird es mit Explosion oxydirt und in Oxyd verwandelt. Erhitzt man ein kleines Stück Antimon auf Kohle vor dem Löthrohr, bis das Metall ins Kochen gerathen ist, und läfst es dann auf den Fufsboden niederfallen, so entsteht aus der in Strahlen zerspringenden Metallkugel ein leuchtender Stern. Diese Eigenschaft theilt übrigens das Antimon mit anderen leichtflüssigen und leichtentzündlichen Metallen, z. B. mit dem Wismuth und besonders mit dem Zinn. Läfst man die völlig weifsglühende Kugel auf der Kohle liegen, so verbrennt sie mit Lebhaftigkeit. Es setzen sich blätterige Krystalle auf die Kohle herum und bilden ein Netzwerk von Krystallen rund ums Korn, welches man durch die Zwischenräume der Krystalle noch brennen und glühen sieht.

Das Antimon hat ein Oxyd, welches eine Salzbase ist, und zwei Säuren. Wenn man bei der Entladung der elektrischen Säule durch Wasser, das Antimon als positiven Leiter anwendet, werden von der Oberfläche des Metalls graue Flocken abgeschieden, deren Menge sich langsam vermehrt. Es scheint, als wären diese ein Suboxyd. Uebergiefst man sie mit Salzsäure, so verändert sich ihre Form und ihr Volumen; sie werden zu Antimon reducirt, und die Salzsäure hält Antimonoxyd aufgelöst.

Man erhält das Oxyd, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst und das dabei erhaltene basische Oxydulsalz mehreremal nach einander mit Wasser digerirt wird, bis das Wasser nicht auf Lackmuspapier als Säure reagirt. Es bildet dann ein weifses Pulver, welches ein etwas unreines Ansehen hat. Man erhält es auch, wenn man salzsaures Antimonoxyd im Kochen mit überschüssigem kohlensauren Kali zersetzt, wobei die Kohlensäure, welche sich nicht mit dem Oxyde verbindet, als Gas entweicht. Das auf diese Art bereitete Antimonoxyd enthält

kein chemisch gebundenes Wasser, aber es ist etwas in Wasser auflöslich. Bei einer höheren Temperatur nimmt es eine gelbe Farbe an, und wenn es im lockeren Zustande in einem offenen Gefäfse an einer Kante schnell erhitzt wird, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zum weifsen Oxyd. Geglüht schmilzt es und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die veraltet ein perlgraues Anselm hat und krystallisirt ist. Es macht die Base der Antimonsalze aus. Es ist dieses Oxyd, welches die glänzenden Krystallnadeln bildet, die sich um brennendes Antimon sublimiren. Man unterscheidet es von den anderen beiden Oxyden des Antimons, sowohl durch die Leichtigkeit, womit es auf der Kohle zum Metall reducirt wird, als durch seine Leichtflüssigkeit und durch seine Flüchtigkeit; denn in verschlossenen Gefäfsen, wo es sich nicht höher oxydiren kann, kann es bei einer hinreichenden Hitze ohne Rückstand sublimirt werden. Es kommt im Mineralreich vor und zwar gewöhnlich krystallisirt.

Das Antimonoxyd verhält sich zu den Alkalien wie eine schwache Säure. Uebergiefst man so eben aus salzsaurem Antimon mit Wasser gefälltes Antimonoxyd mit kaustischem Kali, so wird ein Theil des Oxyds aufgelöst, aber der gröfsere Theil verliert in wenigen Augenblicken seine voluminöse Beschaffenheit und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, in Wasser schwerauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Kali ist. Dieselben Erscheinungen finden auch mit Natron und Ammoniak statt. — Das Antimonoxyd enthält 15,68 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität, als Säure, ist $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffgehalts, oder 5,227.

Dieses Oxyd macht ein Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate aus. Man erhält es dazu hinreichend rein, wenn Schwefelantimon geröstet wird, bis dafs aller Schwefel verbrannt ist, worauf der Rückstand mit $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Schwefelantimon genau gemischt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt wird. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen und pulverisirt. Sie mufs im Bruch krystallinisch, aber nicht

glasig sein; im letzteren Fall enthält es sonst Schwefelantimon. Die Erklärung dieser Operation ist, dafs Antimon durch die Röstung zur antimonichten Säure reducirt wird, die durch Umschmelzung mit Schwefelantimon sich zum Oxyd reducirt.

Antimonichte Säure erhält man, wenn Antimon auf Kosten von Salpetersäure oxydirt, und die Masse zur Trockne abgedampft und geglüht wird. Man erhält sie auch durch Röstung von Schwefelantimon. Sie ist schneeweifs von Farbe, aber sie nimmt erhitzt eine gelbe Farbe an. Sie ist unschmelzbar und feuerbeständig. Sie läfst sich weit langsamer, als das Antimonoxyd reduciren; und vor dem Löthrohr auf Kohle verfliegt sie in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, weil das Metall verdampft, so wie es reducirt wird. Schmilzt man sie auf Kohle mit Alkali, so kann man Metallkugeln bei der Reduction darstellen. In einem Tiegel mit kaustischem oder kohlensaurem Kali geschmolzen, verbindet sie sich damit, und wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst und eine Säure zugesetzt wird, so schlägt sie sich mit weifser Farbe nieder. Dieser Niederschlag ist wasserhaltige antimonichte Säure. Sie röthet das Lackmuspapier, giebt 5,26 pC. reines Wasser, wenn sie erhitzt wird, und verliert die Eigenschaft, als Säure zu reagiren. Die wasserhaltige antimonichte Säure wird von der Salzsäure aufgelöst, aber sie setzt sich sogleich, oder nach einer Weile wieder ab, wenn die Auflösung verdünnt wird. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in geringer Menge aufgenommen. Die antimonichte Säure enthält 19,87 pC. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{4}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. i. 4,97. Das Antimon ist darin mit $1\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff wie im Oxyd verbunden. Mischt man sie genau mit metallischem Antimon, und erhitzt die Mischung in einem verschlossenen Gefäfse, so wird sie zum Oxyd reducirt, schmilzt und nimmt noch $\frac{1}{4}$ so viel Antimon auf, als sie vorher enthielt.

Antimonichtsaure Salze werden auf folgende Art erhalten: Man schmilzt antimonichte Säure mit

überschüssigem kaustischen oder kohlensauren Kali oder Natron, übergiefst die erhaltene Masse mit Wasser, wäscht das Unaufgelöste einige Mal mit kaltem Wasser aus, und kocht sie dann mit Wasser. Beinahe alle metallische Säuren, die in Wasser schwerauflöslich sind, so wie die Antimonsäure, die Wolframsäure, die Tantalsäure, haben die Eigenschaft, dafs ihre Verbindungen mit Alkali sich in einer Flüssigkeit, die überschüssiges Alkali enthält, beinahe gar nicht auflösen lassen, und dieses kann also durch Wasser davon ausgezogen werden. Der Rückstand giebt nachher dem Wasser, worin er gekocht wird, ein neutrales Salz ab, welches, durch doppelte Zersetzung mit den Basen anderer Salze, die Verbindung der angewandten Säure mit diesen Basen darstellt. Antimonichtsaures Kali kann durch Abdampfung nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern trocknet zur gelblichen Salzmasse ein, die in Wasser wiederaufgelöst wird, und zugleich alkalisch und metallisch schmeckt. Säuren, sogar Kohlensäure, schlagen daraus saures antimonichtsaures Kali nieder, welches von der überschüssigen Säure zersetzt wird. Antimonichtsaures Natron ist in Wasser leicht auflöslich, aber man hat es nicht weiter untersucht. Antimonichtsaures Ammoniak wird durch die Einwirkung der Luft leicht zersetzt, die Base verfliegt, und man erhält ein weifses Pulver, welches saures antimonichtsaures Ammoniak ist. Antimonichtsaurer Baryt ist in Wasser schwerauflich. Man erhält ihn in Nadeln krystallisirt, wenn eine verdünnte, kochendheifse Auflösung von antimonichtsaurem Kali, in sehr geringen Mengen, z. B. so wie sie durch ein Filtrum tröpfelt, zu einer ebenfalls kochendheifsen und nicht concentrirten Auflösung von salzsaurem Baryt hinzugesetzt wird; er setzt sich dann gewöhnlich auf der Röhre des Trichters in silberglänzenden, platten Nadeln an, und wird an der Luft nicht verändert. Säuren ziehen die Base aus und lassen die antimonichte Säure unaufgelöst. Die Verbindungen dieser Säuren mit den übrigen alkalischen und eigentlichen Erden, sind bisher

nicht weiter untersucht, als dafs sie durch doppelte Zersetzung in der Form von weifsen, unauflöslichen Niederschlägen erhalten werden.

Die Antimonsäure wird erhalten, wenn Antimon in einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung zur Trockne abgedampft wird, worauf man concentrirte Salpetersäure zusetzt und die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange erhitzt, bis dafs alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blafsgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie ist in Wasser unauflöslich, hat keinen Geschmack und zersetzt die kohlensauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich mit ihrem Alkali und treibt die Kohlensäure aus, wenn sie zusammen erhitzt werden. Ueberschüssig zugesetzte Säuren schlagen aus der Verbindung ein weifses Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonsäure ist, die das Lackmuspapier röthet und auf dem nassen Wege, sowohl von der Salzsäure als von den ätzenden Alkalien, aufgelöst wird. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn eine Auflösung von Antimon in Königswasser mit Wasser niedergeschlagen wird, oder wenn man Antimon mit 4mal seines Gewichts Salpeter verpufft, und die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausgelaugt wird. Die wasserhaltige Säure giebt bei einer gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,09 pC. ihres Gewichts ausmacht; sie verändert die Farbe in ein blasses, aber reines Citronengelb, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt, giebt sie Sauerstoffgas und wird in antimonichte Säure verwandelt. Die Antimonsäure enthält 23,66 pC. Sauerstoff, und das Metall nimmt darin $1\frac{2}{3}$mal so viel Sauerstoff wie im Oxyde auf. Der Sauerstoff in ihren 3 bestimmten Oxydationsstufen verhält sich also, wie 3, 4 und 5. Die Sättigungscapacität der Antimonsäure ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 4,732.

Antimonsaures Kali wird am leichtesten erhalten, wenn ein Theil Antimon oder Schwefelantimon mit

6 Theilen seines Gewichts Salpeter gemischt und detonirt wird. Die Masse wird zuerst mit kaltem Wasser ausgelaugt und darauf mit Wasser gekocht, wobei der Rückstand unter fortgesetztem Kochen zersetzt wird. Wasser löst also ein neutrales Salz auf und ein saures Salz bleibt unaufgelöst zurück. Die Auflösung in Wasser ist farbenlos und hat einen schwachen, metallischen, aber gar nicht alkalischen Geschmack, wenn die Masse im Anfange richtig ausgelaugt war. Sie reagirt auch kaum merklich alkalisch. Zur Consistenz von Honig abgedampft, bildet sie an der Oberfläche eine dünne Haut von kleinen Krystallkörnern, und wenn man sie dann erkalten läſst, so gesteht sie zur weiſsen Salzmasse; aber wenn statt dessen die Abdampfung fortgesetzt wird, so trocknet sie zur honiggelben, durchsichtigen, hie und da geborstenen Masse ein, die, nach dem endlichen Verjagen der ganzen Quantität des darin enthaltenen Wassers, wieder weiſs wird. Sie löst sich in kaltem Wasser nur langsam, aber in kochendem bald und vollkommen auf. Von allen Säuren, auch von der Kohlensäure, wird sie niedergeschlagen, und der Niederschlag ist saures antimonsaures Kali. Man erhält dieses Salz auch bei der Bereitung des neutralen, wobei es vom kochenden Wasser nicht aufgelöst wird. Das Kali nimmt darin doppelt so viel Säure auf, als im neutralen Salze. In den Officinen hat man ein Präparat, welches vormals *Calx antimonii elota* genannt wurde, und welches man erhält, wenn 1 Theil Schwefelantimon mit 2 Theilen Salpeter geglüht und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird. Es enthält sowohl saures antimonsaures, als saures antimonichtsaures Kali. Die Pharmarcopoe schreibt vor, daſs die Masse bei der Bereitung nicht schmelzen darf. Dies darf deswegen nicht geschehen, weil sonst die noch nicht zersetzte Salpetersäure von der Antimonsäure ausgejagt wird, und ein neutrales Salz würde gebildet werden, wovon der gröſste Theil sich beim Waschen auflösen würde. Antimonsaures Natron ist noch nicht untersucht. Antimonsaures Ammoniak wird erhalten, wenn die was-

serhaltige Säure mit kaustischem Ammoniak digerirt wird. Es wird durch Abdampfung zersetzt, und setzt saures antimonsaures Ammoniak als ein weifses Pulver ab, welches das Lackmuspapier röthet, und destillirt, mit Hinterlassung der Säure, Ammoniak und Wasser giebt. Antimonsaurer Baryt ist in einem geringen Grade in Wasser auflöslich. Er wird als eine weifse nicht krystallinische Masse gefällt, die in der Luft nicht verändert und durch die Kohlensäure nicht zersetzt wird. Antimonsaure Kalkerde ist sehr wenig in Wasser auflöslich, und bildet, wenn man sie durch doppelte Zersetzung erhält, ein Krystallmehl, welches sich an den Boden und an die inwendige Seite des Glases, ganz so wie kohlensaurer Kalk, ansetzt. Die Verbindung der Antimonsäure mit den übrigen Erden ist nicht weiter untersucht, als dafs sie mit ihnen weifse Niederschläge giebt. Säuren ziehen die Base aus allen diesen Salzen und lassen wasserhaltige Antimonsäure zurück.

Sowohl die antimonsauren, als die antimonichtsauren Metallsalze, die ich weiterhin, jedes bei seiner Base, anführen werde, haben eine, mehreren darunter gemeinschaftliche Eigenschaft, welche darin besteht, dafs wenn sie, nach Verjagen des Krystallwassers, durch gelinde Hitze einer Glühung ausgesetzt werden, sie von einer lebhaften Feuererscheinung durchfahren werden, ganz als wenn sie eine wirkliche Verbrennung erleiden; aber sie verändern dabei ihr Gewicht nicht. Ihre vorher gewöhnlich dunkele Farbe wird blafs, beinahe weifs, und Säuren, wovon sie mit Leichtigkeit zersetzt werden, greifen sie jetzt nicht mehr an. Man erkennt hier ganz dasselbe Verhalten, welches wir schon beim Chromoxydul und bei der Zirkonerde bemerkt haben, und dessen Erklärung mit der bei diesen von mir angeführten übereinstimmend zu sein scheint. Der Versuch gelingt am besten mit antimonsaurem Kupferoxyd, Kobaltoxyd oder Zinkoxyd.

Schwefelantimon findet sich in der Natur fertig gebildet, und als solches kommt das Antimon am gewöhn-

lichsten vor. Man kann es aus metallischem Antimon und Schwefel, wie gewöhnlich, durch Mitwirkung der Kunst erhalten, und die Verbindung wird von einer schwachen Verbrennungs-Erscheinung begleitet. Man erhält es auch, wenn Antimonoxyd oder antimonichte Säure mit gleichen Theilen Schwefel gemischt und erhitzt werden, wobei schweflichte Säure entweicht und Schwefelmetall zurückbleibt. Das im Handel vorkommende Schwefelantimon reinigt man auf die Art von der Bergart, dafs man das Erz in steinerne Krüge gelegt hat, die über andere in der Erde niedergegrabene Krüge gestellt sind. Darauf legt man Feuer um die obersten, wodurch das Schwefelantimon geschmolzen und durch ein im Boden der Krüge befindliches Loch in die unteren fliefst; die ungeschmolzene Bergart bleibt in den oberen zurück. Das erhaltene Produkt kommt im Handel unter dem Namen von *Antimonium crudum* vor. Es ist ein unreines Schwefelantimon, welches beinahe immer Schwefelblei und Schwefeleisen, und nicht selten auch Arsenik enthält. Das Schwefelantimon hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz und strahligen, krystallinischen Bruch. Zum feinen Pulver gerieben, wird dieses rothbraun, wenn das Schwefelantimon rein ist; von dem im Handel vorkommenden ist es mehrentheils schwarz. Es ist leicht schmelzbar, geräth bei sehr hoher Temperatur ins Kochen und destillirt in verschlossenen Gefäfsen unverändert über. In concentrirter Salzsäure wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, welches ohne Rückstand von Kali aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist also der des Oxyds proportional, daher mufs es 27,23 pC. Schwefel enthalten.

Schwefelantimon kann auch auf dem nassen Wege bereitet werden, wenn man eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Hydrothionkali niederschlägt, wovon das im Salze befindliche Oxyd in Schwefelmetall umgeändert wird, und es bildet dann eine feuerrothe, flockige Masse. Schwefelantimon ist in kaustischem Alkali sowohl, als in Hydrothionalkali auflös-

lich, aber in weit gröſserer Menge, wenn das Auflösungsmittel kochendheiſs, als wenn es kalt ist; daher setzt die beim Kochpunkt gesättigte Auflösung beim Erkalten einen groſsen Theil des aufgelösten Schwefelantimons als einen dunkelbraunen Niederschlag wieder ab, welcher in der Pharmacie den Namen *Kermes mineralis* erhalten hat, und den man mit Unrecht als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Antimonoxyd angesehen hat *). Die beste Art, diese Verbindung zu erhalten, ist folgende: 1 Theil reines basisches kohlensaures Kali wird mit $2\frac{2}{3}$ Theilen feingeriebenen Schwefelantimon genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel langsam erwärmt, bis die Masse, ohne zu kochen, ruhig flieſst. Es oxydirt sich dabei auf Kosten des Kali's eine Portion Antimon; es bilden sich antimonsaures Kali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, von der ich weiterhin mehr anführen werde, wobei auch der mit dem oxydirten Antimon vorher verbundene Schwefel vom Kalium zu Schwefelkalium aufgenommen wird, und welches sich mit dem Ueberbleibsel des zugesetzten Schwefelantimons zu einem Doppelsulfuritum verbindet, worin das Antimon 3mal so viel Schwefel als das Schwefelkalium enthält. Diese Masse ist leichtflüssig und gesteht zu einem

*) Dies auf die letztgenannte Weise bereitete Schwefelantimon hat eine dunklere, ins Braune gehende Farbe, weswegen man es immer für verschieden hält von dem feuerrothen Niederschlag, den Schwefelwasserstoff in einer Auflösung des Antimonoxyds bewirkt. Buchner hat gezeigt, daſs wenigstens trockner und einige Zeit aufbewahrter *Kermes mineralis*, mit *Cremor tartari* behandelt, Brechweinstein giebt, und daher als eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd angesehen werden muſs, worin aber der Oxydgehalt geringer sein soll, wie in dem unten zu beschreibenden *Crocus antimonii*. Daſs der *Kermes mineralis* eine solche Zusammensetzung haben kann, ist gar nicht unwahrscheinlich. So viel ist doch gewiſs, daſs der ganz frisch bereitete Kermes von Hydrothionalkali in der Farbe gar nicht verändert wird, und daſs der auf nassem Wege bereitete Crocus augenblicklich dadurch in Kermes verwandelt wird, indem es das Antimonoxyd zersetzt.

leberbraunen Körper, *Hepar antimonii* genannt, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Durch zugezetztes Wasser wird dieses Doppelsulphuritum zersetzt; es löst sich Schwefelkalium entweder unverändert, oder als Hydrothionkali, in der Flüssigkeit auf, und bringt eine Portion Schwefelantimon in der Flüssigkeit mit, dessen Menge gröſser ausfällt, je nachdem die Flüssigkeit mehr concentrirt ist, und weit mehr bei der Südhitze als in der Kälte beträgt. Man kocht deswegen die Masse mit Wasser, und filtrirt sie noch kochend durch ein vorher bis + 100° erhitztes Filtrum. Das Durchgehende ist klar und nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe und setzt Schwefelantimon oder Kermes in leichten, braunen Flocken ab, die nachher auf einem eigenen Filtrum gesammelt und gewaschen werden. Wenn die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand gekocht wird, so nimmt er eine neue Portion davon auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieses kann fortgesetzt werden, bis daſs nur die Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Das auf diese Art auf dem nassen Wege bereitete Schwefelantimon, oder der *Kermes mineralis* der Pharmaceuten, wird sehr häufig als ein inneres Heilmittel benutzt. Wird die Flüssigkeit, woraus sich Kermes durch Abkühlung abgesetzt hat, mit einer in kleinen Portionen allmählig zugesetzten Säure gemischt, so erhält man im ersten Augenblick einen helleren Niederschlag, der, wenn man ihn einige Augenblicke stehen läſst, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zusammensetzung nach, identisch ist. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn dieser Niederschlag sich gerade abgesetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht so leicht zu treffen ist, und wird die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Säure gefällt, so erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederschlag, und es entwickelt sich endlich Schwefelwasserstoffgas. Dieser röthere Niederschlag ist eine höhere Schwefelungsstufe von Antimon, der antimo-

nichten Säure proportional, und die sich theils durch die Zersetzung der in der Flüssigkeit befindlichen antimonichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, und theils dadurch gebildet hat, dafs während der Zeit, dafs die Flüssigkeit der Berührung der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Theil vom Kalium oxydirt worden ist, und dessen Schwefel sich mit einem anderen Theil des Schwefelkaliums verbunden hat, welcher dadurch einen Ueberschufs von Schwefel erhält, der sich im Augenblick des Niederschlagens mit dem Schwefelantimon verbindet und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt. Diese hellere Verbindung, die auch in der Pharmacie benutzt wird, ist *Sulphur auratum antimonii* genannt, und als eine Mischung von Kermes mit Schwefel angesehen worden, weil sie bei ihrer Auflösung in concentrirter Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt und Schwefel zurückläfst *); aber sie giebt diesen Schwefel ab, weil das Antimon, bei seiner Oxydation zum Oxyd auf Kosten des Wassers, nicht die zur Aufnahme des Schwefels hinreichende Menge Wasserstoff entbindet. So wie sie gewöhnlich in der Pharmacie vorkommt, ist sie jedoch ein Gemenge von Kermes mit der hier erwähnten rötheren Verbindung. Da es bisweilen nöthig ist, *Sulphur auratum* in einer gröfseren Quantität zu bereiten, als die, worin es als Nebenprodukt bei der Bereitung von Kermes erhalten wird, so schmilzt man gewöhnlich 10 Th. basisches Kohlensaures Kali, 20 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Schwefel zusammen, löst die Masse in Wasser auf und schlägt sie mit verdünnter Schwefelsäure nieder.

Da beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit basischem kohlensauren Kali, das Schwefelkalium durch die Oxydation des Antimons auf Kosten des Kali's, und nicht durch die des Schwefels gebildet wird, so

*) Man behauptet, dafs sie auch durch Digestion mit flüchtigen Oelen, z. B. Terpenthinöl, auf eine solche Art zersetzt werden soll, dafs das Oel den Schwefel auszieht und gewöhnliches Schwefelantimon zurückläfst.

sollte man erwarten, daſs die Auflösung, mit einer Säure niedergeschlagen, kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln würde, weil dieses vom Antimonoxyd und der antimonichten Säure völlig würde zersetzt werden. Aber wir haben gesehen, daſs die Verbindung von Antimonoxyd mit Kali schwerauflöslich ist, daſs der gröſsere Theil des antimonichtsauren Kali's in einer alkalischen Flüssigkeit unauflöslich ist, und daſs eine unauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die im Wasser unauflöslich ist, zurückblieb, als der Kermes aufgelöst wurde, und die Abwesenheit dieser Stoffe aus der Auflösung macht, daſs die ganze Quantität des Schwefelwasserstoffs, die sonst zu ihrer Reduction würde nöthig gewesen sein, in Gasform entbunden wird. Die Bildung der antimonichten Säure bei dieser Operation, hängt von zwei Umständen ab: in offener Luft vom Zutritt des Sauerstoffs, und in verschlossenen Gefäſsen davon, daſs sich eine Portion metallischen Antimons abscheidet, welche in regulinischer Form am Boden der geschmolzenen Masse wiedergefunden wird; denn das Antimon kann auf Kosten des Kali's nur zum Oxyd und nicht zur antimonichten Säure oxydirt werden, weil es nicht so viel Schwefel dem Kalium abgeben kann, als dem Sauerstoff, welcher das Antimon, um antimonichte Säure zu bilden, aufnimmt, entspricht. Wenn die Operation in verschlossenen Gefäſsen mit einem Schwefelantimon, das z. B. Schwefelblei enthält, gemacht wird, so enthält das reducirte Antimon etwas Blei, weil das Blei dem Kalium seinen Schwefel abgiebt und statt dessen das abgeschiedene Antimon aufnimmt. Wird Schwefelantimon in verschlossenen Gefäſsen mit einer weit gröſseren Quantität basischen kohlensauren Kali's, als es zersetzen kann, geschmolzen, so löst sich dann das Schwefelantimon mit dem Schwefelkalium in Wasser gänzlich auf, und es bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, welches bei einem unreinen Schwefelantimon eine dunkelgelbe, rothe oder braune Farbe hat. Dieses ist die vorher erwähnte Verbindung des Oxyds mit Schwefelantimon. Die Ursache, warum bei dieser Gelegenheit die

ganze Portion des Schwefelantimons in der Auflösung mitfolgt, ist zwiefach: erstlich, weil sich dann das Schwefelkalium mit einer geringen Quantität Schwefelantimon verbindet, und zweitens, weil Schwefelantimon, wie wir es weiter unten sehen werden, an und für sich in basischem kohlensauren Kali auflöslich ist.

Basisches kohlensaures Kali schmilzt mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, und giebt, wenn letzteres in grofsem Ueberschufs vorhanden ist, eine graue, starkglänzende, im Bruch ebene Metallmasse, die von Wasser nicht aufgelöst wird und die ein rothbraunes Pulver giebt. Sie ist als eine Zusammenschmelzung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon, oder als ein in Schwefelantimon aufgelöstes Doppelsulfuretum von Kalium und Antimon anzusehen.

Legt man ein Stück Kalihydrat auf ein kleines Stück Schwefelantimon und feuchtet beide mit Wasser an, so verbinden sie sich nach einer Weile mit Entwickelung von Wärme, und das Schwefelantimon wird durch seine ganze Masse gelb, oder, wenn es Blei enthielt, gelbbraun. Wird mehr Wasser zugesetzt, so löst sich eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium oder mit Hydrothionkali auf, und 49 Theile vom Gewicht des angewandten Antimons bleiben in der Form eines hellgelben Pulvers zurück, welches von den älteren Chemikern *Crocus antimonii* genannt ward. Das sich dabei Auflösende wird beim Erkalten oder durch Verdünnung nicht niedergeschlagen, wenn es überschüssiges Alkali enthält, aber Säuren schlagen es mit der vorher erwähnten Erscheinung nieder. Das Unaufgelöste ist ein Gemenge von zwei Stoffen, nämlich von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Wird dieses Gemenge in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, so schmilzt es zum klaren gelblichen Glase. Es löst sich allmählig ganz auf, wenn man es mit verdünnter, kaustischer Lauge behandelt; aber in Digestion mit einer stärkeren Lauge wird es nicht verändert. Salzsäure,

säure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, daſs sie Schwefelantimon nicht auflöst, löst die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf, und zieht einen Theil des Oxyds aus der Verbindung mit dem Schwefelantimon, oder aus dem Crocus, dessen Farbe jedoch nicht davon verändert wird. Aber wenn man sie darauf mit Hydrothionammoniak übergieſst, so verwandelt sie sich wieder gänzlich in Schwefelantimon und nimmt dessen braunrothe Farbe an. Mit concentrirter Salzsäure behandelt, wird sie leicht und mit Entwickelung von reinem Schwefelwasserstoffgas und ohne Rückstand aufgelöst. Enthielt das angewandte Schwefelantimon Blei, so bleibt nach der Auflösung des Crocus ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches sich leicht entzündet, im Erhitzen verglimmt, und welches eine Verbindung von Antimon, Blei und Schwefel ist, die dadurch entstand, daſs das Blei dem Alkali eine Portion Schwefel abgegeben, und statt dessen metallisches Antimon aufgenommen hat; es hat sich folglich in Antimonblei verwandelt. Die Auflösung von Schwefelantimon in kaustischem Alkali ist wenig gefärbt, etwas ins Gelbe schillernd; aber wenn man eine einigermaſsen gesättigte Auflösung in concentrirter Lauge verdünnt, so färbt sie sich nach und nach, die ganze Masse nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an, und sie gesteht allmählig zur durchsichtigen Gallerte, ganz als wenn sie Kieselerde enthielte. Diese Gallerte ist Schwefelantimon, welches durch die Verdünnung ausgeschieden wurde. Digerirt man Schwefelantimon mit einer einigermaſsen concentrirten Auflösung von Hydrothionalkali, so wird es eben so, wie alle in Alkali auflöslichen Schwefelmetalle, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wobei die Menge des Alkali's, welche das Schwefelmetall aufnimmt, die Hälfte seines Schwefelwasserstoffs verliert; aber man kann auf diese Weise das Hydrothionalkali nicht völlig gesättigt erhalten. Dessen ungeachtet gelatinirt die Auflösung durch Verdünnung mit Wasser. Wird Antimonoxyd mit Hydrothionkali behandelt, so verwandelt es sich in Schwefelantimon, wovon sich jedoch ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Da-

gegen wird weder die antimonichte Säure, noch die Antimonsäure davon verändert, aber wenn sie mit der Flüssigkeit gekocht werden, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und man erhält ein Gemenge von antimonichtsaurem Alkali mit Hydrothionalkali, welches, mit einer Säure niedergeschlagen, *Sulphur auratum antimonii* giebt. Diese Eigenschaft der Säuren des Antimons macht eine leichte Art aus, sie auf dem nassen Wege vom Oxyd zu unterscheiden.

Wird Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali gekocht, so erhält man eine gelbliche Auflösung, die, in der Siedhitze filtrirt, beim Erkalten Kermes niederschlägt und einen sehr unbedeutenden Theil davon zurückhält. Das kohlensaure Salz wird während dieser Operation nicht zersetzt; es entwickelt sich kein gasförmiger Bestandtheil, und in der kalt gewordenen Flüssigkeit befindet sich weder oxydirtes Antimon, noch Schwefelalkali. Sie ist also nur als eine Auflösung anzusehen. Diese Methode, Kermes zu bereiten, war vormals in der schwedischen Pharmacopoe vorgeschrieben, aber man bedient sich ihrer nicht mehr, weil man mit derselben Quantität Materialien eine weit geringere Menge des Produkts erhält, als durch Schmelzen.

Nach einer Vorschrift von Cluzel, soll diese Operation jedoch einträglicher werden, wenn man zu 1 Theil geschlämmten Schwefelantimons $22\frac{1}{2}$ Theile krystallisirtes, basisches kohlensaures Natron und 250 Theile Wasser nimmt, und die Mischung $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{3}{4}$ Stunde kocht, wonach sie durch einen erwärmten Trichter in ein vorher erwärmtes Gefäfs filtrirt wird. Man wäscht darauf den Niederschlag mit gekochtem Wasser, und er mufs, nach seiner Vorschrift, bei einer Temperatur, die nicht + 25° übersteigt, getrocknet werden.

Die Bereitung des *Kermes mineralis*, d. i. des Schwefelantimons, auf dem nassen Wege, wurde schon von Lemery beschrieben; die französische Regierung kaufte sie nachher als ein Arcanum im Jahr 1720 von einem Wundarzte, La Ligerie.

Antimon hat eine schwächere Verwandtschaft zum Schwefel als die meisten Metalle; man hat sich daher schon lange des Schwefelantimons zur Reinigung des Goldes bedient, wobei die fremden Metalle geschwefelt werden und das Antimon mit dem Golde zusammenschmilzt. Die Alchimisten nannten das Schwefelantimon in dieser Hinsicht *Lupus metallorum.* In den Officinen wird Schwefelantimon zum feinen Pulver gerieben und als Heilmittel benutzt. Es hat den Namen *Antimonium praeparatum.*

Schwefelantimon wird beim Glühen zersetzt, der Schwefel wird oxydirt, und das Metall zum graugelben Oxyd verwandelt. Um diese Röstung zu machen, erhitzt man sehr fein gepulvertes Schwefelantimon auf einer Scherbe von unglasirtem Töpfergut, unter fortdauerndem Umrühren mit einer Tabackspfeife von Thon, bei einer so gelinden Hitze, daſs die Masse nicht schmilzt. Sollte sie schmelzen, so muſs sie abgekühlt und aufs neue pulverisirt werden. Die Temperatur kann gegen das Ende der Operation, ohne Gefahr für die Schmelzung, vermehrt werden; und wenn sich kein Geruch von schweflichter Säure mehr zeigt, ist die Röstung vollendet. Man erhält dann eine graue Masse, die aus antimonichter Säure und aus zufälligen Ueberbleibseln von noch nicht völlig oxydirtem Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelmetall besteht. Wird Schwefelantimon, noch ehe es völlig ausgeröstet ist, in einen Tiegel gelegt und bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine geschmolzene Masse von glasigem Bruch, von einer mehr oder weniger dunkelbraunen Farbe, die bisweilen völlig durchsichtig ist, welche unter dem Namen *Vitrum antimonii* in der Pharmacie bekannt ist. Sie wurde lange als eine eigene Oxydationsstufe von Antimon angesehen, bis daſs Proust zeigte, daſs sie eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelmetall sei, die sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, weil sie sich gegenseitig nicht zersetzen können. Als ein Beweis, daſs sie das Antimon als Metall und nicht als ein Salz mit schweflichter Säure oder Schwefelsäure enthält, führt

er an, dafs, wenn 24 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Schwefel geschmolzen werden, sich schweflichte Säure entwickelt, das Antimonoxyd vom Schwefel zu Schwefelantimon reducirt wird, und man ein sehr schönes, rubinrothes, klares Glas erhält. Nimmt man, statt reinen Schwefel, Schwefelantimon, so wird dieses von Oxyd aufgelöst, und man erhält dasselbe rothe Glas, ohne die geringste Gasentwickelung. Daher, wenn man in den Officinen das Antimonmetall zu stark geröstet hat, so dafs es vollkommen oxydirt worden ist, pflegt man dieses durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Schwefelantimon, welches mit dem Oxyd genau zusammengerieben und darauf geschmolzen wird, abzuhelfen. Je mehr Schwefel oder Schwefelantimon man nimmt, je dunkeler wird das geschmolzene Glas. $\frac{1}{3}$ Schwefel gegen das Oxydul giebt ein beinahe schwarzes Glas, und durch die Hälfte des Schwefels erfolgt eine völlige Reduction zu Schwefelantimon. — *Vitrum antimonii* soll, nach der Vorschrift der Pharmacopoe, durchsichtig und hell sein. Durch zu geringe Röstung enthält es öfters zu viel Schwefelantimon, ist dunkelbraun von Farbe und hat wenig Durchsichtigkeit. Man schrieb *Vitrum antimonii* zur Bereitung des Brechweinsteins vor, weil man glaubte, dafs es eine eigene Oxydationsstufe wäre; seine Anwendbarkeit hiezu hängt jedoch davon ab, dafs Säuren in Digestion einen Theil des Oxyds ausziehen und den *Crocus antimonii* unaufgelöst zurücklassen.

Diese letztere ist eine Verbindung in bestimmtem Verhältnifs, die von einer chemischen Verwandtschaft zwischen dem Oxyd und dem Schwefelmetall abhängt, da im Gegentheil *Vitrum antimonii* entweder ein Gemenge davon mit dem Oxyd in Ueberschufs ist, wenn es schön durchsichtig ausfällt, oder mit überschüssigem Schwefelmetall, wenn es schwarz und undurchsichtig ist. Man findet diese Verbindung in der Natur als nadelförmige, grofse Krystalle; sie hat den deutschen Namen Rothspiefsglanzerz erhalten. Nach den Versuchen von Heinr. Rose ist diese Verbindung so zusammengesetzt, dafs $\frac{1}{3}$ des Antimons mit Sauerstoff zu Oxyd, und $\frac{2}{3}$ desselben mit

Schwefel zu Schwefelantimon verbunden sind. Mischt man so eben niedergeschlagenes Schwefelantimon mit salzsaurem Antimonoxyd, welches man mit schwacher Salzsäure verdünnt hat, und setzt darauf Wasser zu, bis das Antimonoxyd sich niederzuschlagen anfängt, so verbindet es sich mit dem Schwefelmetall, welches, statt vorher braun zu sein, durch seine ganze Masse gelb wird. Digerirt man Schwefelantimon mit Salzsäure, bis dafs sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und versetzt das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag von gleicher Zusammensetzung. Man hat auch verschiedene Methoden, um auf trockenem Wege *Crocus antimonii* zu bereiten; z. B. wenn man gleiche Theile Salpeter und Schwefelantimon genau mischt und in kleinen Portionen in einem erhitzten eisernen Mörser verbrennt, wobei die Masse endlich so heifs gemacht wird, dafs sie schmilzt. Nach dem Erkalten findet man dann zwei Lager, von welchen das obere *Hepar antimonii* ist und weggenommen wird. Das untere ist eine schwarze, halbglasige Masse, die, mit einem Theil der Masse des vorigen Lagers, die Verbindung, welche wir Crocus nennen, enthält. Die in Wasser auflöslichen Theile werden ausgelaugt, und man erhält ein saffranbraunes Pulver, welches *Crocus antimonii elotus* genannt wird. Es besteht, nach Proust, aus ungefähr 1 Th. Oxyd und 2 Th. Schwefelmetall; aber es enthält zugleich die unauflösliche Menge der Verbindung des Antimonoxyds mit Kali, und aus diesem Grunde giebt es leichter, als *Vitrum antimonii*, an Säuren Antimonoxyd ab. Ich habe auch diese dunklere Verbindung *Hepar antimonii* genannt, und den Namen Crocus blofs den helleren Verbindungen gegeben, die noch mehr Oxyd enthalten.

Phosphorantimon ist weifs, hat metallischen Glanz und blätterigen Bruch. Es schmilzt leicht und brennt in offener Luft mit grünlicher Flamme und einem weifsen Rauch. — Antimon verbindet sich nicht, so viel man bisher weifs, mit Kohlenstoff und Wasserstoff.

Selenantimon wird erhalten, wenn Antimon mit Selenium zusammengeschmolzen wird, wobei sich die Masse gewöhnlich bis zum Glühen erhitzt und das überflüssige Selenium abdestillirt. Es ist dem Schwefelantimon ähnlich, schmilzt bei der Glühhitze, und giebt erkaltet eine bleigraue, metallische, im Bruch krystallinische Masse. Wird es in offener Luft erhitzt, so entweicht zwar ein Theil Selenium bei der Röstung, aber die Masse bedeckt sich bald mit einer glasartigen Schlacke. Auf dem nassen Wege kann diese Verbindung bereitet werden, wenn eine Auflösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoffgas gefällt wird. Selenantimon schmilzt mit Antimonoxyd zusammen, und giebt Verbindungen, die dem *Vitrum* und dem *Crocus antimonii* entsprechen, denen sie auch dem Ansehen nach ähnlich sind. Es ist sehr glaublich, dafs das Selenantimon sich zu den Alkalien ganz so wie das Schwefelantimon verhält. Arsenik und Antimon bilden eine spröde, graue Metallmasse. Weder Antimon, noch Arsenik, zerlegen die Verbindungen, die der Schwefel mit einem von ihnen bildet.

Das Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium unter Verbrennungs-Erscheinung, und bei einer Temperatur, die kaum diejenige übersteigt, wobei Antimon schmilzt. Die Verbindung ist spröde, schmilzt erst in der Glühhitze, und wird, mit Rückstand von Antimon, in der Luft und im Wasser zersetzt. Man erhält, nach Vauquelins Versuchen, diese Legirung sehr leicht, wenn z. B. gleiche Theile saures weinsteinsaures Kali und reines Schwefelantimon, oder am besten Antimonmetall, genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde, bis zur völligen Weifsglühhitze, erhitzt werden. Man erhält dann nach dem Erkalten der Masse am Boden des Tiegels einen Regulus, welcher, in Wasser gelegt, Wasserstoffgas entwickelt, Kali dem Wasser abgiebt und das Antimon zurückläfst. Man erhält es mit Natrium, wenn derselbe Versuch mit saurem weinsteinsauren Natron und Antimon gemacht wird. Nach Serullas Versuchen werden diese Verbindungen sogar

von basischem kohlensauren Kali oder Natron, Kohlenpulver und Antimon erhalten. Je weniger Antimon man nimmt, je reicher werden sie an Kalium und Natrium. Wird die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver gerieben und auf ein Papier gelegt, so erhitzt sie sich und wird bald glühend. Sie wird am besten unter Naphtha aufbewahrt, denn das Kalium wird in der Luft zerstört. Setzt man bei ihrer Bereitung einen Ueberschufs von Kohle zu, so erhält man eine pulverförmige Masse, die noch leichter sich von selbst entzündet, als die geschmolzene Legirung. Nach Serullas bekommt man einen Pyrophor, wenn man Brechweinstein mit 2 pC. Kohle genau mischt und in einem lutirten Tiegel einer zweistündigen Weifsglühhitze aussetzt. Man läfst die Masse im Tiegel erkalten, und wenn man sie nachher aus dem Tiegel herausnimmt, so zündet sie sich an und brennt sogar mit Funkensprühen. — Keine dieser Metallmischungen läfst sich bei der Weifsglühhitze verflüchtigen.

Antimonsalze. Die allgemeinen Eigenschaften der Antimonsalze sind: ein schwacher metallischer Geschmack, dafs sie bei der Verdünnung mit Wasser getrübt werden, dafs Hydrothionalkali sie mit feuerrother Farbe niederschlägt, und dafs das Antimon durch Eisen und Zinn aus ihnen metallisch niedergeschlagen wird. In concentrirtem Zustande werden sie nicht von concentrirter Blutlauge gefällt.

Schwefelsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man Antimon mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Es entwickelt sich dabei schweflichte Säure, und man erhält eine weifse Salzmasse, die neutrales schwefelsaures Antimon oxydirt. Durch Zusatz von Wasser wird es zerlegt, ein pulverförmiges, basisches Salz bleibt unaufgelöst, und das Wasser nimmt ein saures Salz auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen kleine nadelförmige Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Schweflichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure digerirt wird, oder wenn man durch salzsaures Antimonoxyd schweflichtsaures Gas lei-

tet. Es ist unauflöslich. Es giebt kein salpetersaures Antimonoxyd. Die concentrirte Säure greift das Metall in der Kälte an, aber die verdünnte erst bei der Siedhitze. Sowohl die Säure, als das Wasser, wird zersetzt, und es bildet sich salpetersaures Ammoniak. Der größere Theil des gebildeten Oxyds wird mit einer geringen Menge Säure als ein basisches Salz niedergeschlagen, und die Auflösung behält nur unbedeutend davon zurück, welches zum Theil als kleine Krystalle auf dem Gefäße anschießt. Das basische Salz wird durch wiederholte Digestion mit Wasser zersetzt, und läßt das Oxyd rein zurück. Salzsaures Antimonoxyd erhält man entweder, wenn Antimonpulver mit oxydirtsalzsaurem Gas behandelt wird, oder auch wenn man Schwefelantimon mit salzsaurem Quecksilberoxyd destillirt, wobei salzsaures Antimonoxyd bei einer gelinden Hitze überdestillirt und Schwefelquecksilber in der Retorte zurückbleibt. Da das Quecksilbersalz kein Krystallwasser enthält, so erhält man auch ein wasserfreies Antimonsalz. Es fließt in Wärme wie ein Oel, aber es gesteht krystallinisch beim Erkalten. Seiner butterähnlichen Consistenz wegen wurde es vormals *Butyrum antimonii* genannt. Die in der Retorte zurückgebliebene Quecksilber-Verbindung giebt bei der Sublimation Zinnober, welcher von älteren Chemikern *Cinabaris antimonii* genannt wurde. Zum medicinischen Gebrauch wird dieses Salz auf eine weniger kostbare Art und nicht völlig wasserfrei bereitet. Durch Reiben mischt man 2 Theile decrepitirtes Kochsalz und 1 Theil *Crocus antimonii*, und destillirt dies Gemenge darauf in einer Retorte mit 1 Theil stark concentrirter Schwefelsäure, wobei das Antimonsalz in die Vorlage übergeht; und in der Retorte bleibt schwefelsaures Natron und Schwefelantimon zurück. Die beste Art, es zum technischen Bedarf zu bereiten, ist jedoch, wenn man Antimon oder dessen Oxyd in Schwefelsäure auflöst, die Masse zur Trockne abdampft, sie mit doppelt so viel, dem Gewichte nach, oder etwas mehr, salzsaurem Natron mischt, und das Gemenge destillirt, wobei schwefelsaures

Natron in der Retorte zurückbleibt und salzsaures Antimonoxyd in die Vorlage übergeht. Das erhaltene Salz ist ein scharfes Aetzmittel, und wurde vorher in der schwedischen Pharmacopoe *Causticum antimoniale* genannt. In der Luft stöſst es Dämpfe aus, zieht Feuchtigkeit an und trübt sich. Mit Wasser gemischt, schlägt es ein basisches Salz nieder, welches vormals *Pulvis algarothi* genannt wurde. Wird dieses basische Salz getrocknet und in einer Retorte erhitzt, so giebt es ein neutrales Salz, welches überdestillirt, und Oxyd, das in der Retorte zurückbleibt. Es wird von den kohlensauren Alkalien zersetzt, welche die Säure ausziehen und das kohlensäurefreie Oxyd zurücklassen. Das basische Salz enthält, nach Bucholz, 4,7 pC. Salzsäure, und soll bisweilen in krystallinischer Form erhalten werden können. Die Flüssigkeit, woraus es sich niedergeschlagen hat, ist sauer, und man bedient sich derselben zum Reinmachen von gelbem Wachsleder, z. B. von Stiefelkragen, die ihre ursprüngliche gelbe Farbe davon wiedererhalten. Man bedient sich auch dieser Flüssigkeit, um Eisenwaaren, z. B. Flintenläufen, einen dünnen und gleichförmigen Ueberzug von Oxyd zu geben, wodurch es das Metall gegen fernere Oxydation schützt. — Man kann Antimonoxyd in flüssiger Salzsäure auflösen, aber diese Auflösung ist in demselben Zustande, wie ein mit etwas Wasser verdünntes und niedergeschlagenes salzsaures Antimonoxyd, und kann also nicht neutral werden. Jodsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn Antimon mit Jodsuperoxyd gemischt wird, mit welchem die Masse sich ohne Mitwirkung äuſserer Wärme verbindet; man erhält ein leichtflüssiges Salz von einer dunkelrothen Farbe, welches überdestillirt werden kann. Es löst sich in Wasser leicht auf und wird von kaustischem Kali nicht niedergeschlagen. Phosphorsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man das Oxyd mit Phosphorsäure digerirt. Die erhaltene Auflösung kann, nach Wenzel, nicht zum Krystallisiren gebracht werden, und giebt abgedampft eine schwärzlichgrüne, zerflieſsende Masse, die, bis zur Trockne abgedampft, zu Glas ge-

schmolzen werden kann. Man hat ein pharmaceutisches Präparat, welches *Pulvis antimonialis* oder, nach seinem Erfinder, dem englischen Arzt James, *Pulvis Jacobi* genannt wird, als ein phosphorsaures Antimonoxyd angesehen. Man erhält es nach seiner Angabe, wenn man gleiche Theile geraspeltes Hirschhorn und Schwefelantimon zusammen glüht, bis die Mischung eine weifse Farbe annimmt. Dieses Pulver ist wohl eigentlich nichts anders, als ein Gemenge von antimonichter Säure mit phosphorsaurem Kalk, worin jedoch eine kleine Portion antimonichtsaure Kalkerde sich befindet, die mit Wasser ausgezogen werden kann, und die diesem einen schwachen metallischen Geschmack mittheilt. Bei der Untersuchung eines solchen von Dr. James Erben verkauften Pulvers, fand ich, dafs es beinahe $\frac{2}{3}$ antimonichte Säure, $\frac{1}{3}$ phosphorsauren Kalk, welcher ohne Aufbrausen von Säuren aufgelöst ward, und kaum 1 pC. in Wasser auflösliche antimonichtsaure Kalkerde enthielt. Die Zusammensetzung dieses Pulvers fällt sonst in den Officinen höchst verschieden aus. Chenevix fand darin 44 pC. antimonichte Säure, und Pearson 57. Jetzt schreibt man zu seiner Bereitung gleiche Theile Knochenasche und Schwefelantimon vor, die zusammen weifs gebrannt werden. Es ist klar, dafs nur nach James Vorschrift die vorher angeführte Proportion unter den Bestandtheilen erhalten werden kann. Flufsspathsaures und boraxsaures Antimonoxyd sind unbekannt; man sieht sie als unauflöslich an. Kohlensäure hat man mit diesem Oxyd nicht verbinden können. Arseniksaures Antimonoxyd wird durch Zersetzung des salzsauren Antimonoxyds mit arseniksaurem Kali erhalten; es schlägt sich als ein weifses Pulver nieder. Arsenichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn Antimon mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Die Säure wird zur arsenichten Säure reducirt, und wenn man die Flüssigkeit verdünnt, wird das arsenichtsaure Salz niedergeschlagen. Molybdänsaures und chromsaures Antimonoxyd werden als ein gelbes Pulver niedergeschlagen. Das erstere ist in kochendem Wasser auflös-

lich. Essigsaures Antimonoxyd wird bei der Auflösung des Oxyds in Essig erhalten. Es ist leicht auflöslich und schiefst in kleinen Krystallen an. Vormals ward es als Brechmittel benutzt. Kleesaures Antimonoxyd erhält man, entweder wenn das Oxyd mit der Säure digerirt, oder wenn die letztere in eine Auflösung von essigsaurem Antimonoxyd getröpfelt wird. Es löst sich nur langsam auf und wird als ein krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Weinsteinsaures Antimonoxyd erhält man durch die Auflösung des Oxyds in Weinsteinsäure. Das Salz ist leicht auflöslich und schiefst in vierseitigen Krystallen an, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Benzoesaures Antimonoxyd giebt ein weifses, blättriges, in der Luft unveränderliches Salz, welches sowohl in Alkohol, als in Wasser auflöslich ist. Bernsteinsäure und Ameisensäure lösen beide das Antimonoxyd auf, aber die Salze, die sie bilden, sind unbekannt. Blausäure giebt mit dem Antimonoxyd eine auflösliche Verbindung. Der beim Niederschlagen von salzsaurem Antimonoxyd mit einer schwachen Blutlauge erhaltene Niederschlag, entsteht nur vom Wasser und enthält keine Blausäure.

Doppelsalze. Von diesen ist bis jetzt nur ein einziges mit einiger Sicherheit bekannt, und dieses macht das vorzüglichste Antimonial-Präparat zum medicinischen Gebrauch aus. Dieses ist die Verbindung der Weinsteinsäure mit Kali und Antimonoxyd. Sie wurde vorher in der Pharmacie *Tartarus emeticus*, Brechweinstein, genannt. Man erhält dieses Salz, wenn man saures weinsteinsaures Kali bis zur Sättigung der freien Säure mit Antimonoxyd kocht, die Auflösung darauf filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Hiezu pafst am besten das Oxyd, welches man erhält, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst, oder wenn das salzsaure oder schwefelsaure Salz mit Wasser zersetzt und das Oxyd mit kochendheifsem Wasser gut gewaschen wird; aber da das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd immer theurer ausfällt, bereitet man dieses Salz am wohlfeilsten aus dem

Oxyd, welches durch Röstung des Schwefelantimons und Schmelzung der gerösteten Masse mit Schwefelantimon erhalten wird, so wie ich es schon beim Antimonoxyd angeführt habe. Man reibt das Oxyd zum feinsten Pulver und mischt es mit $\frac{2}{3}$ oder der Hälfte seines Gewichts *Cremor tartari* und 5 bis 6 Theilen Wasser, und kocht das Gemenge, bis dafs die ganze Quantität von *Cremor tartari* aufgelöst ist. Gleiche Gewichtstheile vom Oxyd und vom *Cremor tartari* sind zwar mehr als hinreichend, um sich unter einander zu sättigen, aber man setzt einen Ueberschufs des Oxyds zu, um mit mehr Sicherheit die freie Weinsteinsäure im *Cremor tartari* zu sättigen. Das Wasser ist in der Menge enthalten, dafs der gröfsere Theil der neuen Verbindung beim Erkalten krystallisirt. Das Doppelsalz schiefst in grofsen Krystallen an, die in der Luft weifs werden und ihr Krystallwasser verlieren; sie lösen sich in 14 Th. kalten und in 1,88 Th. kochendheifsen Wassers auf. Es geschieht bisweilen, dafs, nachdem das Doppelsalz aus der Mutterlauge angeschossen ist, diese sich beinahe wie gelatinirt zeigt; aber sie giebt, wenn sie umgerührt wird, eine geringe Quantität federartiger Krystalle, während dessen sie ihre flüssige Form wiedernimmt. Diese Krystalle sind neutraler weinsteinsaurer Kalk, der durch die Sättigung der freien Säure seine Auflöslichkeit verloren hat, welcher aber später, als das Doppelsalz krystallisirt. Dampft man die Auflösung, woraus das Salz krystallisirte, ab, so erhält man eine syrupsdicke, nicht krystallisirende, aber antimonhaltige Masse, die ein Doppelsalz in einer andern Proportion unter den Bestandtheilen zu sein scheint.

Die Vorschrift in unserer älteren Pharmacopoe, *Crocus* mit *Cremor tartari* eine Stunde zu kochen, und darauf die Auflösung zu filtriren und zur Trockne abzudampfen, giebt ein Präparat von nicht immer gleicher Zusammensetzung, welches zuweilen ungesättigten *Cremor tartari* enthalten kann. Die meisten Pharmacopoeen haben in neueren Zeiten die Bereitung des Brechweinsteins durch Krystallisation vorgeschrieben, weil dieser in seiner Zusammensetzung

immer gleichförmig ist. Dabei hat man aber den nicht krystallisirbaren Rückstand unbeachtet gelassen, der mehr Antimonoxyd gegen Weinsteinsäure und Kali enthält, als der krystallisirte Theil. Ob die nicht krystallisirbare Verbindung immer in gleicher Menge gebildet wird, oder ob sie durch langes anhaltendes Digeriren des sauren weinsteinsauren Kali's mit überschüssigem Antimonoxyd in gröſserer Menge erhalten wird, ist noch gar nicht untersucht.

Die Zusammensetzung des Brechweinsteins ist lange ein Räthsel gewesen, indem die Chemiker sie sehr verschieden fanden. Die Versuche von Wallquist scheinen aber alle Zweifel weggeräumt zu haben, welche meistens davon herrührten, daſs man den Antimongehalt nicht mit völliger Sicherheit ausscheiden konnte. Er fand, daſs dieses nur durch metallisches Eisen vollständig geschieht, indem man Salzsäure zusetzt. Nach Wallquist's Versuchen sind die Verhältnisse der Weinsteinsäure und des Kali's darin, wie im sauren Salze, welches dazu noch eine solche Menge Antimonoxyd aufnimmt, daſs dieses 3mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Daher wenn der Sauerstoff im Kali 1 ist, so beträgt er im Antimonoxyd 3, und in der Weinsteinsäure 10. Zugleich enthält der Brechweinstein eine Menge Krystallwasser, dessen Sauerstoff 2 beträgt. Der Brechweinstein enthält also auf 100 Theile Weinsteinsäure 38,61, Antimonoxyd 42,99, Kali 13,26, und Wasser 5,14. Wallquist hat gefunden, daſs der gröſste Theil der anderen weinsteinsauren Salze analoge Verbindungen mit dem Antimonoxyd bildet, welche ganz nach dem oben angeführten Gesetze zusammengesetzt sind. Er hat dergleichen, meistens durch doppelte Zerlegung von Brechweinstein mit anderen Salzen, von weinsteinsaurer Baryterde, Kalkerde, Silberoxyd u. m. a. gebildet. Das Silbersalz besteht aus Weinsteinsäure 31,5, Antimonoxyd 36,94, Silberoxyd 27,31, und Wasser 4,25. Da der Sauerstoff der beiden Basen zusammengenommen zu dem der Weinsteinsäure, wie 4 : 10 oder wie 2 : 5 in diesen Salzen ist, so äuſsert Wallquist die Vermuthung,

dafs diese ganze Reihe von Salzen Doppelsalze mit zwei Säuren sein können, worin die Base zwischen der Weinsteinsäure und dem Antimonoxyd (welches darin die Rolle einer Säure spielen sollte) gleich vertheilt wäre. Er stützt diese Behauptung darauf, dafs die basischen Oxyde, welche sich mit saurem weinsteinsauren Kali verbinden, neutrale Doppelsalze mit zwei Basen darstellen. Es wäre auch allerdings möglich, dafs die Weinsteinsäure, dessen Sättigungscapacität, so wie die der Phosphorsäure und Arseniksäure, 5mal den Sauerstoff der Base beträgt, in ihren basischen Verbindungen den nämlichen Multipeln, wie die Phosphorsäure, folgt, wodurch in einem solchen basischen Salze der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie 2 : 5 verhalten mufs, wie es auch hier der Fall ist. Die Pharmacopoeen nehmen noch ein Präparat dieses Salzes auf, welches man erhält, wenn *Crocus antimonii* mit 24mal so viel spanischen Wein 24 Stunden digerirt wird. Dieser Wein erhält nachher den Namen *Vinum antimoniatum.* Er ist ein schlechtes Präparat, dessen Antimongehalt veränderlich ist, je nachdem der Wein mehr oder weniger sauer ist. Es mufs von den Aerzten nicht angewandt werden, sondern man kann statt dessen eine bestimmte Menge des reinen Doppelsalzes auflösen lassen, wodurch man ein zuverlässiges Arzeneimittel erhält.

Ich übergehe eine Menge Antimonial-Präparate, die vormals in der Arzneikunst angewandt wurden, und die von dem uncultivirten Zustande der Chemie zu der Zeit ihrer Erfindung zeugen. Spätere Erfahrungen haben sie als unsicher oder unnöthig verworfen. Solche sind: *Nitrum antimoniatum, Regulus antimonii medicinalis, Tinctura antimonii tartarisata, genuina Mangoldii* und *saponata Schutzii, Sapo stibiatus, Cerussa antimonii etc.*

Antimonpräparate haben, als Arzeneimittel, eine überaus grofse Anwendbarkeit. Sie wirken, in gröfserer Dose eingenommen, als heftige Brechmittel, die bisweilen zugleich laxiren; in geringerer Dose machen sie Ekel und befördern das Aufhusten in Brustkrankheiten, auch unterhalten

und fördern sie die unmerkliche Ausdünstung. Ihr Gebrauch als Heilmittel wurde zuerst von Mönchen eingeführt, welche oft diese Mittel bei ihren Mitbrüdern mifsbrauchten und durch aufs Gerathewohl eingegebene gröfsere Dosen sehr gefährliche Wirkungen hervorbrachten, wodurch diese Präparate eine Zeit über von der Facultät in Paris gänzlich verboten wurden. Das Metall erhielt seinen Namen vom griechischen Worte ανti (gegen) und dem französischen *moine* (Mönch).

In den Künsten bedient man sich des Antimons als eine Beimengung zum Zinn und Blei, um sie härter zu machen, zur Reinigung des Goldes, und es macht ein Hauptbestandtheil der Metallmasse aus, deren man sich zum Schriftgiefsen bedient.

7. Tellur. *(Tellurium.)*

Dieses Metall kommt sehr selten und immer regulinisch in der Natur vor. Man hat es bisher nur in einigen siebenbürgischen Golderzen gefunden, worin es mit Gold und Silber, bisweilen auch mit Kupfer und Blei verbunden ist. In Norwegen hat man geringe Quantitäten davon in Verbindung mit Wismuth und Selenium gefunden. Man soll es auch in Connecticut in Amerika gefunden haben. Es wurde im Jahr 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt, welcher, aus Mifstrauen zu seiner eigenen Entscheidung, eine kleine Probe des neuen Metalls Bergman zuschickte, um zu erfahren, ob es Antimon war oder nicht. Bergman fand, dafs dieses Metall nicht Antimon war; aber wegen der geringen Quantität der eingesandten Probe, konnte er die Eigenschaften dieses Metalls nicht näher bestimmen. Dieses geschah erst 16 Jahre später, als Klaproth die Untersuchung dieser Golderze unternahm. Er bestimmte die charakteristischen Kennzeichen dieses neuen Metalls, und gab ihm den Namen *Tellurium*.

Das tellurreichste Erz wird gediegenes Tellur genannt, und besteht, nach Klaproth, aus $\frac{1}{4}$ pC. Gold,

$7\frac{1}{4}$ pC. Eisen und $92\frac{1}{2}$ pC. Tellur. Um das Tellur darzustellen, löste Klaproth das Fossil in Salpetersäure auf, und mischte die Auflösung mit kaustischem Kali, bis daſs der weiſse Niederschlag, der sich zuerst zeigte, sich wieder aufgelöst hatte und das Eisenoxyd unaufgelöst zurückblieb. Die alkalische Flüssigkeit wurde filtrirt und mit Salpetersäure völlig neutralisirt, wobei das Telluroxyd niedergeschlagen wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und 100 Theile davon wurden mit 9 Theilen Kohlenpulver gemischt und in einer gläsernen Retorte im Sandbade erhitzt. Bei einer gewissen erhöheten Temperatur wurde das Tellurmetall mit einer kleinen Detonation reducirt, ein Theil des Metalls wurde im oberen Theile der Retorte sublimirt, und am Boden blieb ein geflossenes Metallkorn liegen. Auf diese Art gewonnen, enthält jedoch das Metall eine Quantität Kalium, das mit dem Tellur zugleich aus dem Kali reducirt wird, welches das Telluroxyd immer zurückhält, wenn man es aus einer alkalischen Auflösung gefällt hat. Das Kalium kann jedoch davon getrennt werden, wenn das Metall mit einer kleinen Menge Tulluroxyd gemischt und geschmolzen wird. Das reducirte Tellurmetall hat, nach Klaproth, eine dunkele Zinnfarbe, wenig Glanz, ein blätteriges Gefüge und eine stark spiegelnde Bruchfläche. Bei langsamer Abkühlung wird es an der Oberfläche krystallinisch. Sein specifisches Gwicht ist 6,115. Es ist spröde, sehr leichtflüssig, und steht in dieser Hinsicht zwischen Blei und Antimon; es verfliegt bei einer höheren Temperatur. Es wird nur von der Salpetersäure und von der Salpetersalzsäure aufgelöst.

Man kennt bisher bloſs eine einzige Oxydationsstufe des Tellur, diese erhält man sowohl wenn das Metall in offener Luft oxydirt, als wenn es in Salpetersäure aufgelöst wird. Wenn Tellur in der freien Luft erhitzt wird, entzündet es sich und brennt mit einer lebhaften, blauen, an den Kanten grünlichen Flamme, und einem dicken, weiſsen Rauch, welcher, wenn das Tellur rein ist, einen schwachen, säuerlichen Geruch hat, aber wenn es, wie

es

es nicht selten geschieht, eine Beimischung von Selenium hat, so erhält der Rauch den Geruch von verfaulten Rettigen; Klaproth sah diesen Geruch für ein charakteristisches Kennzeichen des Tellurs an. Diesen Geruch bringt aber jedoch das Tellur nicht hervor, welches aus der natürlichen Verbindung von Tellur mit Gold und Silber, die man *Aurum graphicum*, oder Schrifterz nennt, erhalten wird. Man erhält das reinste Telluroxyd, wenn das Tellurmetall in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung abgedampft und gelinde geglüht wird. Schlägt man es aus der Auflösung mit einem Alkali nieder, so verbindet es sich mit einem Antheil des Fällungsmittels. Das niedergeschlagene Telluroxyd ist weifs, pulverförmig. Das geschmolzene ist farbenlos, klar, aber nach dem Erkalten strohgelb und hat einen strahligen, krystallinischen Bruch. Geglüht verflüchtigt es sich leicht. In dieser Hinsicht gleicht es dem Antimonoxyd, aber dieses ist flüchtiger, und wenn bei Löthrohrversuchen die Stelle, woran sich das Oxyd abgesetzt hat, aufs Neue erhitzt wird, so verfliegt das Antimonoxyd und läfst den Flecken leer, aber das Telluroxyd bildet kleine, farbenlose Tropfen, die nur erst bei einer noch höheren Temperatur verfliegen. Man kann sie auch daran unterscheiden, dafs der vom Antimon auf der Kohle gemachte Beschlag mit einer bläulichen, oder mit keiner Farbe in der reducirenden Flamme verschwindet, da das Telluroxyd im Gegentheil den Kanten der Flamme eine sehr schöne grüne Farbe mittheilt.

Das Telluroxyd hat die doppelte Eigenschaft, Salze als Säuren mit den Salzbasen und als Basen mit den Säuren zu bilden. Es enthält 19,87 pC. Sauerstoff, und seine Sättigungscapacität als Säure ist die Hälfte seines Sauerstoffsgehalts, oder 9,935.

Tellursaure Salze erhält man, wenn das Telluroxyd mit Alkali behandelt wird, und nachher aus dieser Verbindung durch doppelte Zersetzung. Sie sind bisher beinahe gar nicht untersucht. Tellursaures Kali löst sich in Wasser nur schwer auf, wird im Kochen leichter aufgelöst und schlägt sich beim Erkalten als ein weifses Pul-

ver, ohne deutliche Zeichen zur Krystallisation, nieder. Schmilzt man Salpeter mit Telluroxyd zusammen, so wird die Salpetersäure ausgetrieben und man erhält eine emaillweifse Masse, die sich in kaltem Wasser nur schwer auflöst. In kochendem Wasser aufgelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, giebt es einen weifsen Niederschlag, der auf Lackmuspapier wie Säure reagirt und in der Destillation Wasser giebt. Es ist saures tellursaures Kali. Tellursaures Ammoniak verhält sich ebenso. Tellursaurer Kalk und Baryt sind beide unauflösliche, weifse Niederschläge. Tellursaure Erden im Allgemeinen, sind unauflösliche Niederschläge, die man erhält, wenn ihre Neutralsalze mit einer Auflösung von tellursaurem Kali niedergeschlagen werden. Die meisten schmelzen leicht und werden auf Kohle vor dem Löthrohr mit einer kleinen Verpuffung reducirt, wobei eine metallische Legirung beider Metalle gebildet wird.

Das Tellur verbindet sich, nach Klaproth, mit Schwefel in zwei Verhältnissen. Schwefeltellur im Minimum ist stahlgrau, halbgeflossen, porös und von mittelmäfsigem Metallglanz. Wird es mit mehr Schwefel geschmolzen, so erhält man ein bleifarbiges, strahliges, krystallisirtes, im Maximum geschwefeltes Tellur. Es ist noch unbekannt, ob Tellur mit Phosphor und mit Kohlenstoff verbunden werden kann.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen. Ritter entdeckte zuerst diese Verbindung, und Davy hat nachher unsere Kenntnisse davon erweitert. Wenn man bei der Zersetzung einer Flüssigkeit in der elektrischen Säule sich des Tellurs zum Leiter am negativen Pole bedient, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth, und es setzt sich allmählig ein braunes Pulver ab, welches Tellurwasserstoff im Maximum von Tellurgehalt ist. Schmilzt man Tellur mit Zinn oder Zink zusammen und übergiefst das Gemenge mit Salzsäure, so entwickelt sich ein Gas, welches dem Schwefelwasserstoffgas so sehr ähnelt, dafs man es, dem Geruch nach, schwer-

lich davon unterscheiden kann. Dieses Gas röthet das Lackmuspapier, ist in Wasser auflöslich, und verbindet sich mit verschiedenen Salzbasen zu eigenen Salzen. Es ist Tellurwasserstoff im Minimum von Metallgehalt. Die Auflösung desselben in Wasser ist klar, aber in der Luft oder in Berührung mit Salzsäuresuperoxydul wird sie zersetzt, nimmt eine braune Farbe an und setzt Tellurmetall ab, welches, wenn man nachher Salzsäuresuperoxydul zusetzt, als salzsaures Telluroxyd aufgelöst wird. Tellurwasserstoff hat alle Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs. So wie dieses, reducirt es alle Metallauflösungen, und es bildet sich dabei eine metallische Legirung von Tellur und den aufgelösten Metallen. Wenn Tellurwasserstoff mit den Alkalien oder den alkalischen Erden in Berührung kommt, so werden diese davon zersetzt, indem im Wasser auflösliche Tellurmetalle gebildet werden. Ob es Verbindungen von Tellurkalium, Tellurnatrium u. s. w. mit Tellurwasserstoff giebt, welche den Hydrothionalkalien entsprechen, ist zur Zeit noch nicht untersucht, und die Seltenheit des Tellurmetalls erschwert eine Untersuchung dieser Verbindungen. Der Tellurwasserstoff scheint mit dem Schwefelwasserstoffgas proportional zusammengesetzt zu sein, so dafs es bei der Zersetzung der Metallsalze nur Wasser und Tellurmetall bildet, ohne dafs irgend ein Bestandtheil überschüssig vorhanden wäre. Er enthält 2,99 pC. Wasserstoff.

Das Tellur verbindet sich leicht mit anderen Metallen, und verhält sich in diesen Verbindungen zu den Metallen, wie der Schwefel und das Arsenik in den Schwefel- und Arsenikmetallen. Die Natur bringt in den vorhererwähnten siebenbürgischen Gruben Tellurgold, Tellursilber, Tellurblei und Tellureisen hervor. Mit Kalium verbindet es sich, nach Davy, wobei die Verbindung bis zum Glühen erhitzt wird, so wie es geschieht, wenn Kalium oder irgend ein anderes Metall mit Schwefel verbunden wird. Er erhielt dieselbe Verbindung, wenn 100 Gran Telluroxyd, 20 Gran Kali und 10 Gran Kohle, wohl gemischt, in einer gläsernen Retorte erhitzt wur-

den. Die Masse wurde reducirt und glühte in der Retorte, ehe sie noch von aufsen diesen Grad der Hitze erreicht hatte. Es schmilzt nicht vor dem Glühen. Enthält es eine hinreichende Quantität Tellur, so wird es gänzlich, ohne die geringste Entwickelung von Gas, in Wasser aufgelöst und das Wasser färbt sich purpurroth. Enthält es eine geringere Quantität Tellur, so sieht es grau aus und wird unter Entwickelung von etwas Wasserstoffgas aufgelöst. Bei dieser Auflösung löst sich entweder das Tellurkalium unverändert in Wasser auf, oder es wird das Wasser zersetzt, der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kalium zu Kali, und der Wasserstoff mit dem Tellur, woraus Hydrotellurkali entsteht. Läfst man diese Auflösung in der Luft, so überzieht sie sich in einigen Minuten mit einer dünnen Haut von metallischem Tellur, die sich fortdauernd vermehrt, bis dafs endlich die ganze Quantität des Tellurs ausgefällt ist. Giefst man Salzsäure in die von Tellurkalium in Wasser erhaltene Auflösung, so entwickelt sich Tellurwasserstoffgas mit Aufbrausen. Kocht man Tellur mit concentrirtem kaustischen Kali, so erhält man eine ähnliche, weinrothe Flüssigkeit, die sowohl durch Verdünnung als durch Erkalten niedergeschlagen wird und nachher kein Tellur mehr enthält. Es oxydirt sich dabei etwas Tellur auf Kosten des Kali's oder des Wassers, und es bildet sich tellursaures Kali und Tellurkalium, oder auch Hydrotellurkali. Wenn die Masse mit Wasser verdünnt wird, oxydirt sich das Kalium oder der Wasserstoff auf Kosten des Oxyds, und das Metall wird niedergeschlagen. — Mit wasserfreiem Blutlaugensalze (mit Cyaneisen und Cyankalium nämlich) kann Tellur zu einer homogenen, grauen Masse zusammengeschmolzen werden. Beim Zusetzen von Wasser wird das Blutlaugensalz aufgelöst, und das Tellur bleibt als ein graues Pulver zurück.

Selentellurium erhält man, wenn Selenium und Tellurium zusammengeschmolzen werden. Es entsteht dabei keine Feuererscheinung. Die Verbindung schmilzt leicht, ist metallglänzend und flüchtig, so dafs sie über-

destillirt werden kann. In der Luft erhitzt, wird sie oxydirt und bildet helle, durchsichtige Tropfen, welche selensaures Telluroxyd zu sein scheinen.

Die Tellursalze, worin das Telluroxyd die Rolle einer Base spielt, sind wenig bekannt. Sie sind farbenlos, haben einen metallischen und rettigähnlichen Geschmack. Sie werden von den Alkalien mit weifser Farbe niedergeschlagen, und der Niederschlag wird von mehr zugegossenem Alkali aufgelöst. Schwefelwasserstoffgas schlägt sie mit schwarzer und Galläpfelinfusion mit isabellgelber Farbe nieder. Antimon, Zinn, Zink, Kupfer und Phosphor schlagen das Tellur aus seinen Auflösungen metallisch nieder. Schwefelsaures Telluroxyd ist leicht auflöslich. Wird Tellurmetall kalt mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so erhält man eine kermesrothe Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, metallisches Tellur niederschlägt, und die beim Erhitzen farbenlos wird. Salpetersaures Telluroxyd schiefst in kleinen, weifsen, leichten, dendritisch zusammengefügten Krystallen an. Salzsaures Telluroxyd wird vom Wasser zersetzt. Es schlägt sich dabei ein basisches Salz nieder, welches wiederaufgelöst wird, wenn man mehr Wasser zugiefst. Jodsaures Telluroxyd ist rothbraun, wird in Wasser leicht aufgelöst, nicht von Kali niedergeschlagen, aber giebt eine Art von Doppelsalz, welches man zum Anschiefsen in kleinen Krystallkörnern bringen kann. Phosphorsaures, arseniksaures, molybdänsaures und wolframsaures Telluroxyd, sind weifs, unauflöslich und pulverförmig. Chromsaures Telluroxyd ist ein gelbes, unauflösliches Pulver. Das saure Salz ist auflöslich und giebt beim Abdampfen einen dicken Syrup, der nicht krystallisirt.

8. Tantal.

Dieses Metall wurde im Jahr 1803 von Ekeberg entdeckt. Er fand es in zwei vorher unbekannten Steinarten, die eine aus Finland, die von ihm den Namen

Tantalit erhielt, und die andere aus Ytterby in Roslagen, die er Yttrotantal nannte. Im Tantalit ist es mit Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden, und im Yttrotantal kommt es mit Yttererde, Eisenoxyd, Uranoxyd und Wolframsäure vor. Man hat nachher diese Mineralien in der Gegend um Fahlun angetroffen, und hat den Tantalit auch in Bayern und in Amerika gefunden; aber man kann sie dessen ungeachtet zu den seltensten Mineralien zählen. Den Namen Tantal leitete Ekeberg aus der Eigenschaft seines Oxyds, nicht von Säuren aufgelöst zu werden, her, worin er es mit der bekannten Fabel von Tantalus verglich, der bis ans Kinn im Wasser stand, ohne seinen Durst stillen zu können.

Einige Zeit vorher hatte der englische Chemiker Hatchett, in einer Steinart von Columbia in Amerika, einen eigenen metallischen Körper entdeckt, den er *Columbium* nannte, und dessen Oxyd die Eigenschaft einer Säure hatte, die sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege die Kohlensäure aus den Alkalien vertrieb, und mit dem Phosphorsalz vor dem Löthrohr ein blaues, ins Rothe fallendes Glas gab; Eigenschaften, die dem Oxyd des Tantals nicht gehören, aber die im Gegentheil auf Wolframsäure deuten. Wollaston hat darauf durch Versuche an dem von Hatchett untersuchten Mineral gezeigt, daſs Columbium und Tantal dasselbe Metall sei, und da Wolfram ein sehr gewöhnlicher Begleiter des Tantals ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daſs Hatchetts Columbiumsäure eine Mischung von Tantaloxyd mit Wolframsäure gewesen ist, obgleich man behauptet, daſs Wollaston die Anwesenheit von Wolfram im Columbit nicht hat entdecken können.

Die Reduction des Tantals hat dieselben Schwierigkeiten, wie die der vorhergehenden Metalle, und zwar deshalb, daſs man es nicht im geflossenen Zustande hat erhalten können. Ekeberg erhielt es als einen nur leicht zusammengebackenen Klumpen, der an der Oberfläche einigen Metallglanz zu haben schien, und der im Reiben ein dunkeles Pulver gab. Bei einigen Versu-

chen, die ich in Gesellschaft der Herren Gahn und Eggertz in Fahlun angestellt habe, legten wir Tantaloxyd in einen Kohlentiegel ein, worin wir ein Loch von der Gröſse eines Gänsekiels gebohrt hatten, stampften das Oxyd etwas zusammen und setzten es darauf in einem lutirten hessischen Tiegel der Hitze aus, die man gewöhnlich zur Schmelzung und zur Reduction von Mangan giebt, und womit, in verschiedenen Versuchen, eine bis $1\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt wurde. Nach dem Erkalten fanden wir das Tantal reducirt, in einem Klumpen zusammengebacken, der die Form des Lochs hatte; es war zusammengeschrumpft und lag ganz los in dem Tiegel. Je stärker die Hitze war und je länger sie gedauert hatte, je gröſser war der Zusammenhang in der reducirten Probe, welche an ihrer äuſsersten Oberfläche ein messinggelbes, metallglänzendes Häutchen hatte. Das auf diese Art erhaltene Metall ist zu porös, um sein eigenthümliches Gewicht bestimmen zu können. Seine Farbe ist dunkelgrau. Mit einem Polierstahl oder mit Blutstein hart gestrichen, giebt es einen metallglänzenden, eisenähnlichen Strich, und dieses geschieht auch, wenn es gegen einen feinen Wetzstein geschliffen wird. Es giebt gewöhnlich, wenn es gleich nach der Bereitung angefeuchtet wird, einen Geruch von Wasserstoffgas, dem ähnlich, der von nassem Manganmetall sich entwickelt. Diese Eigenschaft scheint nicht dem Tantal, sondern einem kleinen Hinterhalt von Mangan zu gehören, das einen Bestandtheil des Tantalits ausmacht, und wovon das Tantal nicht recht vollkommen befreit werden zu können scheint. Das Tantal wird an der Luft nicht verändert. Es giebt, wenn man es reibt, ein dunkelbraunes Pulver, ohne alle Zeichen von metallischem Glanz. Seine kleinsten Theile sind so hart, daſs sie das Glas ritzen. Es wird von keiner Säure, nicht einmal von Königswasser, aufgelöst, aber wenn man es mit Kalihydrat schmilzt, so wird es oxydirt und verbindet sich mit dem Alkali. Mit Salpeter verpufft es. In offener Luft bis zur gelinden Glühhitze erhitzt, verglimmt es und verwandelt sich in ein hellgraues Oxyd, dessen Farbe un-

gleich ist. Es kann auf diese Art nicht vollkommen oxydirt werden.

Die Verbindung des Tantals mit dem Sauerstoff kann sich nicht mit den Säuren verbinden; aber sie geht dagegen leicht Verbindungen mit Salzbasen ein, von dessen Eigenschaften die Unauflöslichkeit des Tantals in Säuren und seine Auflöslichkeit in Alkali herrührt. Da wir im Allgemeinen den elektronegativen Oxyden den Namen Säuren geben, so ziehe ich daher den Namen Tantalsäure vor.

Die Tantalsäure wird am besten aus dem Tantalit und auf folgende Art erhalten: Der Tantalit wird pulverisirt und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit 6 bis 8mal seines Gewichts saurem schwefelsauren Kali gemischt, und in einem Platinatiegel bis zum glühenden Flufs erhitzt, bis Alles wie eine klare Auflösung fliefst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt. Nachdem die Masse kalt geworden ist, reibt man sie zum feinen Pulver und kocht sie mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas auflöst. Die freie Schwefelsäure löst sowohl die Tantalsäure, als die Basen, womit sie verbunden war, auf; aber wenn die gestandene Masse mit Wasser übergossen wird, nimmt dieses schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul auf, während die Tantalsäure unaufgelöst zurückbleibt. Aber sie ist in diesem Zustande noch nicht rein. Sie enthält eine Quantität Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, von welchen die ersteren immer, und die letztere oft mit den Tantalerzen vorkommen. Um diese fortzuschaffen, wird sie gewaschen und darauf mit Hydrothionammoniak digerirt, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst und das Eisenoxyd zu Schwefeleisen reducirt, wobei die Tantalsäure, statt der weifsen Farbe, eine schwarze oder grüne annimmt. Sie wird mit Wasser gewaschen, mit ein wenig Hydrothionammoniak gemischt, damit das Eisen sich nicht oxydiren kann; sie wird sodann mit concentrirter Salzsäure übergossen und so lange gekocht, bis sie wieder weifs geworden ist. Man giefst die saure Flüssigkeit, die

das Eisen enthält, ab, und wäscht die Tantalsäure mit kochendheifsem Wasser aus, so lange das durchgehende Wasser das Lackmuspapier noch röthet; sie wird dann getrocknet. Erhitzt man sie in einer Retorte, so giebt sie reines Wasser, welches nicht im geringsten sauer ist. Sie wird dabei in wasserfreie Tantalsäure verwandelt, aber sie verliert in demselben Augenblick gänzlich die Eigenschaft auf Lackmuspapier zu reagiren. Die wasserhaltige Säure enthält $10\frac{1}{2}$ pC. Wasser. Sie wird auf dem nassen Wege von den kaustischen Alkalien aufgelöst, aber sie zersetzt das kohlensaure Alkali nicht eher, als bis sie zum Glühen zusammen erhitzt werden. Die Tantalsäure wird in geringer Quantität in concentriter Schwefelsäure aufgelöst, woraus sie von Wasser wiederum gefällt werden kann.

Ekeberg bereitete die Tantalsäure durch Glühen des Tantalits mit kaustischem Kali; die geschmolzene Masse zog er mit Wasser aus, und fällte aus dieser Auflösung die Tantalsäure mit Salzsäure. Aufserdem, dafs die Bereitung der Säure auf diese Art theurer ist und weniger Ausbeute giebt, so hat diese Methode noch den Nachtheil, dafs immer ein Rückstand der Säure in der Salzsäure aufgelöst zurückbleibt, die, bei der Analyse tantalhaltiger Fossilien mit Kali, in allen den übrigen abgeschiedenen Bestandtheilen des Minerals eingemengt gefunden wird, ungefähr auf die nämliche Art, wie es mit der Kieselerde der Fall ist. So wie die Tantalsäure auf dem trockenen Wege beim Schmelzen vom sauren schwefelsauren Kali aufgelöst wird, eben so wird sie auf dem nassen Wege in grofser Menge vom sauren oxalsauren Kali aufgelöst, wenn man wasserhaltige Tantalsäure damit kocht. Die Auflösung ist farbenlos. Alkalien schlagen die Tantalsäure wieder daraus nieder. Enthält die Säure Wolfram, so gesteht die gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer milchähnlichen Gallerte, und steckt man ein kleines Stück Zinn oder Zink hinein, so bekommt sie einen Stich ins Blaue. Vom sauren weinsteinsauren Kali wird sie wenig oder gar nicht aufgenommen. Wolla-

ston giebt an, dafs die Tantalsäure in Oxalsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure auflöslich sein soll. Ich habe es nicht so gefunden. Diese Säuren nehmen eben so unbedeutende Spuren davon auf, wie die Mineralsäuren. Setzt man Blutlauge zu einer Auflösung von Tantalsäure in saurem oxalsauren Kali, so erhält man einen gelben Niederschlag. Eine Galläpfelinfusion giebt dieser Auflösung eine orangegelbe Farbe, und wenn eine gröfsere Menge zugesetzt wird, entsteht ein eben so gefärbter Niederschlag. Uebergiefst man das Hydrat der Tantalsäure mit Galläpfelinfusion, so nimmt es eine orangegelbe Farbe an, und die überstehende Flüssigkeit wird gelb. Vom Hydrothionalkali wird die Tantalsäure mit weifser Farbe gefällt, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Es geschieht oft, wenn man die wasserhaltige Säure glüht, dafs sie zuweilen dieselbe Feuererscheinung hervorbringt, wie das Chromoxyd und die Zirkonerde. Durch Glühen wird sie auf dem nassen Wege völlig unauflöslich, und sie mufs, um ihre Auflöslichkeit wieder zu erhalten, mit kaustischem Kali oder mit saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen werden. Die Tantalsäure wird vor dem Löthrohr in Borax und Phosphorsalz zum klaren Glase aufgelöst, welches, wenn man es gelinde erhitzt, unklar wird. Setzt man mehr von der Säure zu, so wird das Glas beim Erkalten emaillweifs. Die Tantalsäure kann, durch Behandlung mit einem Alkali, vor dem Löthrohr nicht reducirt werden.

Die Zusammensetzung der Tantalsäure ist nicht mit aller Genauigkeit bestimmt. In den Reductions-Versuchen, die ich in Gesellschaft der Herren Gahn und Eggertz anstellte, gaben 100 Theile wasserfreie Säure 94,8 pC. Metall. Aber als wir darauf dieses Metall oxydirten, erhielten wir ein graues Oxyd, das nicht mehr als 98,5 bis 99 wog, welches jedoch eher von einer unvollkommnen Verbrennung herzurühren schien, als von einem Kohlengehalt, welcher während der Oxydation entwichen, und dem aufgenommenen Sauerstoff nicht völlig gleich war. Die Sättigungscapacität der Tantalsäure scheint ihrem Sauerstoff-

gehalt gleich zu sein, d. i. 5,2. Die tantalsauren Salze sind bisher wenig untersucht. Tantalsaures Kali erhält man, wenn die Tantalsäure mit basischem kohlensauren Kali geschmolzen, die Masse darauf zum Pulver gerieben und in Wasser aufgelöst wird. Dabei nimmt dieses das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auf, in dessen Auflösung das tantalsaure Kali beinahe unauflöslich ist. Das Unaufgelöste wird einige Mal mit ein wenig kaltem Wasser abgespühlt, wonach es in kochendheifsem Wasser aufgelöst wird. Dampft man die Auflösung in einem Destillationsapparat ab, so erhält man eine Salzmasse, aber keine Krystalle. Das Salz löst sich wieder in Wasser auf; es hat einen schwachen, etwas metallischen, unangenehmen Geschmack. Seine Auflösung wird von allen Säuren, sogar von der Kohlensäure, niedergeschlagen. Tantalsaures Natron erhält man auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Es läfst sich schwerer in Wasser auflösen und schlägt sich aus der kochendheifsen Auflösung gröfstentheils wieder als ein weifses Pulver nieder. Tantalsaures Ammoniak wird erhalten, wenn wasserhaltige Tantalsäure mit kaustischem Ammoniak übergossen wird. Die Verbindung ist unauflöslich, reagirt nicht mehr auf Lackmuspapier und giebt beim Glühen Ammoniak und Wasser. Das Ammoniak verfliegt, wenn man das Salz länger an der Luft liegen läfst. In kohlensaurem Ammoniak ist die Tantalsäure in geringem Grade auflöslich. Tantalsaurer Baryt, Strontian- und Kalkerde, sind alle unauflöslich. Die letztere kommt in geringer Quantität als Bestandtheil des Tantalits und des Yttrotantals vor. Tantalsaure Yttererde ist unauflöslich. Die basische Verbindung macht ein eigenes Mineral, Yttrotantal genannt, aus, worin die Erde zweimal so viel Sauerstoff als die Tantalsäure enthält.

Die Darstellung des Schwefeltantals ist sehr schwer; die Säure wird im Glühen weder vom Schwefelwasserstoff, noch vom Zinnober zersetzt. Sie wird auch nicht durch Schwefelalkali, weder auf dem nassen noch auf dem trockenen Wege, zersetzt; aber wenn Tantalsäure in einer

porzellanen Röhre bis zur Weifsglühhitze erhitzt und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff darüber geleitet werden, so erhält man, nach Rose's Versuchen, Schwefeltantal. Es ist eine dunkelgraue, ungeschmolzene Masse, welche, gepreſst oder gerieben, einen grauen, sehr starken metallischen Glanz annimmt. In offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verglimmt unter Entwickelung von schweflichter Säure. Es wird nicht von kaustischem Alkali zerlegt.

Das Tantal hat man weder mit dem Kohlenstoff, noch mit dem Phosphor verbinden können; mit anderen Metallen kann es zusammengeschmolzen werden. Man hat es mit Eisen, Zinn, Wolfram und Mangan versucht. Wird die Legirung mit einer Säure behandelt, so löst sich das zugesetzte Metall auf und das Tantal bleibt, als ein schwarzes oder dunkelgraues Pulver, unaufgelöst zurück. Tantaleisen kommt in der Natur vor, und macht eine eigene Art Tantalit aus, welche in Finland vorkommt und sich dadurch auszeichnet, daſs es ein gröſseres specifisches Gewicht hat, und daſs sein Pulver hell zimmetbraun ist.

9. Silicium.

Das Radikal der Kieselerde, welches diesen Namen erhalten hat, ist noch nicht isolirt dargestellt worden. Davy fand, daſs diese Erde nicht durch die elektrische Säule zerlegt werden kann, aber es gelang mir, wenn ich Kieselerde mit Eisenfeilspähnen und ein wenig Kohlenpulver zusammenschmolz, eine Metalllegirung von Silicium mit Eisen zu erhalten, die mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Salzsäure aufgelöst wurde und ein Skelett von Kieselerde, welches die Form der angewandten Legirung hatte, zurückliefs. Bei einem vorzüglich gelungenen Versuche erhielt ich ein geschmeidiges Metall, welches sich, ohne zu zerspringen, in dünne Blättchen ausschmieden liefs, und welches, bei seiner Auflösung in Säuren, bis zu 19 pC. vom Gewicht des Metalls Kiesel-

erde gab. Es hatte ganz die Form des Eisens. Bei diesen Versuchen hängt es sehr davon ab, nicht einen Ueberschuſs von Kohle anzuwenden, weil diese sich sonst mit dem Eisen verbindet und die Verwandtschaft desselben zum Silicium vermindert. Es geschieht bisweilen, wenn das Siliciumeisen sehr kohlenhaltig und ungeschmeidig gewesen ist, daſs die sehr weiſse Kieselerde, die nach der Extraction des Eisens mit Salzsäure zurückbleibt, vom Magnet angezogen wird, obgleich es im Inneren seiner Masse keinen sichtbaren, unzersetzten Theil der Legirung enthält. Diese sehr auffallende Erscheinung hängt jedoch von einem Hinterhalt von Eisen ab, welcher durch die ganze Masse der Kieselerde überall gleich vertheilt ist, welches man auch schon daraus sieht, daſs diese Kieselerde durch Glühen roth wird; ich weiſs jedoch nicht, in welchem Zustande das Eisen sich darin befindet. Silicium läſst sich auf die nämliche Art mit Mangan, Kupfer, Silber und wahrscheinlich mit einem groſsen Theil anderer Metalle verbinden.

Davy hat versucht, in einer Röhre von Platina in der Weiſsglühhitze Kalium über Kieselerde zu leiten, und erhielt eine Gemenge von Kali mit einem dunkelfarbigen Stoff, der kein metallisches Ansehen hatte, und der durch Wasser nicht vom Kali befreit werden konnte, weil er, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Kieselerde verwandelt wurde. Er schien in einem gewissen Grade in der Lauge auflöslich zu sein, und diese nahm davon eine vorübergehende Olivenfarbe an. Aus dem wenig metallischen Ansehen dieses Stoffes schloſs Davy, daſs er neben Boron, als eine nicht metallische Substanz, gestellt werden müſste. Da die Unterscheidung zwischen Metallen und nicht metallischen Stoffen, in späteren Zeiten gleichgültig geworden ist, und da z. B. Molybdän, Tantal u. m. a. auch nicht in reducirtem Zustande gerade den Glanz, der die Metalle auszeichnet, besitzen, so scheint es besser zu sein, Silicium den Platz neben diesen zu geben, deren Oxyde so vieles mit der Kieselerde gemein haben. Es ist überdies ziemlich wahrscheinlich, daſs der von Davy

erhaltene Stoff auch nicht reines Silicium, sondern Silicium kalium war.

Wir kennen bisher bloſs ein einziges Oxyd des Siliciums, nämlich die Kieselerde, die ich bereits im vorigen Theil beschrieben habe. Diese Oxydationsstufe besitzt die ausgezeichnetsten Eigenschaften einer Säure, und alle Eigenschaften dagegen, welche eine Basis charakterisiren, fehlen ihr so gänzlich, daſs man ihr schon lange den Namen einer Säure, statt den einer Erde, hätte geben sollen. Sie besteht aus 49,7 Theilen Silicium und 50,3 Theilen Sauerstoff. Die directen Versuche, durch die Umänderung des Siliciumeisens in Kieselerde und Eisenoxyd, haben gezeigt, daſs die Erde ungefähr die Hälfte ihres Gewichts Sauerstoff enthält; aber die genauere, oben angeführte Zahl, ist aus der, durch sie gesättigten Quantität Base hergeleitet. Die Kieselerde giebt Verbindungen, worin der Sauerstoff der Basis entweder ihrem Sauerstoffgehalt gleich kommt, oder $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{6}$ davon ausmacht. Die Verbindungen, worin der Sauerstoffgehalt der Basis $\frac{1}{3}$, d. i. 16,766 ausmacht, dürften als neutral angenommen werden.

10. Titan.

Dieses Metall kommt im Urgebirge vor, und die Oxyde desselben machen mehrere Arten von Mineralien aus, nämlich Rutil, Anatas, Menachanit, Nigrin, Iserin u. s. w. Man trifft es in mehreren Europäischen Ländern, auch in Schweden, z. B. bei Käringbricka in Westmanland, an, wo das Titanoxyd beinahe rein, zufälligerweise von Chromoxyd verunreinigt, vorkommt.

Das Titan wurde im Jahre 1791 von einem englischen Geistlichen, W. Gregor, entdeckt, als er einen schwarzen, dem Schieſspulver ähnlichen Sand von Menachan untersuchte. Er nannte das Fossil Menachanit, und den neugefundenen Körper Menachin. Als Klaproth im Jahr 1794 den rothen Titanschörl (Rutil) untersuchte, fand er, daſs dieser aus einem unbekannten Me-

talloxyd bestand, dessen Radikal er den Namen *Titanium* gab. Bei der genaueren Untersuchung von Gregors Arbeit, fand man nachher, daſs Klaproth's neues Metall ganz dasselbe wie Menachin war.

Man erhält Titan im reducirten Zustande, wenn Titansäure, mit $\frac{1}{6}$ Kohlenpulver gemischt, in einen Tiegel eingelegt, und mit gestoſsenem Glase bedeckt wird, der Tiegel wird dann, auf die gewöhnliche Art verkittet, der gröſsten Hitze, die man nur hervorbringen kann, ausgesetzt. Das reducirte Titan ist im höchsten Grade schwer zum Schmelzen zu bringen; man erhält es meistens in einer glänzenden, kupferrothen, krystallinischen Masse. Das gewonnene Titan ist auſserordentlich hart, ritzt Glas und Stahl, sogar Agat, ist in' allen Säuren unauflöslich, und läſst sich nur vermittelst des Salpeters im Feuer oxydiren, wobei keine Detonation erfolgt, sondern es geschieht langsam, und das Stickstoffoxydgas entbindet sich mit Aufbrausen aus der geschmolzenen Masse.

Unsere Kenntnisse von diesem Körper sind durch einen Zufall sehr bereichert worden. Man fand im Laufe des Jahres 1822 bei dem Eisenwerke zu Merthyr Tydwill, in England, in der Eisenschlacke kleine rothe, glänzende, cubische Krystalle, die man für Schwefeleisen hielt, von welchen aber Wollaston entdeckte, daſs sie reines metallisches Titan sind. Diese Krystalle saſsen in einem geschmolzenen Eisenoxydulsilicat, aus dessen Höhlen sie hervorragten. Sie waren ganz klein und bildeten regelmäſsige Cuben, von denen die gröſsten nur $\frac{1}{40}$ C. Zoll groſs waren. Einige zeigten Lücken, wie von ausgefallenen cubischen Stücken, wie man dieses oft beim Kochsalz bemerkt. Sie ritzten Agat ganz deutlich. Vor dem Löthrohr waren sie völlig unschmelzbar, und verloren nur etwas von ihrem Glanze, welcher vom Borax wiederhergestellt wurde, indem das oxydirte sich darin auflöste. Weder Borax, noch kohlensaure Alkalien greifen die Krystalle an.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind neulich von Heinr. Rose näher untersucht worden. Er

hat gezeigt, daſs seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt eine Salzbase zu sein, wie man es vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem gröſsten Recht den Namen Titansäure verdient. Das Titan scheint auch eine niedrigere Oxydationsstufe zu haben, die mit dem Oxyd von Molybdän und Wolfram sehr viele Analogie hat, aber die noch nicht mit so vieler Sicherheit, wie die Säure, bekannt ist.

a) Das Titanoxyd wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu seiner Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält dann einen Klumpen, der auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde versehen ist; dieses ist Titanmetall, aber der gröſsere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löste sich das Titanmetall auf. Denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entstehet auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, daſs ich lange glaubte, es löste sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen da, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, daſs das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen läſst, und kann in glühendem Salpeter kaum oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst, ohne daſs einige Zeichen zur Reduction der Phosphorsäure sich

sich zeigen. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in der reducirenden Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxyd anzusehen, welches dadurch auf dem trockenen Wege bereitet ist, daſs das Oxyd nur an seiner äuſseren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte. Man erhält es auf dem nassen Wege, wenn man in eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure ein Stück Zink, Eisen oder Zinn legt. Die Flüssigkeit nimmt nach einer Weile eine klare Purpurfarbe an, und endlich wird die ganze Quantität des Titans vom Zink mit dunkeler Purpurfarbe niedergeschlagen. Es wird jedoch in diesem Zustande so leicht verändert, daſs es nicht auf einem Filtrum gewaschen werden kann, und daſs es sogar, in derselben Flüssigkeit gelassen, woraus es gefällt wurde, nach dem Niederschlagen allmählig sich oxydirt und wieder weiſs wird, obgleich die Luft keinen Zutritt hat. Es entwickeln sich dabei Luftblasen, die Wasserstoffgas zu sein scheinen.

Ein in länglichen Octaëdern krystallisirtes Titanoxyd kommt unter dem Namen Anatas, auch nach seinem ersten Fundorte Oisanit genannt, im Mineralreich vor, dessen Krystallform von derjenigen des Rutils so abweichend ist, daſs man sie als zwei verschiedene Körper angesehen hat. Dieser Anatas hat denselben grauen Metallglanz, als das auf dem trockenen Wege bereitete Titanoxyd, und wenn man es durchsichtig erhält, leuchtet es oft mit einer dunkelen Purpurfarbe, eben so wie das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd. Doch habe ich es auch im Durchsehen gelblich gesehen. Es wäre möglich, daſs es reines natives Titanoxyd ist. Unglücklicherweise ist es eine so groſse mineralogische Seltenheit, daſs man, wenigstens jetzt noch, nicht hoffen kann, eine für eine nähere Untersuchung hinreichende Quantität davon zu erhalten.

b) Die Titansäure wird, nach Rose's Vorschrift, auf folgende Weise aus dem Rutil erhalten: Der Rutil

wird zum feinsten Pulver gerieben, geschlämmt, und mit 3 Theilen basischen, kohlensauren Kali's gemischt, womit er in einem Platinatiegel geschmolzen wird. Man laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus, welches das überflüssige Alkali aufnimmt, und saures titansaures Kali ungelöst zurückläfst. Sobald beim Waschen die abfiltrirte Flüssigkeit etwas trübe durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird es abgenommen und in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt und darauf gekocht, wobei der gröfste Theil der Titansäure gefällt wird, während Eisen- und Manganoxydul in der Auflösung zurückbleiben. Man kann die, noch von diesen zurückgehaltene Titansäure erhalten, wenn die überflüssige Salzsäure durch Abdampfen abgeschieden wird. Die niedergeschlagene Titansäure wird mit Wasser gewaschen, und wenn sie wie Milch durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird das Waschwasser mit Salzsäure versetzt. Die auf diese Art erhaltene Titansäure enthält jedoch noch Eisen- und Manganoxydul, die entweder durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure, oder am besten dadurch, dafs die Titansäure mit Hydrothionammoniak digerirt wird, weggenommen werden. Das Hydrothionammoniak nimmt aus der Titansäure Zinnoxyd auf, womit diese oft verunreinigt ist, und reducirt das Eisen- und Manganoxydul zu Schwefelmetallen, die dann von der Salzsäure leicht aufgelöst werden; die Titansäure wird dann mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Sie hat dann eine weifse Farbe, und bleibt weifs nach dem Glühen, obgleich sie, so lange sie heifs ist, citronengelb erscheint. Langier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali geschmolzenen Rutils in Salzsäure, die Titansäure mit Kleesäure oder kleesaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber sie enthält, auf diese Weise dargestellt, immer etwas Eisen, und erhält nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Man kann die Verbindung der Titansäure mit den Säuren nicht als Salze ansehen. Sie haben viel Aehnlichkeit mit denen, welche die Wolframsäure mit den Säuren giebt. Sie röthen das Lackmuspapier sehr stark.

Rose hat gezeigt, dafs die Titansäure den überwiegenden Bestandtheil darin ausmacht, und dafs ihr Sauerstoff wenigstens 4 mal, und oft ein noch gröfseres Multipel von dem Sauerstoff der stärkeren Säure ausmacht. Die Titansäure verliert durchs Glühen ihre Verwandtschaft zu den Säuren gänzlich, und sie ist dann, wie mehrere andere metallische Säuren, auf dem nassen Wege in Säuren vollkommen unauflöslich. Sie mufs, um wieder aufgelöst werden zu können, mit Alkali geschmolzen und dann mit Salzsäure behandelt werden, wie oben angeführt worden. Schwefelsäure schlägt aus der gesättigten Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure eine Verbindung nieder, die, nach Rose, aus 76,83 Theilen Titansäure, 7,78 Theilen Schwefelsäure und 15,39 Theilen Wasser besteht. Das Wasser enthält 3, und die Titansäure 6 mal so viel Sauerstoff als die Schwefelsäure. Man erhält die Verbindung von Salzsäure und Titansäure nicht krystallisirt, sondern sie wird im Abdampfen zersetzt; was man als Krystalle davon angesehen hat, ist nur salzsaures Kali gewesen. Aus der Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure schlagen Phosphorsäure und Arsenicksäure weifse, gelatinöse Verbindungen mit der Titansäure nieder. Essigsäure und Bernsteinsäure fällen im Gegentheil nichts. Kleesäure und ihre Salze geben einen weifsen Niederschlag, der nach Rose aus 74,42 Th. Titansäure, 10,25 Th. Kleesäure, und 15,33 Th. Wasser besteht. Das Wasser enthält darin 2, und die Titansäure 4 mal so viel Sauerstoff als die Kleesäure. Weinsteinsäure schlägt die Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure weifs nieder. Der Niederschlag ist im Aeufsern dem ähnlich, der durch Oxalsäure hervorgebracht wird; in verschlossenen Gefäfsen geglüht, wird er schwarz und metallischglänzend. Eine Infusion von Galläpfeln giebt einen bedeutenden, rothgelben Niederschlag, und wenn die Auflösung concentrirt war, erstarrt er wie Blut. Mit Blutlaugensalz soll die Auflösung der reinen Titansäure einen braunen, und die eisenhaltige einen bräunlichgrünen Niederschlag geben. Man behauptet, dafs Molybdänsäure und

Wolframsäure saures titansaures Kali auflösen soll, und zwar die erstere mit grüner, und die letztere mit blauer Farbe; dieses scheint jedoch eine nähere Untersuchung zu bedürfen.

Wenn es Titansalze gäbe, so gehören sie nur den Verbindungen des Oxyds mit Säuren. Hiervon weiſs man doch nicht mehr, als daſs die Auflösung in Salzsäure durch Zink eine Purpurfarbe erhält, aber daſs sich, auch in verschlossenen Gefäſsen, mit der Zeit ein weiſser Niederschlag absetzt.

Die Verwandtschaft der Titansäure zu den Salzbasen, ist hingegen weit ausgezeichneter, als ihre Verwandtschaft zu den Säuren. *Mit den Salzbasen giebt sie in Wasser unauflösliche Verbindungen.* Schmilzt man Titansäure mit kohlensaurem Kali oder Natron, so wird die Kohlensäure ausgejagt, und man erhält eine leichtflüssigere Masse, als das kohlensaure Alkali allein. Geschieht der Versuch im Kleinen, z. B. auf Kohle vor dem Löthrohr, so erhält man eine *geschmolzene Perle, die im Durchsehen mit gelblicher Farbe leuchtet,* und *die im Gestehen* perlengrau und facettirt wird. Hat man richtige Proportionen getroffen, wozu nur einige Uebung gehört, so hat die geschmolzene Perle die Eigenschaft, sobald sie zum Moment des Gestehens abgekühlt wird, welches grade eintrifft, wenn das Glühen endigt, unter dem Gestehen auf einige Secunden zum völligen Rothglühen erhitzt zu werden, welches durch das Freiwerden der gebundenen Wärme, die sie flüssig machte, herrührt. Wird der Versuch hingegen in einem Tiegel und mit überschüssigem Alkali gemacht, so besteht die geschmolzene Masse nach der Abkühlung, Rose's Versuchen zufolge, aus zwei Lagen, wovon die obere weiſs und kohlensaures Alkali ist, die untere dagegen eine schwachgelbliche Farbe hat, stark krystallinisch und von der oberen abgesondert ist, und aus titansaurem Alkali besteht. Dieses wird vom Wasser zerlegt, welches sich eines Theils der Base bemächtigt und ein saures Salz unaufgelöst zurückläſst, ohne bemerkenswerthe Spuren von der Titansäure aufzulösen. Säuren lö-

sen das saure Salz auf, wie ich schon vorher angeführt habe. Werden die sauren titansauren Alkalien ausgewaschen, so läuft die abfiltrirte Flüssigkeit klar durchs Filtrum, so lange sie noch alkalisch ist. Ist hingegen das Alkali völlig ausgeführt, so geht das Wasser etwas trübe durchs Filtrum.

Die Titansäure hingegen, die durchs Kochen der Auflösung des titansauren Kali's in Salzsäure erhalten worden, geht beim Aussüfsen sehr leicht durchs Filtrum. Es giebt wohl keinen Körper, der die Eigenschaft hat, so die Poren des dicksten Papiers zu durchdringen, wie die Titansäure. Enthält hingegen das Ausführungswasser eine Säure, ein Alkali, oder ein Salz, so kann man so ziemlich das Milchichtwerden des Ausführungswassers verhindern, vorzüglich wenn man es heifs anwendet.

Das Fossil, welches den Namen Rutil oder Titanschörl erhalten hat, ist native Titansäure mit einer geringen Quantität titansauren Manganoxydul und Eisenoxydul verbunden; und in den titanhaltigen Eisenerzen scheint Titan als titansaures Eisenoxydul enthalten zu sein.

Man hat von Zeit zu Zeit, bei Mineralanalysen, die Titansäure mit der Zirkonerde verwechselt, mit welcher sie viel Gemeinschaftliches hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch die Unauflöslichkeit auf dem nassen Wege in kohlensaurem Alkali, und durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äufseren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell emaillblaue Farbe.

Die Zusammensetzung der Titansäure ist sehr schwer auszumitteln gewesen, und sie war lange unbekannt; aber sie ist neulich von Rose bestimmt worden. Er fand nämlich, dafs sie 33,93 pC. Sauerstoff enthält, und dafs ihre Sättigungscapacität die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts oder

16,975 ausmacht. Sie scheint indessen, so wie die Kieselerde, in mehreren Verhältnissen mit den Basen verbunden werden zu können, wo die Verschiedenheit zwischen den sauren, neutralen und basischen Salzen, wegen der schwachen Verwandtschaft der Säure zu den Basen, wenig merkbar ist.

Die titansauren Salze sind bisher nicht studirt, ich kann also hier nichts Specielles von ihnen anführen; aber es kommt, unter dem Namen Sphèn, ein Doppelsalz von titansaurer Kalkerde und kieselsaurer Kalkerde im Mineralreich vor, welches gewöhnlich durch seine schönen Krystalle ausgezeichnet ist.

Schwefeltitan wurde von Rose entdeckt, welcher diese Verbindung erhielt, als er, in einer weifsglühenden Röhre von Porzellan, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Titansäure leitete. Die Schwefelung geschieht sehr langsam, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, und erfordert eine starke und anhaltende Hitze. Man erhält das Schwefelmetall in grünen dichten Klumpen, die vom geringsten Reiben einen dunkelgelben, metallischglänzenden Strich annehmen, und welche, durch die feine Vertheilung der Substanz, sich, so wie Pulver von Talkerde, über die Haut zum metallglänzenden Ueberzuge einreiben lassen. In der Luft erhitzt, läfst es sich sehr leicht rösten und bildet Titansäure. In Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Salzsäure entwickelt Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt den Schwefel und hinterläfst den gröfsten Theil der Titansäure, wenn das Königswasser mit dem Schwefelmetall gekocht wird. In der Kälte erhält man einen grofsen Theil der Säure aufgelöst. Es wird von kaustischem Kali zersetzt; es bildet sich saures titansaures Kali, das unaufgelöst bleibt, wogegen basisches Hydrothionkali in der Flüssigkeit enthalten ist. Sie wird nicht von Hydrothionkali aufgenommen; und Schwefeltitan kann weder auf dem nassen Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas gebildet werden, noch auf dem trockenen Wege durch Schmelzen mit Schwefel und Alkali, obgleich man das letztere angegeben hat. Die Auf-

lösung des letzteren in Wasser erhält zwar eine grünliche Farbe und enthält Eisen, wenn das Oxyd eine Beimischung davon enthielt; aber Säuren schlagen keinen Titan daraus nieder. Schwefeltitan ist, seiner Zusammensetzung nach, der Titansäure proportional, und es enthält, nach Rose, 50,69 Theile Schwefel.

Phosphortitan erhält man, nach Chenevix, wenn phosphorsaures Titan mit Kohlenpulver in einem Tiegel bei strenger Hitze geschmolzen wird. Die Verbindung ist metallisch, weiſs, spröde und körnig im Bruch.

Das Titan verbindet sich nur mit wenigen Metallen. Die Legirungen sind noch nicht untersucht.

Man bedient sich der Titansäure, um dem Porzellan an der Oberfläche eine gelbe oder braune Farbe zu geben.

11. Osmium.

Dieses Metall wurde 1803 von Tennant entdeckt. Es kommt im Platinasand vor, theils als ein Bestandtheil der Platinakörner, theils in einigen kleinen Körnern, die sich dem Ansehen nach von diesen wenig unterscheiden, aber die Wollaston an ihren gröſserem Glanz, ihrer völligen Ungeschmeidigkeit und gröſserem eigenthümlichen Gewicht, welches bis zu 19,5 geht, da dasjenige der Platinakörner selten über 17,7 reicht, entdeckt hat. Diese Körner bestehen aus einer Verbindung von Iridium mit Osmium. Durch zwei Methoden kann man das Osmium daraus erhalten: *a)* Man mischt entweder die erwähnten Körner, oder den in Königswasser unauflöslichen Theil des Platinaerzes mit Salpeter, und destillirt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Wenn die Retorte anfängt zu glühen, destillirt Osmiumoxyd als eine öhlähnliche Flüssigkeit über, die, erkaltet, fest wird, halb durchsichtig und farbenlos ist, und einen starken, unangenehmen Geruch hat, welcher zum Namen des Metalls, von Ὀσμὴ, Geruch, die Veranlassung gegeben. Das erhaltene Oxyd wird in Wasser aufgelöst, mit ein wenig Salzsäure versetzt und

daraus mit Quecksilber niedergeschlagen. Das erhaltene Quecksilberamalgama wird durch dünnes Leder gepreſst, und der Rückstand in einer kleinen gläsernen Retorte abdestillirt. *b)* Nachdem man das osmiumhaltige Iridium mit kaustischem Kali geglüht hat, übergieſst man die Masse zur Auflösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Auflösung wird filtrirt und in einer Retorte mit Vorlage, welche eiskalt gehalten werden muſs, fast ganz, bis die Masse trocken wird, abdestillirt. Das Osmiumoxyd destillirt mit dem Wasser über, und man erhält eine farbenlose Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, woraus das Metall mit Quecksilber gefällt werden kann. Laugier hat ohnedies gezeigt, daſs, wenn man bei der Auflösung von *Platinasand in Königswasser*, das was übergegangen ist, in einem Destillationsgefäſse aufsammelt und das erhaltene Destillat mit Kalkmilch sättigt, man durch eine neue Destillation eine nicht unbedeutende Menge Osmiumoxyd erhalten kann.

Das Osmium bildet, in metallischer Form, eine dunkelgraue oder bläuliche, pulverförmige Masse, die beim Ausschluſs der Luft die strengste Hitze aushält, ohne zu schmelzen oder verflüchtigt zu werden. Das specifische Gewicht dieses Metalls ist noch nicht bestimmt.

Ob das Osmium mehr als ein Oxyd hat, ist unbekannt. Wenn die destillirte Flüssigkeit, die Osmiumoxyd enthält, mit Salzsäure versetzt wird, und man Zink zusetzt, so wird die Flüssigkeit zuerst blau, ganz so wie es mit Molybdän, Wolfram und Titan geschieht; darauf wird das Osmium ausgefällt, und die Flüssigkeit verliert sowohl den Geruch als die Farbe. Man würde daraus auf eine niedrigere Oxydationsstufe, die eine blaue Farbe hat, schlieſsen können. Das schwarze Pulver, welches mit Zink niedergezchlagen wird, ist nach Vauquelin's Versuchen nicht reines Metall. Destillirt man es, so erhält man zuerst Osmiumoxyd, und darauf ein blaues Sublimat, welches in zurückprallendem Lichte grün leuchtet, und endlich bleibt $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Niederschlages in der Retorte zurück. Es ist nun ein schwarzes Pulver, welches

mit dem Polierstahl einen kupferrothen Strich giebt, wie Guatimala Indigo, und welches von einer höheren Temperatur beim Ausschliefsen der Luft nicht mehr verändert wird, und Osmium zu sein scheint. Was das blaue Sublimat sei, hat man noch nicht untersucht.

Osmium, welches einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen ist, wird nicht mehr aufgelöst, weder von der Salpetersäure, noch vom Königswasser; aber das so eben gefällte Metall löst sich etwas darin auf, obgleich nur sehr langsam. Wenn Osmium dagegen, bei einer höheren Temperatur, der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt es sich und verfliegt mit einem eigenthümlichen, sehr unangenehmen Geruch. Destillirt man es mit Salpeter, so wie ich es vorher angeführt habe, so erhält man das Oxyd in der Vorlage und im Halse der Retorte, die so kalt, wie es nur möglich ist, gehalten werden müssen. Es ist weifs, glänzend, krystallinisch, durchsichtig und sehr flüchtig, die Dämpfe des Oxyds reizen die Augen, die Nase und den Schlund sehr stark, und sind sehr erstickend. Es hat einen, der Verbindung des Salzsäuresuperoxyduls mit Schwefel nicht unähnlichen Geruch. Es wird leicht und in grofser Menge in Wasser aufgelöst; die Auflösung ist farbenlos und kann überdestillirt werden. Sie hat einen süfslichen, und wenn sie concentrirt war, einen ätzenden und brennenden Geschmack, und den Geruch des Oxyds, röthet nicht die Lackmustinctur, und macht, wenn sie concentrirt ist, einen schwarzen Fleck auf der Haut, der nicht abgewaschen werden kann. Von Galläpfeltinctur erhält es zuerst eine Purpurfarbe und färbt sich darauf blau, und es ist so sehr gegen dieses Reagens empfindlich, dafs eine Flüssigkeit, die so wenig Osmium enthält, dafs sie keinen Geruch hat, davon blau gefällt wird. Säuren zerstören nicht diese blaue Farbe. Mischt man die Auflösung von Osmiumoxyd mit Alkohol, so wird es, wenigstens zu einem gewissen Grade, davon reducirt und in schwarzen Flocken niedergeschlagen. Aether bewirkt diese Veränderung noch früher. Alle Metalle, aufser Gold, Platina, Rhodium und Iridium, schlagen Osmium me-

tallisch aus dieser Auflösung nieder. Der Niederschlag kann nicht reines Osmiummetall sein, weil eine Säure zur Auflösung des neugebildeten Metalloxyds fehlt; sondern sie ist eine Verbindung vom Metalloxyd mit vielleicht einer niedrigeren Oxydationsstufe von Osmium, und wird deswegen von Salpetersäure aufgelöst, welches mit dem reinen Metall nicht geschieht. Wenn Osmium der Einwirkung von gasförmigem Salzsäuresuperoxydul ausgesetzt wird, so condensirt sich das Gas, und man erhält eine Flüssigkeit, die erst grün und dann gelbroth ist. In der Luft giebt diese Flüssigkeit einen dicken, weifsen und erstickenden Rauch. In verschlossenen Gefäfsen kann sie überdestillirt werden. Sie wird in Wasser leicht aufgelöst. Osmium verbindet sich dagegen nicht mit dem Jodsuperoxyd, welches davon unverändert abdestillirt wird.

Das Osmiumoxyd verbindet sich nicht mit Säuren. Die rauchende Flüssigkeit, die sie mit dem Salzsäuresuperoxydul giebt, ist eher als eine Doppelsäure zu betrachten, derjenigen, die man mit Phosphor, Selenium und Arsenik erhält, ähnlich. Dagegen verbindet sich dieses Oxyd mit Salzbasen, besonders mit den kaustischen, feuerfesten Alkalien, wodurch es seinen Geruch und seine Flüchtigkeit verliert, und selbst in der Glühhitze zurückgehalten wird. Osmiumsaures Alkali ist gelb von Farbe.

Ob das Osmium mit Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff oder Wasserstoff verbunden werden kann, ist unbekannt. Es verbindet sich mit den Metallen, obgleich die Verbindungen bisher nicht untersucht worden sind; man weifs, dafs ihre metallische Eigenschaften und Geschmeidigkeit nicht davon zerstört werden. Man hat es mit Kupfer und Gold zusammengeschmolzen, und hat geschmeidige Legirungen erhalten, die von Königswasser vollkommen aufgelöst werden. Ich habe angeführt, dafs es, wenn es mit Quecksilber gefällt wird, damit sich zu einem Amalgam verbindet.

12. Gold. *(Aurum.)*

Das Gold wird nur in kleinen Quantitäten angetrof-

fen; aber man hat es in den meisten Ländern gefunden, obgleich es eigentlich in den wärmeren Zonen der Erdkugel am häufigsten vorkommt. Es kommt immer gediegen vor, theils ziemlich rein, theils mit Schwefel- und Arsenikmetallen gemischt. Es begleitet oft Schwefeleisen, und nach Gahns Erfahrung giebt es kaum irgend einen Schwefelkies, welcher nicht Spuren von Gold zu erkennen giebt, wenn er mit gehöriger Genauigkeit darauf geprüft wird. In der gröfsten Menge, und mit der geringsten Mühe, erhält man das Gold im südlichen Amerika, wo man es gewöhnlich in gröfseren und kleineren Körnern antrifft, mit Gries, Sand und Erde gemengt, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Die vornehmsten europäischen Goldgruben findet man in Ungarn; und es giebt auch in Schweden bei Edelfors eine Goldgrube, wo das Gold mit Schwefelkies vorkommt, aber wo der Goldgehalt so gering ist, dafs man es nicht ohne Verlust gewinnen kann. Aufserdem wird ein wenig Gold bei der Kupfergrube in Fahlun erhalten.

Man trennt das Gold durch Quecksilber aus seinen Erzen, nachdem die meisten fremden Stoffe durch Waschen und Schlämmen abgeschieden worden sind, prefst das Amalgam durch dünnes Leder, und destillirt das Quecksilber ab, wobei das Gold mit einem Antheil Silber, wovon es oft begleitet wird, zurückbleibt. Man prüft diese Erze folgendermafsen auf Gold: Das Gold wird in Königswasser aufgelöst, die überschüssige Säure abgedampft, und die Solution mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt, wodurch das Gold gefällt, und auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen und getrocknet wird. Goldhaltiges Schwefeleisen wird auf die Art geprüft, dafs das Schwefeleisen pulverisirt und in rauchender Salpetersäure aufgelöst wird, wobei Gold und Schwefel unaufgelöst zurückbleiben. Der Schwefel wird in einem Tiegel abgeraucht, und das Gold bleibt zurück. Leichter geschieht vielleicht diese Probe, wenn man das Schwefeleisen röstet, bis der Schwefel weggebrannt ist, und das Eisenoxyd in Salzsäure auflöst, wobei das Gold

mit einem Antheil Kieselerde zurückbleibt; es wird gewaschen, mit Borax gemischt, geschmolzen, das Metall abgeschieden und zuletzt gewogen.

Um aus solchem Golde, welches gewöhnlich im Handel vorkommt, ein völlig reines Gold zu erhalten, löst man das Gold in Königswasser auf, und schlägt die Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul nieder, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure, und schmilzt ihn darauf mit Salpeter und Borax zu einem Klumpen zusammen.

Die Farbe und die äufseren Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es ist in seinem reinen Zustande beinahe eben so weich wie Blei, und ist von allen Metallen das geschmeidigste. Es wird hart, wenn man es zusammenschmiedet, und das legirte Gold erhält Risse, wenn es weiter geschmiedet wird. Es mufs daher von Zeit zu Zeit geglüht werden, um zur gehörigen Dünne ausgeschmiedet werden zu können. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Gränze. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fufs langen Drathe ausgezogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $\frac{1}{200000}$ Zoll an Dicke haben. Seine Ausdehnung geht bei den Goldgalonen noch weiter. Man überzieht einen Silbercylinder mit $\frac{1}{48}$ seines Gewichts Gold, und dieser wird zum feinen Drath ausgezogen, wovon 3 Ellen 1 Gran wiegen, und worin das Gold $\frac{1}{16}$ vom Volumen des Draths ausmacht. Reaumur überzog 360 Th. Silber mit 1 Th. Gold, und zog dieses zu einem Drath aus, wovon 3 Ellen auf einem Gran gingen. Darauf wurde der Drath zur Breite von $\frac{1}{48}$ Zoll ausgewalzt, wodurch er zugleich um $\frac{1}{4}$ verlängert wurde. Das Vergröfserungsglas konnte jedoch nicht den geringsten Flecken von unbedecktem Silber entdecken. Das Goldhäutchen machte hier ein 12 Millionentheil eines Zolls aus. Mit diesem äufsersten Grade von Dehnbarkeit, verbindet das Gold viele Cohaesionskraft, und nach von Sickingens Versuchen trug ein 2 Fufs langer Golddrath, von einem Durchmesser von

$\frac{3}{10}$ Linien, beinahe $16\frac{1}{2}$ Pfund, ehe er zerriſs. Das Gold schmilzt schwerer als Silber und Kupfer, und fordert ungefähr +705 Thermometergrade, um in Fluſs zu kommen. Es leuchtet dann mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten wieder gelb wird. Es ist wenig flüchtig, und kann in unseren gewöhnlichen Oefen sehr lange in Fluſs gehalten werden, ohne an Gewicht zu verlieren; aber wenn es im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdunstet es, und wenn man eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, wird sie von den Dämpfen vergoldet. Läſst man eine gröſsere Masse Gold sich langsam abkühlen, so schieſst das zuerst erstarrte in kurzen 4seitigen Pyramiden an. Das Gold zieht sich beim Erkalten mehr als irgend ein anderes Metall zusammen, und würde also nicht zu gegossenen Arbeiten angewandt werden können. Das specifische Gewicht des Goldes liegt, je nachdem es zusammengedrückt worden ist, zwischen 19,4 und 19,65. Die Farbe des Goldes wird blasser, wenn es mit Borax geschmolzen wird; aber durch Schmelzung mit Salpeter oder Kochsalz erhält es wieder seine gelbe Farbe.

Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Für sich wird es bei keiner Temperatur in der Luft oxydirt, obgleich es in Verbindung mit anderen oxydirten Körpern oxydirt, und in diesem Zustande sogar verglast werden kann. Man hat erwähnt, daſs Gold durch eine sehr hohe Temperatur zum purpurfarbigen Oxyd verbrannt werde, z. B. durch elektrische Schläge, oder indem es dem brennenden Strahl von Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas ausgesetzt würde; dieses ist jedoch gröſstentheils bloſs ein optischer Betrug, welcher daraus entstanden ist, daſs das Gold in einer sehr strengen Hitze verflüchtigt wird, und, wenn es sich wieder condensirt, sich in der feinsten mechanischen Vertheilung absetzt, worin es purpurfarbig aussieht. Der Beweis dafür liegt sowohl in der Unwahrscheinlichkeit der Oxydation, bei einer Temperatur, die das Goldoxyd reducirt, als darin, daſs man diesen Purpurstaub erhält, sowohl wenn

goldene Dräthe von elektrischen Schlägen im Wasserstoffgas verflüchtigt werden, als wenn das Gold aus einer sehr verdünnten Auflösung von solchen Stoffen niedergeschlagen wird, die es reduciren. Wenn bei dieser Gelegenheit eine Oxydation geschieht, so trifft sie erst beim Erkalten ein, wenn die vertheilte Masse in vielen Punkten mit der Luft in Berührung kommt.

Es ist jedoch nicht ganz unglaublich, daſs das Gold eine purpurfarbige Oxydationsstufe haben kann, obgleich es noch nicht bewiesen ist. Bisher kennen wir mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn man salzsaures Goldoxydul in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergieſst, wobei das Salz zersetzt und ein grünes Pulver abgeschieden wird, welches dieses Oxydul ist. Dieses wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten, sondern es fängt bald an sich zu zersetzen, giebt metallisches Gold, welches das Glas überzieht, und welches im Durchsehen grün ist, eben so wie ein, auf die nämliche Weise gesehenes Goldblatt. Das Oxydul wird dabei in Metall und in Goldoxyd zersetzt. Es besteht aus 96,13 Theilen Gold und 3,87 Theilen Sauerstoff, und ist also, nach dem Quecksilberoxydul, die Salzbase, welche den geringsten Sauerstoffgehalt hat.

b) Das Oxyd kann auf verschiedene Art erhalten werden. Die beste ist, nach Pelletier, neutrales salzsaures Goldoxyd in Wasser aufzulösen, kaustische Talkerde in einem sehr geringen Ueberschuſs zuzusetzen, und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit der Talkerde niedergeschlagen, und eine geringe Quantität davon bleibt als goldsaure Talkerde, mit Talkerde verbunden, in der Flüssigkeit zurück. Das niedergeschlagene Oxyd wird mit Wasser wohl gewaschen, so lange dieses durch Beimischung von Salzsäure eine gelbe Farbe erhält, wonach die Verbindung mit Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxyds auszieht, aber den gröſsten Theil des Letzteren

unaufgelöst zurückläſst. Wenn man sich einer verdünnten Säure bedient, so erhält man ein helles, röthlichgelbes Oxyd, welches das Hydrat des Oxyds ist, und wenn die Säure concentrirt war, wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und wasserfrei. Man kann statt der Talkerde auch Zinkoxyd anwenden. Will man salzsaures Goldoxyd mit einem Alkali niederschlagen, so muſs man weniger, als die Säure sättigt, hinzusetzen. Man erhält dabei nach einigen Stunden, oder, wenn das Gemenge warm gemacht wird, in kurzer Zeit, einen hellgelben Niederschlag, den man einige Zeit für basisches salzsaures Goldoxyd hielt, aber woraus das salzsaure Salz mit kochendheiſsem Wasser soll ausgewaschen werden können. Sind die Auflösungen concentrirt, und bedient man sich der Wärme, so erhält man das dunkele, wasserfreie Oxyd. Das mit einem Alkali gefällte Oxyd enthält Alkali, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden muſs. Das Hydrat des Goldoxyds muſs ohne Beihülfe äuſserer Wärme getrocknet werden, und giebt dann eine kastanienbraune, im Bruche glasige Masse. Wird es bei $+100°$ getrocknet, so schrumpft es schnell zusammen, verliert sein Wasser, wird schwarz und etwas reducirt. Im ersteren Fall ist es ohne Rückstand in Salzsäure auflöslich, im letzteren läſst es Gold unaufgelöst zurück. Wird das Goldoxyd lange aufbewahrt, selbst an einem dunkelen Orte, so überzieht es sich allmählig mit einem glänzenden Goldhäutchen, und dieses geschieht sehr bald, wenn man es im Sonnenlicht oder nur in gewöhnlichem Tageslicht stehen läſst. Bis zum angehenden Glühen erhitzt, wird es zersetzt, giebt Sauerstoffgas und läſst metallisches Gold zurück. Die chemische Natur des Goldoxyds ist lange dunkel geblieben, bis sie neulich durch eine sehr interessante Arbeit von J. Pelletier (dem Jüngeren) ausgemittelt wurde.

Er hat gezeigt, daſs das Goldoxyd sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase hat, und daſs die Salzsäure die einzige Säure ist, womit es verbunden werden kann. Die Auflösung des Goldoxyds in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, weit entfernt der Verbindung einer Base

mit einer Säure ähnlich zu sein, gleicht vielmehr der Auflösung der Metallsäuren von diesen Säuren; es wird von Wasser aus dieser Auflösung wieder ausgefällt. Dagegen hat das Oxyd des Goldes in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu eigenen, beinahe farbenlosen Salzen zu verbinden, woraus es nicht von Wasser abgeschieden, aber von allen Säuren, aufser der Salzsäure, niedergeschlagen wird. Pelletier hat gezeigt, dafs die alkalische Goldauflösung, die man erhält, wenn ein Ueberschufs von Alkali einer Auflösung von salzsaurem Goldoxyd zugesetzt wird, kein basisches Doppelsalz ist, sondern dafs die Verbindung auch ohne die Anwesenheit der Salzsäure erhalten werden kann. Er behandelte das wohlausgewaschene Goldoxyd, welches man erhält, wenn das Goldsalz mit überschüssiger Talkerde niedergeschlagen wird, mit kaustischem Kali, welches Goldoxyd auflöste, und eine farbenlose Verbindung gab, die während der Abdampfung eine Quantität Goldoxyd absetzte, die von Salzsäure eine gelbe Farbe erhielt, weil sich salzsaures Goldoxyd bildete, und aus der sich Goldoxydhydrat niederschlug, wenn Salpetersäure zugesetzt wurde. Pelletier fand weiter, dafs, wenn eine Auflösung von salzsaurem Kali oder Natron mit Goldoxyd gekocht wird, sie eine gelbe Farbe annimmt, die Eigenschaft erhält, alkalisch zu reagiren, und ein Gemenge von salzsaurem Alkali, salzsaurem Goldoxyd und goldsaurem Alkali enthält. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, so dafs sie farbenlos wird, und wenn man Salzsäure zusetzt, so erhält sie wieder eine gelbe Farbe durch die Zersetzung des goldsauren Salzes. Die alkalischen Erden bringen ähnliche Erscheinungen wie die Alkalien hervor. Wenn eine Goldauflösung mit Baryt übersättigt wird, so erhält man einen Niederschlag, welcher saure, goldsaure Baryterde ist, und die farbenlose Flüssigkeit enthält mit salzsaurem Baryt zugleich goldsaure Baryterde. Dampft man diese ab, so wird die Erde in eine kohlensaure Verbindung verwandelt, und schlägt sich mit dem Goldoxyd als ein violettes Pulver nieder. Von diesen goldsauren Salzen kennt man jedoch

bis

bis jetzt wenig mehr, als dafs sie existiren. Die einzige dieser Verbindungen, die man etwas näher studirt hat, ist goldsaures Ammoniak, gewöhnlich unter dem Namen Knallgold, *aurum fulminans*, bekannt. Man erhält es, wenn salzsaures Goldoxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak gefällt und damit digerirt wird. Man nimmt es aufs Filtrum, und wäscht es mit siedendheifsem Wasser so lange aus, bis das Durchgehende die Silberauflösung nicht mehr trübt; dann wird es auf Papier an einem warmen Orte, wo die Wärme den Siedpunkt des Wassers nicht erreichen kann, getrocknet. Es giebt zwei Arten von Knallgold. Die eine ist dunkelgelb, und wird gebildet, wenn die Goldauflösung mit einer geringeren Quantität Ammoniak gefällt wird; es ist eigentlich eine Verbindung vom Hydrat des Goldoxyds mit Ammoniak und einer Quantität Salzsäure; und es giebt, wenn es mit 10- bis 12mal so viel Kieselmehl gemischt und in einer gläsernen Retorte destillirt wird, flüssige Salzsäure und Stickstoffgas. Das Gold bleibt als Metall mit der Kieselerde zurück, die davon ein rothbraunes Ansehen erhält. Dieses Knallgold erfordert eine höhere Temperatur zum Detonniren, und der Knall ist nicht sehr stark. Das Knallgold hingegen, welches durch Kochen mit ammoniakhaltigem, oder am besten mit einem mit Kali gemengten Wasser völlig ausgewaschen worden ist, hat eine gelbbraune, zum Purpur sich hinziehende Farbe, und verpufft nach dem Trocknen mit der gröfsten Leichtigkeit, mit einem äufserst starken Knall und einer schwachen Flamme. Es verpufft sowohl, wenn es etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt wird, als durch einen starken Hammerschlag; und wenn die Quantität davon grofs ist, so schlägt es durch die Metallplatte, worauf es liegt. In einem so starken Gefäfse erhitzt, dafs dieses nicht zerschlagen werden kann, brennt es langsam, ohne Knall ab; dieses geschieht auch, wenn es mit irgend einem Pulver in grofser Menge gemischt und darauf erhitzt wird. Bei der Bereitung dieses Knallgoldes mufs man sehr vorsichtig sein, und man mufs nichts davon verwahren, wenn es nicht unter Wasser ge-

schieht, obgleich auch dieses nicht sicher ist. Seine Zusammensetzung ist nicht bestimmt. Wenn man es in verschlossenen Gefäſsen hatte verbrennen lassen, fand man ein wenig Ammoniak unter den Produkten, die aus Wasser und Stickstoffgas bestehen. Scheele zersetzte Knallgold, mit schwefelsaurem Kali vermischt, in einer Retorte, an deren Mündung er eine nasse Blase gebunden hatte. Er erhielt etwas Salmiak, ungefähr den dreiſsigsten Theil des Knallgoldes, Wasser, Ammoniak und Stickgas. Dieser Umstand zeigt, daſs das Knallgold eine gröſsere Quantität Ammoniak enthalten sollte, als zur Zersetzung des Goldoxyds nöthig ist; aber es ist zu vermuthen, daſs Scheele sich der zuerst angeführten Art von Knallgold bediente. Proust fand, daſs 100 Theile Knallgold, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, 73 Theile Gold geben. Es ist am wahrscheinlichsten, daſs das reine Knallgold so zusammengesetzt ist, daſs sich das Ammoniak und das Goldoxyd einander gerade zersetzen; und wenn es zugleich so viel Wasser enthält, daſs der Sauerstoff desselben dem des Goldoxyds gleich ist, so enthält es $74\frac{1}{2}$ pC. Gold. Und es ist auch wahrscheinlich, daſs die darin gefundene Salzsäure, welche bei der Zersetzung des Knallgoldes mit einem Hammerschlage den Geruch von oxydirter Salzsäure verbreitet, gänzlich von einer unvollständigen Aussüſsung herrührt. Das Gold kann aus dem Knallgolde wieder reducirt werden, wenn man es mit verdünnter Salzsäure digerirt, in die man nachher Eisen, Zink oder Quecksilber hineinlegt, die das Gold reduciren. Dasselbe geschieht auch, wenn kleine Quantitäten von Knallgold nach einander in geschmolzenen Schwefel eingetragen werden, oder wenn es mit einer groſsen Menge Borax gerieben, und darauf geschmolzen wird. Die Verwandtschaft des Goldoxyds zum Ammoniak ist so stark, daſs sie dieses Alkali allen Säuren entreiſst. Wird Goldoxyd z. B. mit schwefelsaurem Ammoniak digerirt, so bildet sich Knallgold, und die Flüssigkeit wird sauer.

Das Goldoxyd verbindet sich im Schmelzen mit verschiedenen Glasflüssen, die davon eine rubinrothe Farbe

annehmen. Hierzu bedient man sich besonders einer Verbindung von Zinnoxyd mit Gold in einem noch unbestimmten Verhältnifs, die Goldpurpur, *purpura mineralis* oder *purpura Cassii* genannt wird. Man erhält diese Verbindung am schönsten auf folgende Weise: Man löst Gold in einer Mischung von Salmiak und Salpetersäure auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab, und löst das Salz wieder in Wasser auf. Man nimmt dann eine Auflösung von reinem Malacca-Zinn, die aus 4 Theilen Scheidewasser und 1 Theil Salzsäure, welche mit halb so viel Alkohol verdünnt worden ist, gemacht wird; man legt nur wenig Zinn auf einmal in die saure Flüssigkeit, und diese wird während der Auflösung so kalt als möglich gehalten. Nachdem das Zinn aufgelöst ist, wird die Auflösung mit 80 mal so viel Wasser verdünnt; und da die Farbe des Niederschlags eigentlich von der Verdünnung abhängt, so mufs man diese mit Sorgfalt zu bestimmen suchen. Man giefst deswegen ein wenig von der Zinnauflösung in 4 Gläser, und verdünnt sie in diesen mit mehr Wasser in einem gewissen Verhältnifs; dann taucht man eine gläserne Röhre in die Goldauflösung, und versucht hierauf, welches Glas die schönste Farbe giebt, wenn die Röhre hineingesenkt wird. Man verdünnt alsdann die ganze Auflösung nach dem Verhältnifs, wie sie in diesem Glase sich findet, und tröpfelt darauf die Goldauflösung hinein. Es bildet sich dabei eine schöne purpurrothe, anfangs durchsichtige Flüssigkeit, woraus der Purpur nachher allmählig gefällt wird und die Flüssigkeit farbenlos zurückläfst. Sie wird filtrirt und gewaschen. Wenn man, statt diese Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, die beiden Auflösungen in concentrirtem Zustande mischt, so erhält man einen schwarzbraunen Niederschlag, der eine metallische Legirung von Gold und Zinn ist, welche mit dem Polierstahl einen gelben Metallstrich giebt, und die in einem Tiegel zum schwachgelblichen Regulus schmilzt. Durch Auflösungen, die mit Wasser weniger verdünnt sind, erhält man zwar eine Art von Purpur, aber seine Farbe

ist sehr dunkel und wird schwarz, nachdem die Masse getrocknet worden ist. Der Goldpurpur wird vorzüglich zur Emaillfarbe und zum Rubinfluſs angewandt; diese bestehen aus Goldpurpur, den man mit Krystallglas zusammengeschmolzen hat. Es geschieht bisweilen, daſs die Farbe im Schmelzen verschwindet, aber sie kommt wieder, wenn das Glasstück in der rauchigen Flamme eines vegetabilischen Stoffes gehalten wird. Die Anwesenheit des Zinnoxyds trägt hier eigentlich nicht zur Farbe des Flusses bei, denn sie wird auch erhalten, wenn salzsaures Goldoxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt wird, und man bedient sich auf gleiche Weise dieses Niederschlages. Man kann den Purpur sogar von gepulvertem Blattgolde erhalten. Es ist noch nicht ausgemacht, in welchem Zustande sich das Gold im Purpur befindet. Mehrere Chemiker sehen es als metallisch, nur mit dem Zinnoxyd gemengt, an; wenn jedoch ein, mit irgend einem Pulver gemischtes Goldsalz reducirt wird, so giebt das Gemenge zwar ein ziegelrothes Pulver, welches kein metallisches Ansehen, aber welches doch nicht die klare, durchsichtige Farbe des Purpurs hat; und wenn der Purpur in einer kleinen Retorte geglüht wird, nimmt er dieselbe ziegelrothe Farbe an, zum Beweis, daſs das Gold beim Glühen die metallische Form wieder angenommen hat. Er giebt auſserdem $7\frac{1}{2}$ pC. Wasser ab, ohne eine Spur von Sauerstoffgas. Der Goldpurpur muſs also eine Zusammensetzung von Zinnoxydul und Gold in einer eigenen Oxydationsstufe sein, die niedriger als das Oxyd, aber höher als das Oxydul ist, welches letztere eine grüne Farbe hat; und sie müssen in dem Verhältniſs verbunden sein, daſs das Zinnoxyd beim Glühen die ganze Quantität Sauerstoff, welche das Goldoxyd abgiebt, aufnehmen kann. Der Goldpurpur ist zugleich ein Hydrat, denn er behält bei $+100°$, und einige Grade darüber, sein Wasser unverändert. Er behält auſserdem eine Quantität mechanisch eingemischtes Zinoxyd, welches auf Kosten der, im Verdünnungswasser befindlichen atmosphärischen Luft gebildet, und vom Wasser aus der Auflösung gefällt worden

ist. Daſs der Goldpurpur weder metallisches Gold, noch Goldoxyd enthält, findet man daraus, daſs er in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, welches das eingemengte Metall unaufgelöst lassen, oder mit dem Goldoxyd Knallgold bilden würde. Die Ammoniakauflösung ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sich bei freiwilliger Verdunstung des Ammoniaks als eine Gallerte niederschlägt. Das Gold wird vom Königswasser aus dem Goldpurpur ausgezogen, und das Zinnoxyd bleibt unaufgelöst zurück. Der feuchte Goldpurpur wird im Kochen mit Salzsäure zersetzt, die Zinnoxyd auflöst und Gold zurückläſst. Der geglühte Purpur wird nicht davon angegriffen, weil das Zinnoxyd nach dem Glühen in Säuren unauflöslich ist. Ich habe den Goldpurpur aus 64 Th. Zinnoxyd, 28,35 Th. Gold und 7,65 Th. Wasser zusammengesetzt gefunden. Wäre das Gold darin zum Oxyd oxydirt gewesen, so hätte das Zinnoxyd gerade die ganze Menge des im Goldoxyd enthaltenen Sauerstoffs nöthig gehabt, um in Maximum oxydirt zu werden. Jedoch scheint die Bereitungsart des Goldpurpurs zu erkennen zu geben, daſs das Gold darin weniger oxydirt, als im Oxyd sein muſs. Andere haben seine Zusammensetzung anders gefunden; Proust giebt 76 Th. Zinnoxyd und 24 Th. metallisches Gold als darin enthalten an, und Oberkampf fand im dunkleren Goldpurpur 60,18 Th. Zinnoxyd und 39,82 Th. Gold, und in dem helleren 20,58 Th. Zinnoxyd auf 79,42 Th. Gold, welche Verschiedenheiten sichtbarlich davon herrühren, daſs die chemische Verbindung, die den Goldpurpur ausmacht, mit Zinnoxyd gemengt ist.

Die Schwierigkeit, das Goldoxyd im isolirten Zustande zu erhalten, ohne daſs zugleich ein Theil davon reducirt wird, war die Ursache, daſs die Chemiker die Zusammensetzung desselben verschieden angegeben haben. Ich habe gefunden, daſs es 10,77 pC. Sauerstoff enthält, und daſs das Gold darin 3 mal so viel Sauerstoff, als im Oxydul aufnimmt. Die genaue Analyse des Goldoxyds ist sonst eine sehr schwere Aufgabe. Der Sauerstoffgehalt ist durch die Quantität Quecksilber und Phosphor, die zur Reduc-

tion einer gewissen Menge Gold nöthig sind, bestimmt worden.

Ehe ich die Oxyde des Goldes verlasse, werde ich noch einige Worte von der Wahrscheinlichkeit eines purpurfarbigen Goldoxyds zwischen dem Oxyd und dem Oxydul anführen, welches letztere sowohl im Goldpurpur gebildet wird, als auch wenn Goldsalze mit animalischen oder vegetabilischen Stoffen behandelt werden. Wenn eine Goldauflösung die Haut, Haare, Nägel oder ähnliche Theile trifft, so werden diese mit einer intensiven Purpurfarbe davon gefärbt, die nicht metallisches Gold ist, denn sie ist auf dem durchsichtigen Häutchen durchsichtig; dasselbe geschieht, wenn eine Goldauflösung durch Papier geseihet wird. Dieses wird davon hell purpurroth; und wenn es, angefeuchtet, der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, so reducirt sich das Gold und wird metallisch. Wenn man eine Goldauflösung mit verschiedenen Pflanzenfarben mischt, so werden sie davon niedergeschlagen; der Niederschlag enthält das purpurfarbige Oxyd, und kann von Salzsäure nicht zersetzt werden. Da der Niederschlag des Goldpurpurs ausdrücklich zeigt, daſs das Gold sich nicht als Oxyd darin befinden kann, so muſs es bis zu einem gewissen Grade reducirt sein; und da es weder darin, noch in anderen purpurfarbigen Niederschlägen von Säuren angegriffen wird, so scheint es wahrscheinlich zu sein, daſs dieses purpurfarbige Oxyd keine Salzbase ist. Kann es nicht eine niedrigere Oxydationsstufe als das Oxyd sein, und würde es nicht möglich sein, daſs dieser Purpur eine Oxydationsstufe zwischen dem Oxydul und dem Oxyd sei, da das Gold den ganz ungewöhnlichen Sprung bis zur dreifachen Quantität Sauerstoff im Oxyd gegen die sich im Oxydul befindliche macht? — Wir werden weiterhin ähnliche intermediäre Oxyde bei Rhodium und Iridium kennen lernen.

Gold kann mit Schwefel nicht direct verbunden werden, aber leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch neutrales salzsaures Goldoxyd, so wird Schwefelgold mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Die

Fällung mufs in der Kälte geschehen. Schlägt man eine kochendheifse Auflösung von Gold mit Schwefelwasserstoffgas nieder, so oxydirt sich ein grofser Theil des Schwefels zu Schwefelsäure, und man erhält geschwefeltes Gold in Minimum, von einer dem Oxydul proportionalen Zusammensetzung. Es ist schwarz oder dunkelbraun von Farbe und giebt einen dunkelgelben Strich, wenn es gerieben wird. Schwefelgold, besonders das in der Kälte niedergeschlagene, wird, wenn man es mit Hydrothionalkali übergiefst, aufgelöst. Die Auflösung ist rothgelb. Uebergiefst man es mit kaustischem Kali, so wird es blofs zum Theil aufgelöst; ein anderer Theil giebt seinen Schwefel dem Kali ab, welches dadurch die Eigenschaft erhält, den unzersetzten Theil aufzulösen. Da die Auflösung anderer Schwefelmetalle in Alkali davon abhängt, dafs das Metall oxydirt und mit einem Theil des Kali's sich verbindet, während dafs ein anderer Theil des Kali's zu Kalium reducirt wird und sich mit dem Schwefel verbindet, so oxydirt sich hier ein Theil des Schwefels im Schwefelgolde zu unterschweflichter Säure, indem ein anderer Theil des Schwefels sich mit dem Kalium zu Schwefelkalium verbindet und unzersetztes Schwefelgold auflöst. Mischt man Gold in feinem Pulver mit Hydrothionalkali, so wird es nicht aufgelöst; aber setzt man Schwefel zu, so löst sich das Gold und der Schwefel unter fortgesetzter Digestion langsam auf. Im Schmelzen wird Gold von Schwefelalkalien aufgelöst. Das Schwefelgold wird durch Destillation leicht zersetzt, und der Schwefel verfliegt, ohne dafs man nöthig hat, ihn zu oxydiren. Es bestehet, nach Oberkampfs Analyse, aus 80,39 Th. Gold und 19,61 Th. Schwefel, oder 100 Th. Gold nehmen 24,39 Th. Schwefel auf, welche Zusammensetzung mit einer geringen Abweichung dem Oxyd proportional ist. Das in Minimum geschwefelte Gold enthält 8 Th. Schwefel auf 100 Th. Gold.

Gold verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung schmilzt leichter als das Gold allein, und hat eine blasse, beinahe weifse Farbe. Es wird durch Glü-

hen in offenen Gefäſsen zersetzt, wobei der Phosphor verbrennt. Leitet man durch eine neutrale Goldauflösung Phosphorwasserstoffgas, so wird, nach Oberkampf's Versuchen, erst metallisches Gold niedergeschlagen; nachher aber, wenn das Salz zersetzt ist und mehr Gas hinzu kömmt, verbindet es sich mit dem Golde zu einer schwarzen, homogenen, gar nicht metallischen, bei der gewöhnlichen Temperatur unveränderlichen Masse, die, auf Kohle geworfen, mit der gewöhnlichen Verbrennungs-Erscheinung des Phosphors brennt und metallisches Gold zurückläſst. In eine Goldauflösung gelegt, wird es zersetzt und schlägt metallisches Gold aus der Auflösung nieder, während daſs der Phosphor zur Säure oxydirt wird. Oberkampf's Versuche entscheiden nicht, ob der Wasserstoff bei dieser Operation vom Phosphor abgeschieden wird, oder ob er sich zugleich mit dem Golde verbindet.

Ob Gold sich mit dem Kohlenstoff verbindet, ist noch unbekannt. Black fand, daſs Gold, welches eine Zeit lang zwischen Kohlen cementirt wurde, die schöne gelbe Farbe erhält, die man in Venedig den Zechinen giebt, und von dessen Bereitung man dort ein Geheimniſs macht. Diese gelbe Farbe ging jedoch nicht weiter als zur Oberfläche. Mit Wasserstoff verbindet sich das Gold nicht, und Wasserstoff wirkt nicht auf Goldsalzauflösungen. Ritter behauptet jedoch, daſs in der galvanischen Säule, wo Dräthe von Gold als Entlader durch Wasser dienen, auf der positiven Seite ein mit Wasserstoff verbundenes Gold gebildet werde.

Das Gold kann mit dem Cyan (Stickstoffkohlenstoff) zu einer in Wasser auflöslichen, hellgelben Masse, die nicht von Säuren aufgelöst wird, verbunden werden. Man erhält sie, wenn salzsaures Goldoxyd mit eisenfreiem, blausaurem Kali (Cyan-Kalium) niedergeschlagen wird; das gewöhnliche, eisenhaltige Blutlaugensalz dagegen giebt mit Goldauflösung keinen Niederschlag. Wird der gelbe Niederschlag, das Goldcyan, mit einer Auflösung von eisenfreiem, blausaurem Kali gemischt, so wird er, nach

von Ittners Versuchen, davon aufgelöst, und man erhält eine feuerrothe Flüssigkeit von einem herben, metallischen Geschmack. Einer langsamen Abdampfung überlassen, wird sie nicht von der Kohlensäure zerstört, wie die Kaliumverbindung, sondern sie schiefst in kleinen klaren, gelben Krystallen an, die dreiseitige Pyramiden zu sein scheinen. Die Alkalien äufsern keine Wirkung auf diese Verbindung, auch nicht Schwefelwasserstoffgas; aber sie wird von den Säuren zersetzt, indem diese sich mit dem Kali verbinden, Blausäure entwickeln und das Goldcyan niederschlagen. Diese Verbindung ist zu betrachten als ein Doppelcyan von Gold und Kalium. Sie giebt mit den Salzen anderer Basen Verbindungen, worin Kalium gegen das andere Metall, oder wenn man die Verbindung als ein blausaures Salz betrachtet, das Kali gegen die andere Base vertauscht wird. Silbersalze werden mit weifser Farbe, Kupfersalze mit gelbgrüner, Zinnsalze, sowohl vom Oxyd als vom Oxydul, eben so wie die Salze von Blei, Wismuth und Zink, mit hellgelber Farbe niedergeschlagen. Eisenoxydulsalze geben einen grünen, und die Oxydsalze einen rothen oder rothgelben Niederschlag.

Die Verbindungen des Goldes mit den Radikalen der Alkalien und Erden, sind noch nicht untersucht. Mit Arsenik verbindet sich das Gold leicht; sogar die Dämpfe von Arsenik, die von glühendem Golde getroffen werden, verbinden sich damit und fliefsen als graue und spröde Metallmasse nieder, die ungefähr $\frac{1}{241}$ Th. Arsenik enthält. $\frac{1}{900}$ Th. Arsenik macht das Gold ungeschmeidig, obgleich es nicht seine Farbe verändert *). Mangan verbindet sich mit dem Golde zu einer blafs gelbgrauen,

*) Nach der eigentlichen Ordnung für die Beschreibung der metallischen Legirungen, sollten nur diejenigen angeführt werden, die mit schon beschriebenen Metallen gebildet werden; aber ich habe geglaubt, dafs ich bei der Beschreibung derjenigen Metalle, die am meisten angewandt werden, von dieser Ordnung abweichen müfste, weil der Leser natürlicherweise bei diesen die Legirungen mit den weniger angewandten am liebsten aufsucht.

spröden Metallmasse, die sich in der Luft nicht verändert, und die sowohl durch Glühen in offenen Gefäſsen, als durch Coupellirung zersetzt wird. Mit *Tellur* verbunden kommt das Gold in einigen siebenbürgischen Golderzen vor. Mit Antimon schmilzt es leicht zu einer blassen und spröden Legirung zusammen, die durch fortgesetzte Schmelzung in offenem Feuer völlig zerlegt wird und das Gold rein zurückläſst. Gold mit $\frac{1}{12}$ Wismuth giebt eine spröde, blaſsgelbe Verbindung. Es ist nicht mehr als $\frac{1}{1920}$ Wismuth nöthig, um das Gold spröde zu machen, und wenn Gold und Wismuth nahe an einander geschmolzen werden, so leidet die Geschmeidigkeit des Goldes davon. 2 Th. Messing zerstören die Geschmeidigkeit von 52 Th. Gold. Zinn hat eine überaus *groſse Verwandtschaft zum Golde.* Ich habe angeführt, daſs beide metallisch zusammen niedergeschlagen werden, wenn man concentrirte Auflösungen von Goldoxyd und Zinnoxydul zusammenmischt. Wird dieser Niederschlag geschmolzen, so giebt er eine weiſse, ungeschmeidige Legirung. Schmilzt man Goldpurpur mit Salpeter, so wird, der Anwesenheit des Salpeters ungeachtet, das Zinn mit dem Golde reducirt, und man erhält einen weiſsen Regulus. Ein geringer Zusatz von Zinn zum Golde zerstört nicht seine Geschmeidigkeit, und es behält etwas davon auch mit $\frac{1}{12}$ Zinn. Gold verbindet sich mit Eisen zu einer geschmeidigen Masse, die gewalzt und geprägt werden kann. Sie hat eine graue oder weiſse Farbe und läſst sich härten, so daſs sie zu Schneideinstrumenten angewandt werden kann. Gold mit $\frac{1}{14}$ Kobalt giebt eine mattgelbe, ungeschmeidige Legirung. Sie ist mit $\frac{1}{69}$ noch ungeschmeidig, aber das Gold läſst sich mit $\frac{1}{150}$ Kobalt schmieden. *Blei* schmilzt mit Gold leicht zusammen, welches davon ungeschmeidig wird. Mit $\frac{1}{12}$ Blei hat die Legirung die Farbe des Goldes, aber sie ist spröde wie Glas. Schon $\frac{1}{1920}$ Blei macht das Gold ungeschmeidig. Die Verbindung kann auf der Kapelle abgetrieben werden, wie ich es beim Silber erwähnen werde. Nikkel und Gold geben eine spröde, blaſsgelbe Legirung. Es ist jedoch unbekannt, ob diese Legirung mit arsenikfreiem

Nickel gemacht ist. Gold verbindet sich mit reinem Kupfer zu einer geschmeidigen Legirung; mit unreinem Kupfer wird es ungeschmeidig, und, nach Hatchett, von schwedischem Münzkupfer spröde wie Glas. Man bedient sich des Kupfers, so wie ich es weiterhin anführen werde, als Zusatz zum gemünzten und verarbeiteten Golde. Quecksilber verbindet sich leicht mit Gold zum weifsen Amalgama, das, in der Wärme bereitet und dem langsamen Erkalten überlassen, in dentritischen Krystallen oder vierseitigen Prismen anschiefst. Das gesättigte Amalgama ist steif und hart, aber es wird wieder weich durch Kneten oder Erwärmung. Es wird durch Destillation zersetzt, und läfst das Gold rein zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieses Amalgama's bei der Vergoldung von Messing, Kupfer oder Silber. Dieses geschieht auf die Art, dafs man die Oberfläche des Metalls vollkommen rein scheuert, es erwärmt und mit Quecksilber überzieht; auf die Weise nämlich, dafs man es mit Salpetersäure und ein wenig Quecksilber bestreicht, so dafs das Metall überall gleich damit überzogen ist, und das Goldamalgama darauf legt, und das Quecksilber dann über Feuer abraucht. Das Gold bleibt dann als ein dunkelbrauner Ueberzug an der Oberfläche sitzen. Man bestreut es darauf mit einer pulverförmigen Mischung von Salpeter, Salmiak, Eisenvitriol und spanischem Grün, entweder allein oder mit geschmolzenem Wachs eingeknetet (diese Mischung wird Glühwachs genannt). Es wird damit erhitzt, bis die Masse zu rauchen anfängt, wovon das Gold eine hellere Farbe erhält und ein wenig vom unterliegenden Metall oxydirt wird, welches man durch Kochen in einer Auflösung von 1 Th. Weinstein und 2 Th. Kochsalz wegnimmt. Die Vergoldung wird endlich mit dem Polierstahl oder Blutstein poliert, wobei das Gold über alle Theile der Metallfläche gleich verbreitet wird. Die Vergoldung auf Kupfer und Messing erhält eine Goldfarbe, aber auf Silber ist sie immer etwas bräunlich. Man hat noch eine andere Art, um das Innere von Schalen und solcher Sachen, die nicht oft gescheuert zu werden brauchen, zu vergolden. Man tränkt

Lappen von Leinewand in eine Auflösung von Gold in Salpetersäure und Kochsalz ein, trocknet die Lappen und verbrennt sie zu Asche. Ein glattes Stück Korkholz, welches an dem einen Ende ein wenig verkohlt ist, wird befeuchtet, in die Asche eingetaucht, und die Oberfläche des Metalls damit so lange gerieben, bis sie mit Gold völlig bedeckt ist. Man poliert sie dann mit feiner, über ein weiches Stück Korkholz ausgespannter Leinewand. Diese Vergoldung bekommt eine sehr schöne Politur. Silber und Gold geben eine mit dem Golde gleich geschmeidige Verbindung, von einer blasseren Farbe als das Gold. 4 Th. Gold mit 1 Th. Silber machte das Electrum der Alten aus; man hatte von dieser Mischung die Meinung, dafs sie beim *Lichte des Feuers glänzender* als Silber sei. Eine ähnliche Verbindung kommt als Fossil unter diesem Namen vor. Das Gold läfst sich mit Palladium, Iridium, Rhodium und Osmium zusammenschmelzen, und giebt mit allen geschmeidige Verbindungen, worin das Gold ziemlich seine Farbe behält. Gold mit $\frac{1}{24}$ Platina hat eine blafsgelbe Farbe, dem angelaufenen Silber ähnlich, und ist sehr geschmeidig. Mit einer gröfseren Menge Platina verliert das Gold gänzlich seine Farbe und Geschmeidigkeit, und wird sehr strengflüssig.

Die Weichheit des Goldes macht, dafs es in reinem Zustande nicht zu Münzen und zur Goldarbeit angewandt werden kann, sondern man versetzt es, um demselben eine gröfsere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer, oder mit einer Mischung von beiden. Diese Einmischungen werden auf folgende Art bestimmt: 1 Pfund Münzgewicht, welches nach dem, was ich beim Silber anführen werde, 16 Loth gewöhnliches Gewicht ausmacht, wird in 24 Karat eingetheilt, und jedes Karat enthält 12 Grän. Wenn gearbeitetes Gold $\frac{3}{24}$ Silber oder Kupfer enthält, sagt man, dafs es 21 Karat Gold hält, u. s. w. Das schwedische Ducatengold hält 23 Karat 5 Grän Gold und 7 Grän Silber, und ein Ducaten wiegt $72\frac{56}{121}$ Afs, oder etwas mehr als $\frac{1}{4}$ Loth Victualiengewicht. Ein Ducaten enthält $70\frac{764}{1089}$ Afs Gold. In Schweden darf das Gold nicht

von geringerem Gehalte als 18 Karat und 4 Grän, welches Kronengold genannt wird, verarbeitet werden. Das sogenannte Pistolettgold enthält 20 Karat und 4 Grän: beide mit einem Spielraum von 2 Grän; aber in verschiedenen anderen Ländern darf Gold von jedem Gehalt verarbeitet werden. Die Güte des verarbeiteten Goldes wird vom Controllwerk bestimmt, welches dem gut befundenen Golde einen Stempel aufdrückt, und das unterhaltige zerbricht, wovon ich beim Silber ausführlich sprechen werde.

Man hat mehrere Methoden, das verarbeitete Gold zu probieren und zu reinigen. Ich werde sie kurz berühren.

Das Gold wird zuerst auf einem Probierstein mittelst sogenannter Probiernadeln geprüft. Der Probierstein ist eine schwarze, geschliffene Trappart. Die Nadeln sind kleine aus Gold gemachte Streifen von verschiedener Legirung, für jeden halben Karat, wenigstens von 15 bis $23\frac{1}{2}$, und mit 5 verschiedenen Zumischungen, als: mit reinem Silber, mit reinem Kupfer, mit einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Silber und $\frac{1}{3}$ Kupfer, mit einer Mischung von gleichen Theilen Silber und Kupfer, und mit einer Mischung von $\frac{1}{3}$ Silber und $\frac{2}{3}$ Kupfer. Auf dem Probierstein macht man durch Streichen mit dem zu prüfenden Golde einen metallischen Strich, und neben demselben macht man dergleichen Striche mit der Probiernadel, deren Farbe derjenigen der Probe am meisten ähnelt. Die Probe hat dann die nämliche Mischung mit derjenigen Nadel, deren metallische Abfärbung mit der der Probe am besten übereinstimmt. Wenn nun dadurch die Feinheit des Goldes ungefähr bekannt ist, wird es in dünne Platten ausgehämmert und auf einer Kapelle mit $3\frac{1}{2}$mal so viel reinem Silber als das reine Gold ausmacht, und mit 3- bis 4mal so viel Blei als die Masse wiegt, zusammengeschmolzen, und dieses letztere wird hernach auf einer Kapelle in einem Probierofen abgetrieben *). Das Gold und das Silber bleiben dann zurück,

*) Von dieser Operation werde ich beim Silber ausführlicher sprechen.

und das Kupfer oxydirt sich zugleich mit dem Blei, und wird in die Kapelle eingesogen. Das Gold wird darauf durch eine Operation, die man Quartirung nennt, vom Silber abgeschieden, weil das Gold ungefähr $\frac{1}{4}$ des Gewichts der Mischung ausmachen muſs, wenn sie recht gelingen soll. Das Goldgemenge wird in dünnen Blechen ausgeschmiedet, welche zusammengerollt und nach dem Zusammenrollen geglüht werden. Sie werden darauf gewogen und in eine sehr verdünnte, von salpetriger Säure freie, reine Salpetersäure eingelegt, die man gelinde erwärmt. Sie löst dann das Silber auf, und das Gold bleibt unaufgelöst. Nachdem die Säure gesättigt ist, wird eine stärkere, aber auch salzsäurefreie Salpetersäure klar aufgegossen, womit sie zuletzt gekocht wird, um alles Silber abzuscheiden. Die Proportion dieses letzteren ist so abgepaſst, daſs das Gold die Form der Rollen behält, wodurch es dann besser gewaschen und gewogen werden kann, als wenn es zum Pulver zerfällt, da man alsdann sich eines Filtrums bedienen müſste, welches die Sicherheit der Probe vermindern würde. Das Gold wird so lange mit destillirtem Wasser gekocht, als dieses die Eigenschaft erhält, von einem salzsauren Salze getrübt zu werden; es wird darauf vorsichtig herausgenommen und geglüht. Nachdem man bei der Coupellirung aus dem erlittenen Verlust der Masse den Kupfergehalt gefunden, und nun das Gewicht des Goldes erhalten hat, wird der Silbergehalt durch das Fehlende bestimmt. Bei dieser Operation muſs man berücksichtigen, daſs Gold aufgelöst wird, wenn die Säure Salzsäure oder salpetrichte Säure enthält; im letzteren Fall wird zwar das Gold unbedeutend aufgelöst, aber doch hinreichend genug, um bei der Probe ein unrichtiges Resultat zu geben. Dieselbe Operation, Gold von Silber oder Kupfer abzuscheiden, kann auch im Groſsen gemacht werden, aber sie giebt kein völlig reines Gold, sondern sie geht höchstens zu 23 Karat und 10 Grän. Diese Operation wird Scheiden genannt, woher das Scheidewasser seinen Namen erhalten hat. Die Kosten der Scheidung werden jedoch nicht er-

setzt, wenn der Goldgehalt so geringe ist, daſs er nicht mehr als höchstens ein Grän ausmacht.

Man hat noch andere Methoden, um Gold im Groſsen zu reinigen.

a) Cementirung. Dieses geschieht auf die Art, daſs ausgeplattetes Gold in einem Tiegel mit einem pulverförmigen Gemenge von 4 Thn. Ziegelmehl, 1 Th. stark gebrannten Vitriol und 1 Th. Kochsalz umgeben, und damit 16 oder 18 Stunden geglüht wird. Die Dämpfe von Salzsäure und Schwefelsäure, die bei dieser Gelegenheit gebildet werden, greifen die mit dem Golde gemengten Metalle an, und das Ziegelmehl hindert die Schmelzung der Masse. War die erste Cementirung nicht hinreichend, das Gold zu reinigen, wird sie wiederholt, aber man nimmt dann, statt Kochsalz, Salpeter. Man bedient sich auch dieser Operation, um die Oberfläche unterhaltiger Goldarbeiten feiner zu machen; diese wird dann nachher poliert. Diese Cementirung thut in diesem Fall denselben Dienst, als das Weiſssieden des Silbers. Man kann dieses bei der Probe leicht daraus erkennen, daſs der Strich auf dem Probierstein 24karatiges Gold anzeigt; denn man hat dann immer Ursache, eine solche Cementirung zu argwöhnen. Schneidet man ein solches cementirtes Goldstück mit einer Scheere entzwei, so ist die durch den Schnitt entblöſste Fläche ebenfalls fein, weil das reine Gold von der Oberfläche der Scheere folgt. Man muſs also nur zur Hälfte schneiden, das übrige zerbrechen, und die Bruchfläche auf den Probierstein streichen *).

b) Schmelzung mit Schwefelantimon. Man schmilzt zuerst zwei Theile Schwefelantimon in einem Tie-

---

*) Ein gleiches Beispiel von der Dehnbarkeit des Goldes fiel auf der Münze in Paris vor. Man fand einige in Handel gekommene Louisd'ore ungewöhnlich schwer, und man hatte den Argwohn, daſs sie mit Platina verfälscht wären. Man schnitt sie entzwei, aber man konnte nichts anders als Gold sehen; aber als sie abgebrochen oder aufgelöst wurden, fand man, daſs sie aus Platina gemacht waren, mit einem Häutchen von Gold überzogen und geprägt.

gel, den man mit Borax vorher glasirt hat, welcher in Pulverform auf der nafsgemachten inneren Seite des Tiegels gestreut und darauf geschmolzen ist, und legt darin 1 Theil Gold ein, welches nicht unter 16karatig sein darf. Der Schwefel verbindet sich dann mit den im Golde befindlichen fremden Metallen, und das Antimon geht mit dem Golde eine Verbindung ein. Die überstehende Schlacke mufs nicht weggenommen werden, denn sie enthält noch Gold; man giefst daher das Gold mit dem Antimon aus, und legt die Schlacke mit einer neuen Menge Schwefelantimon wieder in den Tiegel ein, wobei mehr antimonhaltiges Gold erhalten wird, und die dabei rückständige Schlacke kann noch mit 2 Th. Schwefelantimon umgegossen werden. Die gesammelten Könige von Gold und Antimon, werden noch einmal mit 2 Theilen Schwefelantimon umgeschmolzen, und der dabei erhaltene König wird durch Schmelzung in offenen Gefäfsen zersetzt, wobei das Antimon verdampft, welches man durch gelindes Anblasen mit einem Handblasebalge unterstützt, bis dafs das Gold klar steht, oder es wird auch in einem geräumigen Tiegel mit 3mal so viel Salpeter geschmolzen, wovon das Antimon oxydirt wird und das Gold metallisch hinterläfst. War das zur Reinigung bestimmte Gold weniger als 16karatig, so mufs man in der ersten Schmelzung mit Schwefelantimon Schwefel zusetzen.

c) Schmelzung mit Bleioxyd und Schwefel, wonach man Kohlenpulver zusetzt, wobei man bleihaltiges Gold erhält, welches coupellirt wird.

d) Man cementirt in dünnen Blättern ausgewalztes Gold mit Mangansuperoxyd bei der Schmelzhitze des Goldes, wornach die Masse mit dem dreifachen Volumen pulverisirten Glases geschmolzen wird.

Goldsalze.

Pelletier hat gezeigt, dafs eine solche Klasse von Verbindungen nicht existirt, und dafs keine einzige Säure, aufser der Salzsäure und der Jodsäure, mit dem Goldoxyd zu salzartigen Körpern verbunden werden kann. Da Pelletier,

letier, in Uebereinstimmung mit der neuen Theorie von der Natur der Salzsäure, diese Salze als in Wasser auflösliche Verbindungen von Gold mit Chlorine und Jodine ansieht, sind sie also nach dieser Theorie auch keine Salze, und die ganze Klasse verschwindet. Ich werde jedoch in dem Sinne der älteren Theorie, der ich überall in dieser Arbeit gefolgt bin, sie hier als Salze erwähnen.

Pelletier fand, daſs wenn man Goldoxyd mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit starker Salpetersäure digerirt, eine im Verhältniſs der Quantität der Säure sehr unbedeutende Menge Goldoxyd aufgenommen wird, welches der Flüssigkeit eine gelbe Farbe giebt, aber die, als die Flüssigkeit mit Wasser wiederum verdünnt wurde, vollkommen niederfiel. Die Anwesenheit von Zinkoxyd, Manganoxydul und einigen anderen Metalloxyden, macht zwar, daſs die Salpetersäure etwas mehr davon aufzunehmen scheint, aber auch dieses ist unbedeutend, und wird immer von Wasser abgeschieden. Phosphorsäure und Boraxsäure haben auf das Gold keine Wirkung.

Salzsaures Goldoxydul. Man erhält dieses, wenn das salzsaure Oxydsalz, in einer Theetasse von Porzellan, zu trocknem Pulver abgedampft und, auf einer Sandkapelle, bei der Hitze des schmelzenden Zinns, unter oft wiederholtem Umrühren, erhalten wird, bis sich kein Salzsäure-Superoxydul mehr entwickelt. Es ist eine weiſse, etwas gelbliche Salzmasse, die sich nicht in Wasser auflöst, und welches nur dann davon eine gelbe Farbe erhält, wenn es noch unzersetztes Oxydsalz enthält. Bei dieser Gelegenheit zerfällt die Masse in kleine, glänzende, strohgelbe Krystalle. Das Salz erhält sich in trockener Form unverändert, aber mit Wasser übergossen, wird es in salzsaures Goldoxyd und in metallisches Gold allmählig zersetzt. Diese Zersetzung geschieht beinahe in einem Augenblick, wenn das Salz mit kochendem Wasser übergossen oder damit digerirt wird. Man erhält 2 Th. metallisches Gold gegen 1 Th. Gold, welcher aufgelöst wird.

Wenn das neutrale salzsaure Goldoxyd nicht bis zum völligen Erstarren abgedampft und mit Wasser gemengt

wird, so schlägt sich aus der flüssigen Masse salzsaures Goldoxydul nieder, und es scheint hieraus zu folgen, als gäbe es ein Salz zwischen dem des Oxyduls und des Oxyds, das aber vom Wasser zersetzt wird, und die Salze der beiden letztgenannten Oxyde giebt.

Die Jodsäure verbindet sich mit dem Goldoxydul, aber nicht mit dem Oxyd. Man erhält die Verbindung, wenn die Jodsäure mit dem Oxyd digerirt wird, wobei jodsaures Goldoxydul und Jodsuperoxyd gebildet werden. Man erhält sie ebenfalls, wenn fein vertheiltes Gold mit Jodsäure behandelt wird, wozu man Salpetersäure in kleinen Portionen zusetzt, welches man so oft erneuert, als aufs Gold eine Einwirkung statt findet. Man muſs einen Ueberschuſs von Jodsäure anwenden, weil sich sonst die neutrale Verbindung niederschlagen, und sich mit dem Golde mengen würde. Die Flüssigkeit wird kochend heiſs filtrirt. Beim Erkalten schlägt sich ein citronengelbes, krystallinisches Pulver nieder. Der gröſste Theil der Verbindung bleibt jedoch in der Auflösung zurück, und man erhält ihn, wenn man die Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt und die Masse erhitzt, bis die ganze Quantität des von der Salpetersäure niedergeschlagenen Jodsuperoxyds verjagt ist; das Oxydulsalz wird alsdann als ein grüngelbes Pulver zugleich niedergeschlagen. — Mischt man salzsaures Goldoxyd mit jodsaurem Kali, so schlägt sich ein Gemenge von Jodsuperoxyd und jodsaurem Goldoxydul nieder, welches man rein erhält, wenn das Superoxydul durch Kochen verflüchtigt wird. Jodsaures Goldoxydul ist in kaltem Wasser unauflöslich, und löst sich in kochendem Wasser nur sehr schwer auf. Die Säuren zersetzen es nicht, wenn sie nicht concentrirt sind und damit gekocht werden, da das Gold alsdann reducirt und Jodsuperoxyd entwickelt wird; es wirkt also dabei nur die höhere Temperatur. Einer Temperatur von $+150°$ ausgesetzt, wird es zerlegt, es bleibt Gold zurück, und das Jodsuperoxyd entweicht als Gas. Es wird von den Alkalien augenblicklich zersetzt, die das Gold reduciren und Jodsäure und oxydirte Jodsäure aufnehmen,

weil, durch das Alkali, die Jodsäure zum Sauerstoff gröſsere Verwandtschaft hat, als das Gold.

Salzsaures Goldoxyd erhält man, wenn Gold in Königswasser aufgelöst, und die überflüssige Säure abgedampft wird. Es wird in Wasser mit gelber Farbe aufgelöst, die von einem Ueberschuſs an Säure blässer wird, und welche in dem völlig neutralen dunkelroth ist. Es zeichnet sich dadurch aus, daſs es an der Oberfläche und an der dem Tage zugewandten Seite der Gefäſse, worin es aufbewahrt wird, metallisches Gold absetzt. Das Gold wird daraus von Phosphor und von den meisten Metallen, auch von Eisenoxydulsalzen, metallisch niedergeschlagen. Zinnoxydulsalze schlagen einen mehr oder weniger dunkelen Goldpurpur nieder; in der Glühhitze wird er zersetzt und hinterläſst metallisches Gold. Salzsaures Goldoxyd wird in zwei verschiedenen Neutralitätsverhältnissen erhalten. Saures salzsaures Goldoxyd krystallisirt sehr leicht aus einer sauren Auflösung in langen hellgelben Nadeln, die sich in trockener Luft unverändert erhalten, in feuchter aber zu einer gelben Flüssigkeit zerflieſsen. Neutrales salzsaures Goldoxyd wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz abdampfen läſst, bis daſs die Masse eine dunkele rubinrothe Farbe erhält, und Salzsäure-Superoxydul sich zu entwickeln anfängt. Es gesteht beim Erkalten zu einer dunkelrothen, krystallinischen Salzmasse, die in der Luft sehr schnell zur rothbraunen Auflösung zerflieſst. Völlig neutral und von der Einmischung des sauren Salzes frei, erhält man es nur, wenn man das Oxydulsalz mit Wasser zersetzt, weil das neutrale Salz beinahe eben so leicht zersetzt wird, als es den Ueberschuſs von Säure entläſst. Wenn eine Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd gemischt wird, so schlägt sich salzsaures Silber nieder, und das Goldoxyd, welches sich nicht mit der anderen Säure verbinden kann, wird zugleich gefällt. Es kann mit Salzsäure aus dem Niederschlage wieder ausgezogen werden. Wird neutrales salzsaures Goldoxyd mit kaustischem Kali so niedergeschlagen, daſs die Auflösung

nicht alkalisch wird, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, den man bald als Goldoxyd, bald als basisches salzsaures Goldoxyd angesehen hat; aber von welchem Pelletier zu zeigen suchte, dafs es Goldoxydhydrat sei, so wie ich es im Vorhergehenden angeführt habe. Es hält jedoch die Salzsäure sehr hartnäckig zurück, und sie kann wohl nicht durch Waschen gänzlich davon befreit werden. Es wird in geringer Quantität in Wasser aufgelöst, welches davon eine gelbliche Farbe annimmt, und worin man durch Eisenoxydulsalz eine kleine Menge Gold entdeckt. — Wird dieses Hydrat mit einer Auflösung von kaustischem Kali in Alkohol digerirt, so wird der Niederschlag nach einer Zeitlang zu metallischem Golde reducirt, welches in der Flüssigkeit als unendlich dünne, völlig metallischglänzende Schuppen schwimmt. Diese enthalten das Gold in seiner feinsten mechanischen Vertheilung, und können als Miniaturfarbe angewandt werden, wo man eine Belegung von Gold nöthig hat. Salzsaures Goldoxyd ist, mit gelber Farbe, in Aether auflöslich, und der Aether zieht einen Theil dieses Salzes aus einer Auflösung desselben in Wasser aus. Es wird auch von einigen flüchtigen Oelen aufgelöst. Mit einer Auflösung des neutralen Salzes in Aether vergoldet man polierte Stahlarbeiten, die darin getaucht oder damit bestrichen werden, man taucht sie darauf sogleich in Wasser, poliert sie, und fährt darüber mit einem feinen leinenen Lappen hin und her; aber diese Vergoldung ist bald abgenutzt. Sonst pflegt man auf eine mehr dauerhafte Art Eisen so zu vergolden, dafs man auf dasselbe ein Häutchen von Kupfer oder Silber aus der neutralen Verbindung dieser Metalle mit Schwefelsäure niederschlägt; man reinigt dieses Häutchen in Wasser, und vergoldet es mit Goldamalgama. — Pelletier hat gezeigt, dafs, wenn man eine neutrale Auflösung von salzsaurem Goldoxyd mit einer Pflanzensäure mischt, sich das Gold nach kurzer Zeit reducirt und metallisch niederschlägt. Diese Veränderung geschieht noch schneller, wenn die Säure mit Alkali gesättigt war. Kleesaures Kali zersetzt die Auf-

lösung mit Aufbrausen und Entwickelung von kohlensaurem Gas, aber dieses trifft nicht mit den anderen Säuren ein. Man hat jedoch die Veränderung, welche diese Säuren dabei leiden, nicht untersucht. Die Erscheinungen bleiben dieselben, wenn man die Säuren mit Goldoxyd digerirt. Concentrirte Essigsäure macht hiervon eine Ausnahme, weil sie eine kleine Portion Gold auflöst, welches sich jedoch bald metallisch niederschlägt. Verdünnte Essigsäure und essigsaures Kali, werden langsamer als Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure zersetzt. Die Galläpfelinfusion schlägt das Gold metallisch nieder.

Salzsaures Goldoxyd hat eine grofse Neigung, Doppelsalze zu bilden. Nach Javal's Versuchen bildet es mit salzsaurem Kali ein Doppelsalz, welches in langen 4seitigen Prismen krystallisirt, eine schöne gelbe Farbe hat, in der Luft gelinde fatescirt, und wenn es erhitzt wird, Wasser giebt, wobei es zur rothbraunen Masse schmilzt, die bei der Hitze, bei der Glas schmilzt, sich zum Theil unzersetzt erhält. — In diesem Salze enthält das Goldoxyd 2mal so viel Sauerstoff als das Kali, dessen Sauerstoff aufserdem demjenigen des Krystallwassers gleich ist. Es besteht, nach Javal, aus salzsaurem Kali 25,21, salzsaurem Goldoxyd 68,71, und Wasser 6,08. — Auch mit salzsaurem Natron giebt das salzsaure Goldoxyd nach Figuier ein Doppelsalz, welches in langen vierseitigen Prismen von einer orangengelben Farbe anschiefst, nicht in der Luft verändert wird, erhitzt schmilzt und Krystallwasser verliert. Bei der Rothglühhitze fängt es an sich zu zersetzen, fordert aber zur gänzlichen Reduction des Goldes eine strenge Hitze. Es besteht, nach Figuier, aus 70,2 Th. salzsaurem Goldoxyd, 13,47 Th. salzsaurem Natron und 16,51 Th. Wasser. Das Goldoxyd enthält 2 und das Wasser 16mal so viel Sauerstoff als das Natron.

Der ökonomische Nutzen des Goldes ist allgemein bekannt. Es wird aufserdem, seines hohen Preises und seiner schönen Farbe wegen, zu verschiedenen Gegenständen des Luxus angewandt. Man hat in den späteren Zei-

ten versucht, verschiedene Goldpräparate in der Medicin gegen die venerischen Krankheiten statt des Quecksilbers anzuwenden, für welches letztere man, wegen der schädlichen Wirkungen, die ein langer Gebrauch davon verursacht, schon lange ein Surrogat zu erhalten gewünscht hat. Dieser Versuch ist von einer allgemeinen Erfahrung weder bestätigt noch widerlegt. Es ist bemerkenswerth, dafs der Gebrauch des Goldes dabei weniger kostbar, als derjenige des Quecksilbers ausfällt, welches von der kleinen Dose, die man vom ersteren giebt, herrührt.

B. Metalle, die vorzugsweise Salzbasen bilden.

1. Platina.

Dieses Metall wird als Sand im Pintoflufs in Peru, im südlichen Amerika, gediegen angetroffen. Man findet es auch in den Bergwerken von Santa Fé bei Carthagena. Man hat es nachdem in den Goldgruben Brasiliens und auf San Domingo gefunden. In Europa hat man es in sehr geringer Menge in den Silbergruben in Guadalcanal in Spanien angetroffen *). Man findet das Platina beinahe nur in platten Körnern, von welchen die gröfseren nur ein Paar Gran wiegen; jedoch hat von Humboldt aus dem südlichen Amerika ein Platinastück mitgebracht, das etwas gröfser als ein Taubenei ist und 1088,6 Gran wiegt.

Man erhält das Platina zugleich mit dem Goldsande, und man scheidet das Gold durch Amalgamirung mit

---

*) Abbé Hauy hat mir eine kleine Portion dieses vermeintlich platinahaltigen Erzes zur Untersuchung mitgetheilt, aber ich habe nicht die geringste Spur von Platina darin auffinden können; welches jedoch von der verschiedenen Vertheilung des Metalls darin herrühren kann. Ich mufs jedoch anführen, dafs es von derselben Mineralstufe war, die zu der Untersuchung selbst angewandt worden war, durch die man bis zu 10½ pC. vom Gewicht des Erzes Platina darin gefunden hatte.