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.

Quecksilber davon aus. Man kannte es lange in Amerika, und versuchte es zur Metallarbeit anzuwenden, ehe es in Europa bekannt wurde. Man sahe es als eine Art von Silber an, und nannte es deswegen Platina, welches das Diminutiv von Plata, Silber, ist. Es wurde 1741 vom Engländer Wood nach Europa gebracht, und wurde nachdem von einem spanischen Mathematiker, Antonio de Ulloa, näher beschrieben. Es ward zuerst als ein eigenes Metall bestimmt von Scheffer, in den Abhandlungen der schwedischen Academie der Wissenschaften fürs Jahr 1752, und ein Paar Jahre darauf vom Engländer Lewis in den Philosophical Transactions.

Der Platinasand ist ein mechanisches Gemenge von mehreren Stoffen; er enthält nämlich: *a)* die eigentlichen Platinakörner, deren specifisches Gewicht bis 17,7 geht, und welche Platina, Iridium, Rhodium, Palladium und Osmium, nebst etwas Kupfer und Blei, enthalten; *b)* die noch schwerern Körner, die Iridium und Osmium enthalten, und deren ich beim Osmium erwähnt habe; *c)* Körner von gediegenem Golde; *d)* Eisenerz, theils Titaneisen und theils Chromeisen; und *e)* kleine Hyazinthen und andere eingemengte Steinkörner. Das Gold ist gewöhnlich durch einen Amalgamationsprozeſs abgeschieden, ehe das Platina zu uns kommt; das Eisenerz, oder das Titaneisen, wird mit dem Magnet ausgezogen, und das rückständige metallische Pulver wird dann in einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst. Man thut am besten, die eine der Säuren allein zuzugieſsen, z. B. erst die Salzsäure, und darauf die Salpetersäure in kleinen Portionen zuzusetzen, je nachdem sie zersetzt wird; denn das Erz wird nur langsam aufgelöst und hat Digestionswärme nöthig, wobei ein Theil des Salzsäure-Superoxyduls unnützerweise abdampft, wenn die ganze Menge beider Säuren auf einmal zugesetzt wird. Ich habe vorher angeführt, daſs eine Portion Osmiumoxyd bei dieser Gelegenheit verloren geht, wenn man nicht die Auflösung in einer Retorte mit Vorlage macht. Man dampft alle überschüssige Säure ab, oder man sättigt sie

mit kaustischem Natron, und setzt Cyan-Quecksilber (blausaures Quecksilber) hinzu. Die Auflösung wird entweder sogleich, oder erst nach einer Weile dadurch gefällt. Dieser Niederschlag enthält Palladium, wovon ich nachher mehr anführen werde. Er wird abfiltrirt und aufbewahrt. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet man das Platina auf die Art ab, daſs man ein wenig Salpetersäure zusetzt, bis sie einen gelinden Ueberschuſs von Säure hat, man tröpfelt dann eine Auflösung von Salmiak hinein, so lange irgend ein Niederschlag geschieht. Dieser Niederschlag ist ein Doppelsalz von Platinaoxyd, Ammoniak und Salzsäure. Er wird mehreremal nach einander abgespühlt, bis das Spühlwasser eine reine gelbe Farbe erhält, wobei man eine kleine Portion Iridium auszieht, welche, des Ueberschusses von Säure ungeachtet, bisweilen mit dem Platina gefällt wird. Es ist in dieser Hinsicht das Beste, die Auflösung verdünnt zu haben. Sie hält zwar dann mehr Platina zurück, denn das gefällte Doppelsalz ist zum geringen Theil in Wasser auflöslich, aber man erhält jedoch die gröſste Masse des Platina's frei von Iridium. Das im Spühlwasser Aufgelöste ist jedoch nicht verloren, sondern es kann durch Abdampfung wieder erhalten werden. Die saure Flüssigkeit, woraus das dreifache Salz niedergeschlagen ist, enthält viel Platina, Rhodium und Iridium, nebst Eisen, Kupfer und Blei; und sie setzt beim Abdampfen glänzende, kleine Krystalle ab, deren Farbe vom Orangengelben zum Zinnoberrothen variit, je nachdem sie mehr oder weniger Iridium enthalten. Man erhält daraus das Platina frei vom Iridium, wenn die Metalle mit Zink ausgefällt werden, und das Metall mit Salpetersäure zuerst von Blei und Kupfer gereinigt, und das Platina nachher in Königswasser aufgelöst wird, wobei ein Theil Iridium unaufgelöst zurückbleibt. Die rückständige Auflösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wobei sich das aufgelöste Iridium zu Boden setzt. Es wird darauf dreimal so viel an Gewicht, wie das aufgelöste Metall beträgt, Kochsalz zugesetzt, und die zur Trockne abgedampfte Masse wird mit Alkohol behandelt, welcher ein Doppel-

salz von Platinaoxyd und Natron auflöst, und ein ähnliches Doppelsalz von Rhodiumoxyd und Natron unaufgelöst zurückläſst, dessen Behandlung ich beim Rhodium anführen werde.

Das Doppelsalz von Salzsäure, Platinaoxyd und Ammoniak, ist in seinem reinen Zustande schön citronengelb, ohne im geringsten ins Ziegelfarbige zu spielen, welches die Anwesenheit einer geringen Portion von Iridium oder Palladium anzeigt. Man erhält das Metall daraus durch Brennen in einer Retorte, wobei das Salz zerlegt wird, aber bei welcher Operation die Dämpfe des salzsauren Ammoniaks eine Portion Platinasalz mitführen, welches im Hals der Retorte und in der Vorlage gesammelt werden kann. Das Metall bleibt in der Retortkugel als eine schwammige, weiche, zusammenhängende, graue Masse zurück, die in der Berührung mit dem Glase ein silberglänzendes, ziemlich dickes Metallhäutchen bildet. Aus dem Doppelsalze mit Natron erhält man auch reducirtes Platina, aber es fordert einen weit heftigeren Feuersgrad, und bleibt groſsen Theils bei einer schwächeren Glühhitze unverändert.

Descotils hat eine andere Methode zum Ausziehen des Platina's aus dem Erze angegeben. Man setzt 1 Theil Platinasand zu 4 Theilen geschmolzenen Zink, wobei beide sich verbinden, während daſs sich das Gemenge erhitzt. Die zusammengeschmolzene spröde Metallmasse wird zum feinen Pulver gerieben, wornach das Zink mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wird. Es läſst dann das Platina in einem porösen Zustande zurück, wobei es vom Königswasser leicht angegriffen, und aus welchem es auf vorher angeführte Art niedergeschlagen wird. Der Zweck bei dieser Methode ist, die theuren Säuren, Salpetersäure und Salzsäure, zu ersparen, die sonst in so groſser Menge gegen das Platinaerz angewandt werden müssen; aber man erreicht denselben Vortheil, ohne alle Umgänge, durch Beachten dessen, was ich vorher angeführt habe, und Descotils Operation hat auſserdem das Unvortheilhafte, daſs mehr Iridium in die Auflösung eingeht.

Das erhaltene Metall ist jedoch nicht in zusammenhängender Masse, und es ist noch nicht gelungen, es für sich anders zusammenzuschmelzen, als im Focus grofser Brenngläser, wo es ziemlich leicht fliefst, ohne jedoch, so wie Gold und Silber, abzudampfen, oder vor einem Strahl von Sauerstoffgas auf Kohle.

Man hat mehrere Methoden, um die schwammige Metallmasse in ein zusammenhängendes, geschmeidiges Stück zu bringen; sie sind jedoch alle mit Schwierigkeiten verknüpft und fordern zu ihrem Gelingen sehr viel Geschicklichkeit in der Arbeit.

Die älteste und am meisten angewandte ist das Platina mit Arsenik zu schmelzen. Man mischt 3 Theile, am besten reines Platina, 6 Theile arsenichte Säure und 2 Theile Pottasche zusammen, und legt ein wenig davon nach und nach in einen geräumigen Tiegel, den man bis zur völligen Weifsglühhitze vorher erhitzt hat. Die Masse schmilzt mit Aufbrausen, es entwickelt sich kohlensaures Gas, und die arsenichte Säure wird in Arseniksäure umgeändert, die sich mit dem Kali verbindet, und in Metall, welches mit dem Platina eine Verbindung eingeht; durch diese Legirung wird das Metall schmelzbar. Man erhält einen gut geflossenen König, den man nachher in einem Tiegel mit flachem Boden umschmilzt, wobei man ihn mit einer neuen Mischung von arsenichter Säure und Kali bedeckt. Man hat dabei die Absicht, das Platina mit einer gröfseren Menge Arseniks zu versetzen, und ihm die Form eines Kuchens, der so dünn als möglich sein mufs, zu geben. Man hat gefunden, dafs, je mehr Arsenik sich mit dem Platina verbindet, desto sicherer die Operation gelingt. Der erhaltene Kuchen wird jetzt in der Muffel eines Probierofens schräge eingesetzt, und so lange erhitzt, bis der Arsenik sich zu verflüchtigen anfängt; man behält nachher dieselbe Temperatur bei, mit der Vorsicht, dafs der Kuchen nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird, wodurch die Operation verdorben werden würde. Man setzt die Röstung 6 Stunden lang fort, nimmt dann den Kuchen heraus und taucht ihn sogleich in Oel. Er saugt

dann das Oel in die, vom weggebrannten Arsenik offen gelassenen Poren ein; man nimmt ihn wieder heraus und hält ihn 6 Stunden in einer Temperatur, wobei das Oel allmählig zersetzt wird, und wenn der Kuchen nicht mehr raucht, wird er im stärksten Feuer, das man geben kann, erhitzt. Das Arsenik verflüchtigt sich dann als Metall. Man reinigt darauf das Platina mit etwas Königswasser, und die in den Poren eingezogene Säure wird mit destillirtem Wasser ausgekocht. Es wird darauf zur höchst möglichen Glühung gebracht und zusammengeschmiedet, wobei die Poren durch erneuerte Glühungen und oft wiederholtes Hämmern verschwinden. Hat man auf einmal mehrere Kuchen, so können sie bei dieser Gelegenheit zusammengeschweifst werden.

Jeanetty, ein Goldarbeiter in Paris, hat das Platina auf diese Art schmiedbar und zusammenhängend gemacht, jedoch mit dem Unterschied, dafs er die fremden Metalle nicht entfernte, sondern rohes Platinaerz unmittelbar anwandte; es ist also einleuchtend, dafs seine Platinageräthschaften kein reines Platina enthalten.

Eine andere Methode ist von Mussin-Puschkin vorgeschlagen. Man verbindet Platina mit Quecksilber, prefst das überflüssige Quecksilber aus und glüht das Amalgama in einer Art von Kohlentiegel, worauf man das rückständige Skelett zusammenprefst, so wie das Quecksilber verfliegt.

Knight hat vorgeschlagen, in einem kegelförmigen Tiegel von feuerfestem Thon, gereinigtes Platina, so wie man es aus dem Doppelsalze mit Ammoniak erhält, der heftigsten Hitze, die man hervorzubringen vermag, auszusetzen und es darauf im Tiegel selbst mit einem kegelförmigen Pistill, der gerade im Inneren des Tiegels pafst, zusammenzuschmieden. Ich weifs nicht, ob dieser Vorschlag jemals im Grofsen ausgeführt worden ist. Ridolfi schmilzt den Platinasand mit der Hälfte seines Gewichts Blei zusammen, welches in Wasser gegossen, zum Pulver gerieben, mit gleichem Gewicht Schwefel gemischt und während 10 Minuten in einem bedeckten hessischen

Tiegel in der Weifsglühhitze geschmolzen wird. Man erhält dann unter einer schlackigen Decke eine spröde Metallmasse, die mit ein wenig Blei umgeschmolzen wird, wobei sich Schlacke wieder absetzt und man eine Legirung von Blei und Platina erhält. Diese Legirung wird zum Weifsglühen gebracht, und, während sie noch heifs ist, mit einem heifsen Hammer auf einem heifsen Ambofs geschmiedet, wobei das Blei ausfliefst und das hiedurch gereinigte Platina zusammengeschlagen wird. Diese Angabe bedürfte indefs doch einer Bestätigung.

Die zuverlässigste aller Methoden ist gewifs die von T. Cock angegebene: Nachdem man Platinasalmiak geglüht und das reducirte Metall erhalten hat, bringt man es in einer parallelepipedischen Form unter eine Münzpresse und giebt einen starken Schlag darauf, wornach man es wiederum glüht und die Zusammenpressung erneuert, bis das Metall hinlänglichen Zusammenhang erhalten hat; es wird zuletzt mit einem Hammer zusammengeschlagen. Bei allem diesen ist es doch nöthig, dafs das Metall rein sei und nichts Fremdartiges in seinen Zwischenräumen enthalte, weil der geringste Rückstand im Metall, wenn es nach der Verarbeitung geglüht wird, eine Menge Blasen verursacht, die, wenn man es zu Tiegeln anwendet, diese gänzlich unbrauchbar machen. Wollaston in England war der Erste, der die Kunst erfand, das Platina ohne Arsenik schmiedbar zu machen; aber er hat die Art es zu bewerkstelligen nicht bekannt gemacht, sondern diese Operation für seine Rechnung ausgeführt und das geschmeidige Platina darauf in den Handel geliefert. — Bréant folgt der von Cock angegebenen Verfahrungsart, das Platina schmiedbar zu machen.

Leithner hat auf die Art Gefäfse von Platina verfertigt, dafs er Platinasalmiak zum äufserst feinen Pulver rieb und mit Kochsalz, das eben so fein pulverisirt war, genau mischte; er glühte dann die Masse, ohne sie jedoch zu schmelzen. Das Salz wird darauf mit Wasser ausgelaugt und läfst das Platina als das feinste Pulver zurück,

dessen Zusammenbacken durch die Dazwischenkunft der Salzkörner gehindert war; dieses Pulver wird mit Terpenthinöl gemischt und auf Formen, die von Holzkohlen gemacht sind, gestrichen. Nachdem der Ueberzug wohl getrocknet ist, legt man einen anderen darauf, und fährt damit fort, bis dafs er eine hinreichende Dicke erhalten hat, da das Ganze in der heifsesten Stelle des Porzellanofens eingesetzt wird. Die Form verbrennt und der Ueberzug schweifst zusammen, und kann darauf durch vorsichtiges Hämmern gehörige Festigkeit erhalten. Man erhält auch geschmeidiges Platina, wenn das Metallpulver, feucht, in einen Tiegel eingeprefst und in einen Porzellanofen eingesetzt wird. Wenn es herauskommt, ist es zusammenhängend genug, um in der Rothhitze gehämmert werden zu können und seine völlige Consistenz zu erhalten. Ich habe, nach Leithners Vorschrift, Löcher an Platinatiegeln wieder dadurch zurecht gemacht, dafs sie mit dem Firnifs gefüllt und die trockene Masse vor der Flamme von Sauerstoffgas geschweifst und von Zeit zu Zeit gehämmert wurde.

Fox hat vorgeschlagen, das reine Platina mit Antimon zusammenzuschmelzen und darauf das Antimon auf gewöhnlichem Wege abzutreiben; das Platina bleibt alsdann als ein Klumpen zurück, der geschmiedet werden kann.

Das Platina, so wie wir es bisher aus den Händen der Arbeiter erhalten haben, ist ein sehr geschmeidiges Metall, von einer weifsgrauen Farbe, zwischen Silber und Zinn. Es kann zu einem Drathe von $\frac{1}{1940}$ Zoll ausgezogen und zu dünnen Blechen ausgeschlagen werden. Seine Härte ist zwischen der von Kupfer und Eisen, und ein Drath, von 0,89 Linien an Durchmesser, trägt eine Last von 255 Pfund, ehe er zerreifst. Es läfst sich in unseren Oefen nicht schmelzen, aber es kann so wie Eisen zusammengeschweifst werden, obgleich auch dieses strenge Hitze erfordert. Das specifische Gewicht ist, nach seiner ungleichen Reinheit, ungleich ausgefallen, und ist für absolut reines Platina gewifs noch unbestimmt. Man hat je-

doch das des bearbeiteten zwischen 21 und 23 gefunden. Es ist also der schwerste aller bekannten Körper.

Das Platina hat wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff. Es oxydirt sich weder an der Luft noch im Sauerstoffgas, bei welcher Temperatur es auch sein mag, und seine Oxyde werden gewöhnlich, noch ehe sie glühen, reducirt. Aber wenn ein Platinadrath vor der Flamme von Sauerstoffgas oder mit dem Newmanschen Gebläse geschmolzen wird, wirft er Funken, welche denjenigen von brennen dem Eisen ähneln. Es ist jedoch ungewiſs, ob dieses nicht eher ein mechanisches Herumwerfen des kochenden Metalls, als eine Verbrennung ist. Die einzige Art es mit Sauerstoff zu verbinden, ist, es in ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufzulösen. Es oxydirt sich ebenfalls, obgleich nur unvollständig, wenn es mit kaustischem Kali oder mit Salpeter geschmolzen wird, und bildet dann eine graugrüne Masse, die mit schwarzer oder schwarzgrüner Farbe in Wasser aufgelöst wird. In der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt. Es hat zwei mit Sicherheit bekannte Oxydationsstufen, Oxydul und Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn salzsaures Platinaoxydul bei gelinder Wärme mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt wird. Es wird dann als ein kohlenschwarzes Pulver abgeschieden. Ein Theil des Oxyduls löst sich in der überschüssigen Lauge mit schwarzer oder schwarzgrüner Farbe auf, und kann daraus durch Schwefelsäure ausgefällt werden, und ein zweiter Theil wird zerlegt, wenn man die Lauge stark erhitzt, wobei es Oxyd bildet, welches sich auflöst, und metallisches Platina. Es enthält Wasser, und giebt, wenn es in einer Retorte erhitzt wird, Wasser und Sauerstoffgas. Mit brennbaren Stoffen, bis nahe zum Glühen erhitzt, verpufft es schwach. Es wird nur langsam in Säuren aufgelöst. Die mehrsten zersetzen es in Oxyd, welches aufgelöst wird, und in Metall. 100 Th. Platina nehmen darin 8,225 Th. Sauerstoff auf, oder das Oxydul besteht aus 92,40 Th. Metall und 7,60 Th. Sauerstoff.

b) Das Oxyd ist bisher, in seinem isolirten Zustande, beinahe unbekannt gewesen, weil man es immer aus salzsauren Auflösungen hat niederschlagen wollen, wobei man ein basisches Doppelsalz von gelber Farbe erhält, welches man als ein reines Oxyd angesehen hat. Um das reine Oxyd zu erhalten, muſs man schwefelsaures Platinaoxyd mit salpetersaurer Baryterde zersetzen, filtriren, und mit kaustischem Kali oder Ammoniak niederschlagen, wobei nur die Hälfte des Oxyds niedergeschlagen werden darf, weil das sich nachher Abscheidende ein basisches Salz ist, welches im Trocknen eine weiſse Farbe annimmt. Das Oxyd wird als ein helles, gelbbraunes, voluminöses Pulver niedergeschlagen, welches im Trocknen unbedeutend dunkeler wird, wobei es eine Rostfarbe erhält und dem Eisenoxydhydrat sehr ähnelt. Dieser Niederschlag ist das Hydrat des Oxyds. In einer Retorte erhitzt, wird es dunkelbraun oder beinahe schwarz und giebt Wasser ab. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt und entwickelt Sauerstoffgas. Das Platinaoxyd ist eine äuſserst schwache Base, die mit anderen Säuren, als der Salzsäure, nur mit Schwierigkeit verbunden werden kann, und die sich dagegen mit den Salzbasen sehr leicht verbindet; es steht also auf der Grenze zwischen den Säuren und den Basen. Das Oxyd wird in bedeutender Quantität, sowohl von kaustischen als von kohlensauren Alkalien aufgelöst, und es verbindet sich mit Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, wenn die Auflösungen dieser Erden in Wasser, in groſsem Ueberschuſs, mit einem auflöslichen Oxydsalze versetzt werden, wobei die Verbindung als ein hellgelbes Pulver gefällt wird. Dieses Pulver läſst sich durch Glühen zersetzen, und läſst die Erde frei, oder kohlensauer und das Metall reducirt, zurück. Schlägt man das Oxyd mit Ammoniak nieder, so verbindet es sich mit einer Portion des Alkali, und wenn es erhitzt wird geräth es in eine Art von partieller Verpuffung, wobei es einen schwarzen, ruſsigen Rauch ausstöſst, ohne daſs sich die Masse deswegen entzündet. Edmund Davy hat angegeben, daſs, wenn schwefelsaures Platinaoxyd mit kaustischem Ammoniak nie-

dergeschlagen und der Niederschlag mit kalihaltigem Wasser gekocht wird, um die Schwefelsäure auszuziehen, man ein Knallplatina erhält, welches an Heftigkeit der Verpuffung dem Knallgolde nicht nachsteht. Es bildet, gewaschen und getrocknet, ein dunkelbraunes Pulver, welches leichter als Knallgold ist, und welches bei + 214° explodirt; die Explosion geschieht doch weder durch Stofsen noch durch Reiben. Es leitet nicht die Elektricität, und explodirt also nicht vom elektrischen Funken. Es wird von der Schwefelsäure mit dunkeler Farbe aufgelöst. Vom Ammoniakgase wird es nicht verändert. Salzsaures Gas sowohl, wie dessen Superoxydul, verwandelt dieses Oxyd in Platinasalmiak, wenn es darin erhitzt wird. In der Luft wird es nicht verändert. *100 Theile Platina* nehmen *16,45 Theile* Sauerstoff auf, oder das Oxyd besteht aus 14,13 Theilen Sauerstoff und 85,87 Theilen Platina; das Metall ist also mit der doppelten Menge des sich im Oxydul befindlichen Sauerstoffs verbunden.

Edmund Davy giebt an, dafs, wenn Knallplatina mit Salpetersäure behandelt und das Gemenge mit Behutsamkeit erwärmt wird, die Säure das Ammoniak auszieht und ein dunkelgraues Oxyd zurückläfst, welches 82,5 pC. vom Gewicht des Knallplatina ausmacht, und beim Glühen 73,75 Theile Platina giebt. 100 Theile Platina wären dann darin mit 12 Th. Sauerstoff verbunden, welches ungefähr $1\frac{1}{2}$mal so viel ist, als das Platina im Oxydul aufnimmt; dieses Oxyd würde also gerade zwischen den vorherbeschriebenen Oxyden liegen. Bei einigen Versuchen, die ich angestellt habe, um auszumitteln, ob ein solches Platinaoxyd existirt oder nicht, behandelte ich Platinapulver mit kaustischem Kali in der Rothglühhitze in einem offenen Gefäfse. Das Metall wurde davon völlig oxydirt. Die Masse wurde in Wasser aufgelöst, wovon ein Theil des Oxyds aufgenommen wurde. Es ward mit Salpetersäure niedergeschlagen. Dieses Oxyd gab 72,6 pC. Metall, 18,4 pC. saures Wasser und 9 pC. Sauerstoff; und es sind darin 100 Th. Metall mit 12,38 Th. Sauerstoff verbunden. Das im Alkali unauflösliche Oxyd war dasselbe

Oxyd

Oxyd mit einer Portion Kali verbunden, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden konnte; es enthält jedoch nach dieser Operation immer sowohl Salpetersäure, als Wasser. Es scheint also, als würde durch die Mitwirkung der Alkalien wirklich ein intermediäres Oxyd bei dem Platina gebildet, eben so wie wir es bei Iridium und Rhodium finden werden; ich habe jedoch nicht Gelegenheit gehabt, die hier angegebenen Versuche zu wiederholen; ich kann also das hier Angeführte nur als eine Veranlassung, dieses noch weiter zu untersuchen, ansehen. Ich habe Davy's Knallplatina in concentrirter Salzsäure aufgelöst, und gefunden, dafs es zur Ausfällung des Platina's eben so viel Quecksilber erfordert, als wenn es aus gewöhnlichem salzsauren Platinaoxyd gefällt wird, woraus erhellt, dafs das intermediäre Oxyd sich nicht darin befindet.

Mit Schwefel verbindet sich das Platina sowohl auf dem nassen als auf dem trockenen Wege. Um diese Verbindung auf dem nassen Wege zu erhalten, mufs man eine Auflösung von salzsaurem Platinaoxyd mit Hydrothionalkali niederschlagen. Es wird dann als ein schwarzes Pulver abgeschieden, welches man mit kochendem Wasser waschen, gut auspressen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknen mufs. Wenn man das noch nasse Schwefelplatina auf ein Papier zum Trocknen legt, so wird der Schwefel allmählig zu Schwefelsäure oxydirt, die das Papier schwärzt und verbrennt; und wird die Säure weggewaschen, so fährt das Pulver fort, sich auf diese Weise zu zersetzen. Die Zersetzung nimmt ihren Anfang, wenn das Pulver anfängt ein trocknes Ansehen zu erhalten. Dieses ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten, und man sollte glauben, dafs der Niederschlag eigentlich hydrothionsaures Oxyd wäre, aber es giebt, nach dem Trocknen in einer Retorte, kein Wasser, wenn es erhitzt wird, und wenn man das in der Luft Getrocknete destillirt, giebt es so wenig Wasser, dafs es nur der zerfliefsenden Säure angehört haben kann. Schwefelplatina wird in Hydrothionalkali mit dunkeler Farbe aufgelöst; und leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eben ge-

fälltes Schwefelplatina, so verbindet es sich damit und wird hellbraun. In der Luft verfliegt das Schwefelwasserstoffgas wieder und die Masse wird schwarz. Wird es in einem Destillationsapparate erhitzt, so giebt es bei angehender Glühhitze die Hälfte seines Schwefels ab, und wird Schwefelplatina im Minimum. Leitet man durch das salzsaure Oxydsalz Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen Niederschlag, der aus salzsaurem Oxydul und Schwefelplatina zusammengesetzt ist, und welcher stellenweise verpufft, wenn man ihn zu rösten versucht. Auf dem trockenen Wege erhält man Schwefelplatina am leichtesten, wenn Platinasalmiak mit Schwefel gemischt und zum Verjagen des Salmiaks und des überschüssigen Schwefels in Destillationsgefäßen erhitzt wird, wobei sich das Metall mit Schwefel im Maximum verbindet. Bei einer vermehrten Hitze entweicht ein Theil davon, und es bleibt Schwefelplatina im Minimum zurück. Beide sind grau, pulverförmig, und geben einen metallischen Strich. Durch Glühen werden sie leicht zerstört und geben reines Platina. Diese beiden Schwefelungsstufen entsprechen den beiden Oxyden, und 100 Theile des Metalls nehmen in ersterem 32,8, und im Letzteren 16,4 Theile Schwefel auf.

Mit Phosphor verbindet sich das Platina leicht unter denselben Umständen, wie mit dem Schwefel. Es wird dabei spröde und leicht schmelzbar. Man verdirbt oft Platinatiegel, wenn phosphorsaure Salze bei einer höheren Temperatur darin behandelt werden und eine Kohle zufällig hineinfällt. Phosphorplatina ist silberweiß, hart, krystallinisch im Bruch und schmilzt leichter als Silber. Ed. Davy giebt an, daß man Platina mit Phosphor im Maximum verbunden erhält, wenn Platinasalmiak, mit Phosphor gemengt, erhitzt wird, und daß man dieselbe Verbindung im Minimum bekommt, wenn das Platina, in Pulver und mit Phosphor gemischt, im luftleeren Raume erhitzt wird. Im ersten Fall würde es 30, und im letzteren 17,5 pC. Phosphor enthalten. Aber diese ungleichen Proportionen hängen von der Temperatur ab, und können nicht als bestimmte Verbindungen angesehen werden.

Er glaubt gefunden zu haben, daſs die Krystallform des geschmolzenen Phosphorplatina's cubisch sei. Pelletier schlug vor, sich bei der Bearbeitung des Platina des Phosphors so zu bedienen, wie ich es vom Arsenik erwähnt habe.

Man glaubte eine Zeit, nach Collet Descotils Angabe, daſs sich das Platina mit Kohlenstoff verbinden könne und es dadurch leichter schmelzbar werde. Er fand, daſs es bis 3 pC. Kohlenstoff enthalten könne. Aber Boussignaut hat gezeigt, daſs es nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Silicium verbundenes Platina sei. Collet Descotils Angabe veranlaſste mich den Vesuch zu machen, geschmeidiges Platina dadurch zu bereiten, daſs ich es, mit Kohlenpulver gemengt, schmelzte, und die Kohle nachher in offener Luft zu verbrennen versuchte, nach demselben Princip, wie man geschmeidiges Eisen bereitet; dieſs gelang jedoch nicht. Das Platina wurde zwar zum Schmelzen gebracht, aber es ward nie geschmeidig. Boussignaut's Angabe veranlaſste mich darauf, das Kohlenstoffplatina zu untersuchen, und ich fand dann, daſs es in höchstem Grade mit Silicium verbunden war, so daſs es sich bei der Auflösung in Königswasser bald mit einer so dicken Rinde von Kieselerde bedeckte, daſs die Auflösung davon gehemmt wurde. Es hatte dieses Silicium aus der Asche der zugesetzten Kohlen aufgenommen. Obgleich es glaublich ist, daſs Platina mit einer Portion Kohlenstoff verbunden werden kann, so ist doch dasjenige, was man allgemein dafür angesehen hat, die Verbindung des Platina mit Silicium. Boussignaut fand, daſs man das Platina mit kieselfreien Kohlen nicht zum Schmelzen bringen kann.

Platina verbindet sich leicht mit den mehrsten Metallen. In richtigen Proportionen gemengt, verbindet es sich mit mehreren unter diesen, mit einer oft sehr intensiven Feuer-Erscheinung. Fox fand, daſs, wenn man Platina mit Zinn, Antimon, Zink oder Blei zusammenschmilzt, sich das Gemenge zum völligen Weiſsglühen erhitzt. Werden Bleche von Blei und Platina zusammenge-

rollt, und in dem einen Ende zum Glühen gebracht, erhitzt sich die Masse in dem Augenblicke der Verbindung, so daſs sie herumgeworfen wird. Das Platina hat groſse Verwandtschaft zum Kalium, welches bei einer höheren Temperatur davon aufgenommen wird. Wenn man die Legirung mit Wasser behandelt, werden kleine schwarze Schuppen abgeschieden, die, nach Davy, eine Verbindung von Platina mit Wasserstoff sind. Es verbindet sich leicht mit Arsenik. Man braucht nur arsenichte Säure auf weiſsglühendes Platina zu werfen, so verbinden sich beide und flieſsen zu einer metallischen Legirung zusammen. Mit Antimon giebt Platina eine harte, spröde und feinkörnige Metallmasse, woraus der gröſste Theil des Antimons in Feuer weggebrannt werden kann. Mit Zink schmilzt es zu einem sehr leichtflüssigen, blaugrauen Gemenge zusammen, welches so spröde ist, daſs es leicht pulverisirt werden kann. Das Zink wird bei einer höheren Temperatur verbrannt, aber der ganze Zinkgehalt kann, wegen der Schwerschmelzbarkeit der rückständigen, weniger zinkhaltigen Masse, auf diese Art nicht abgeschieden werden. Zinn giebt mit Platina ein hartes, sprödes und grobkörniges Gemenge. Ein geringer Zusatz von Platina ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Zinns zu vermindern. Mit Kobalt kann es auch zusammengeschmolzen werden. Platina verbindet sich sehr leicht mit dem Blei; man braucht nur geschmolzenes Blei in einen Platinatiegel zu gieſsen, so löst es während der Abkühlung eine gute Portion des Tiegels auf. Mit Wismuth kann es auch zusammengeschmolzen werden, und aus diesen beiden Metallen kann man durch Saigerung einen Theil des Platina abscheiden. Mit Kupfer verbindet sich das Platina leicht. Eine Mischung von gleichen Theilen ist hellroth und ungeschmeidig; $\frac{1}{20}$ Platina giebt dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und einen feinkörnigen Bruch. Das Gemenge ist geschmeidig und hält sich besser in der Luft, als reines Kupfer. Das geschmiedete Platina wird nicht von Quecksilber angegriffen, aber das nach der Zersetzung des Doppelsalzes mit Ammoniak zurückbleibende, verbindet sich

bei einer etwas erhöheten Temperatur leicht damit, wobei die Masse sich erhitzt. Das Amalgama ist butterähnlich, zähe und wird allmählig härter. Mit Silber schmilzt das Platina zu einer schwerflüssigen Mischung, die die Geschmeidigkeit des Silbers bedeutend verloren hat, und die durch Saigerung zum Theil zersetzt werden kann. Ein geringer Zusatz von Platina giebt dem Silber mehr Festigkeit, aber schon 7 pC. macht es weniger streckbar und benimmt dem Silber einen Theil seiner weifsen Farbe. Wenn die Einmischung von Platina mehr als 5 pC. ausmacht, so treibt das Silber bei der Kapellirung wenig oder schwach und blickt gar nicht. Wenn die Legirung von Platina und Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird, ist Platina immer der Auflösung in dem Grade beigemengt, dafs wenn man platinahaltiges Gold scheiden will, Silber zugesetzt wird, und bei der Ausziehung dieses Metalls mit Salpetersäure sich auch das Platina auflöst.

Platinasalze.

Das Platina giebt zwei Reihen von Salzen, die beide nur wenig bekannt sind; besonders aber ist unsere Kenntnifs der Oxydulsalze nur unbedeutend. Die Salze dieses Metalls zeichnen sich durch ihre Eigenschaft aus, von Blutlauge nicht niedergeschlagen zu werden, und dadurch, dafs sie sich von den meisten Metallen, sogar vom Silber, metallisch niederschlagen lassen.

Die Oxydulsalze scheinen alle eine dunkele Farbe, zwischen schwarzbraun und grün, zu haben, und sie geben einen schwarzen oder schwarzbraunen Niederschlag von Oxydul, wenn sie mit kaustischen Alkalien behandelt werden. Schwefelsaures Platinaoxydul erhält man, wenn eine Auflösung des Oxyduls in kaustischem Kali mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit abgegossen und das niedergeschlagene Oxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine so dunkelbraune Farbe, dafs sie durch eine sehr unbedeutende Menge des Salzes undurchsichtig ist. Mit Wasser verdünnt, nimmt sie eine rothe Farbe an, und scheint mit der Zeit in Oxyd-

salz verwandelt zu werden. Salpetersaures Platinaoxydul erhält man, wenn man das Oxydul in einer verdünnten, farbenlosen Salpetersäure auflöst. Die Auflösung ist der vorhergehenden an Farbe ähnlich, und trocknet zur honigdicken, grünlich dunkelbraunen Masse ein, worin sich das Oxyd auf Kosten der Säure allmählig bildet, wenn diese etwas überschüssig zugesetzt war. Salzsaures Platinaoxydul erhält man, wenn das salzsaure Oxydsalz zur Trockne abgedampft, pulverisirt und in einer Schale von Porzellan auf einer Sandkapelle der Hitze des geschmolzenen Zinns ausgesetzt wird, wobei man es von Zeit zu Zeit umrührt. Es entweicht dabei Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, und es bleibt zuletzt ein grünlichgraues Pulver zurück, welches unter fortgesetzter Hitze nicht weiter verändert wird. Dieses Pulver ist das salzsaure Oxydulsalz; es ist in Wasser unauflöslich und läfst sich nicht mit Wasser benetzen. Von kochender Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es nicht zerlegt, aber es wird zum Theil in kochender concentrirter Salzsäure aufgelöst, wobei die Auflösung eine eigene rothe Farbe annimmt, die derjenigen des Oxydsalzes nicht ähnlich ist. Diese Auflösung enthält jedoch blofs das Oxydulsalz. Sie wird von kaustischem Alkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. In der Glühhitze wird es zersetzt; es entweicht Salzsäure-Superoxydul ohne Spur von Wasser, und es giebt 0,733 Theile Metall. Essigsaures Platinaoxydul erhält man, wenn das nasse Oxydul in Essigsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist grünlich und trocknet zur dunkelbräunlichen, grünen Masse ein, die, mit einem Rückstand von etwas Oxydul, in Wasser wieder aufgelöst wird.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine rothe oder rothbraune Farbe aus, die in der Auflösung orangegelb ist. Sie werden von salzsaurem Kali und von salzsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Sie geben mit den meisten Alkalien und Erden Doppelsalze, die von mehr Alkali oder Erde nicht zersetzt werden. Von Eisenoxydulsalzen werden sie nicht niedergeschlagen, wenn nicht eine

Auflösung von Quecksilber zugesetzt wird, und dann ist der Niederschlag eine Verbindung von Platina und Quecksilber. Von salzsaurem Zinnoxydul werden sie mit rothbrauner Farbe, und von Hydrothionalkali mit schwarzer oder brauner Farbe gefällt. Eisenfreies blausaures Alkali schlägt sie nicht nieder. Phosphor und die meisten Metalle scheiden das Platina in metallischer Form ab.

Schwefelsaures Platinaoxyd erhält man, wenn auf nassem Wege bereitetes Schwefelplatina in rauchender Salpetersäure aufgelöst und die überschüssige Säure bei gelinder Wärme abgedampft wird. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Platina in Königswasser zur Trockne abgedampft, in ein wenig Wasser aufgelöst und mit einer zum Verjagen der Salzsäure hinreichenden Menge Schwefelsäure gemischt wird, wornach man es aufs Neue zur Trockne abdampft. Das trockene Salz ist beinahe schwarz, und die Auflösung ist dunkelbraun. Edmund Davy giebt an, daſs dieses Salz vom Salmiak nicht zersetzt wird, wenn sie nicht zusammen bis zur Trockne abgedampft werden, und daſs, wenn die Auflösung dieses Salzes mit Alkohol gemischt und damit eine Weile gekocht wird, ein schwarzer Stoff sich niederschlägt, und die Auflösung farbenlos oder nur ein wenig gelblich wird. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gewaschen, bis er nicht mehr als Säure reagirt, und wird darauf im Wasserbade getrocknet. Es ist ein feines, schwarzes und fürs Gefühl weiches Pulver, welches die Finger schwärzt und keinen Geschmack, aber einen schwachen, ätherartigen Geruch hat. In der Luft wird es nicht verändert. Beim Erhitzen wird es mit Zischen zerstört, bringt ein rothes Feuer hervor und giebt metallisches Platina. Es wird von Salzsäure, aber von keiner andern Säure aufgelöst. Von Ammoniak wird es mit der Zeit in Knallplatina verwandelt. Durch kaustisches Alkali wird es nicht verändert. Seine am meisten ausgezeichnete Eigenschaft ist, daſs es, wenn die geringste Menge davon einen mit Alkohol benetzten Körper trifft, ein wenig aufbraust, zu glühen an-

fängt, und damit so lange fortfährt, als noch etwas vom Alkohol übrig ist; aus derselben Ursache, weswegen der Platinadrath in H. Davy's Nachtlampe glüht. (Siehe den dritten Theil Art. Lampe.) Wenn dieses Pulver noch vor dem Trocknen mit Spiritus übergossen wird, so zersetzt es sich langsam mit Entwickelung von Essigdämpfen. Nach Döbereiner wird dabei der Sauerstoff der Luft eingesogen, der Alkohol verwandelt sich dann in Essigsäure und in Wasser, und die Platinaverbindung, die Döbereiner für ein Platinasuboxyd ansieht, hält sich unverändert. E. Davy hat sich dieser Eigenschaft zur Einrichtung eines tragbaren Feuerzeugs bedient, wobei ein in Alkohol angefeuchteter Schwamm benutzt wird. Als ich dieses Präparat nachzumachen versuchte, schlug der Alkohol nur schwefelsaures Platinaoxyd nieder. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. E. Davy giebt an, dafs es aus 96,25 Th. Platinametall und 3,75 Th. salpetrichter Säure bestehen solle. Salpetersaures Platinaoxyd kann auf verschiedene Weise erhalten werden: *a)* wenn das Oxyd in Salpetersäure aufgelöst wird; *b)* durch Fällung des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurem Baryt; und *c)* wenn salzsaures Platinaoxyd, so lange sich etwas vom Doppelsalze absetzt, mit Salpeter gemengt wird, wornach ein Drittel des Platinaoxyds, mit der Salpetersäure verbunden, in der Auflösung zurückbleibt, die eine honigdicke Masse giebt. Beim Abdampfen bis zur Trockne und beim Wiederauflösen in Wasser, bleibt ein basisches Salz unaufgelöst zurück. Die Auflösung ist dunkelbraun. Salzsaures Platinaoxyd wird erhalten, wenn man die Auflösung in Königswasser abdampft. Es bildet eine rothe Salzmasse, die nach dem Verjagen des Krystallwassers schwarzbraun ist. Seine Auflösung in Wasser hat eine dunkele, gelbbraune Farbe. In Alkohol wird es leicht aufgelöst, und man bedient sich desselben in diesem Zustande, um Kali bei Analysen zu entdecken. Man löst alsdann das salzsaure Salz, dessen Base man entdecken wollte, in Alkohol auf. Enthielt es Kali, so wird ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz niedergeschlagen, sonst erhält

sich die Flüssigkeit klar. Kohlensaures Platinaoxyd scheint nicht zu existiren. Das Verhalten der übrigen Säuren zum Platinaoxyd ist noch nicht untersucht. Es scheint als liefse sich das salzsaure Platinaoxyd ungefähr auf dieselbe Art, wie das entsprechende Goldsalz zersetzen, wenigstens wenn es mit einigen Pflanzensäuren gemischt wird. Nach Coopers Versuchen erhält man, wenn weinsteinsaures Natron mit salzsaurem Platinaoxyd gemischt und das Gemenge beinahe zum Kochen erhitzt wird, einen schwarzen Niederschlag, der nach Cooper nur aus metallischem Platina und Wasser besteht, und der die ausgezeichnete Eigenschaft hat, bei angehender Glühung auf einige Augenblicke Weifsglühend zu werden, als wenn es verbrennte, wobei es zu $\frac{1}{6}$ seines ersten Volumens vermindert wird. Wenn dieses Pulver wirklich nur Platina ist, so kann es zu einer näheren Kenntnifs dieser sonderbaren Verbrennungs-Erscheinung dienen, die bei so vielen Körpern statt findet.

Doppelsalze.

Die Oxyde des Platina haben eine ausgezeichnete Neigung, mit den meisten Basen Doppelsalze zu geben; wir kennen hauptsächlichst die salzsauren Doppelsalze. Ich werde diejenigen, die man untersucht hat, anführen: Schwefelsäure, Kali und Platinaoxyd bilden ein in Wasser unauflösliches, basisches Doppelsalz, welches man erhält, wenn schwefelsaures Platinaoxyd mit kaustischem Kali gemischt und das Gemenge bis zum Kochen erhitzt wird. Man erhält einen dunkelbraunen Niederschlag, der im Trocknen schwarz wird. Die Säuren verändern ihn nicht; aber er wird von kochender Salzsäure leicht aufgelöst. Er wird weder von Ammoniak, noch von kaustischem Kali verändert, wenn letzteres nicht in sehr concentrirtem Zustande darauf angewandt wird. In der Glühhitze wird er zersetzt. Er enthält nach E. Davy 10,84 pC. schwefelsaures Kali, 10,84 pC. Wasser; das übrige ist Platinaoxyd. Ein ähnliches Salz erhält man auch mit Natron. Es enthält 71,11 Th. schwefelsaures

Natron, 8,73 Th. Wasser und 84,16 Th. Platinaoxyd. Auch Ammoniak giebt unter derselben Bedingung ein ähnliches Salz, welches in Schwefelsäure und Salzsäure auflöslich ist. Es verpufft im Erhitzen schwach und wird durch Kochen mit Kalilauge zu Knallplatina verwandelt. Salzsäure, Kali und Platinaoxyd, werden niedergeschlagen, wenn salzsaures Kali dem salzsauren Oxyd beigemengt wird; es hat eine citronengelbe Farbe und man erhält es zuweilen als Pulver, zuweilen in kleinen, glänzenden Krystallen. In Säuren ist es unauflöslich, aber es wird von kaustischem Kali mit gelber Farbe aufgelöst. In kaltem Wasser ist es etwas auflöslich, mehr in kochendem, aber es läſst sich nicht in Alkohol auflösen; ein Umstand, der bei der Anwendung derselben in analytischen Untersuchungen nicht auſser Acht gelassen werden muſs. Dieses Salz enthält kein Wasser. Es besteht aus 19,45 Th. Kali, 46,77 Th. Platinaoxyd (=40,17 Platina) und 33,78 Th. Salzsäure. Das Platinaoxyd nimmt darin doppelt so viel Säure als das Kali auf. Salzsäure, Natron und Platinaoxyd, geben ein in Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches von mehr zugesetztem Natron nicht niedergeschlagen wird. Dieses Salz enthält 19¼ pC. Krystallisationswasser, welches in der Wärme verjagt werden kann, ohne daſs das Salz zersetzt wird. Das Platinaoxyd nimmt hier, so wie im Vorhergehenden, doppelt so viel Säure als das Natron auf. Es enthält 11,72 pC. Natron und 36,4 pC. Platina. Werden diese Salze einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so entweicht Salzsäure-Superoxydul oder Chlor; und wenn die Masse mit Wasser übergossen wird, löst sich salzsaures Kali oder Natron auf, und das Platina bleibt zurück. Es ist jedoch dazu eine sehr heftige Weiſsglühhitze nöthig, wenn die Zersetzung vollkommen werden soll. Salzsäure, Ammoniak und Platinaoxyd, ist ein in Wasser sehr schwer auflösliches Salz. Es hat eine reine citronengelbe Farbe und wird als ein schweres Pulver niedergeschlagen, wenn eine Auflösung von Platina mit Salmiakauflösung gemischt wird. Hat es ein ziegelfarbiges Ansehen, so enthält es Iridium

und vielleicht Palladium. Diese können durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden. Die rothe Auflösung wird, noch heifs, filtrirt und setzt während der Abkühlung ein zinnoberrothes, krystallinisches Pulver ab; diefs ist ein mit sehr wenig Platina verbundenes Iridiumsalz. Giefst man die kalt gewordene saure Flüssigkeit wieder aufs Unaufgelöste und kocht sie aufs Neue, so kann man auf diese Weise das meiste vom Iridiumsalze ausziehen. Wenn das reine Doppelsalz einer gelinden Hitze ausgesetzt wird, die nicht zur Glühhitze geht, so giebt es Salzsäure, Wasser und salzsaures Ammoniak, und wird in ein graugrünes Pulver verwandelt, welches ein Doppelsalz von Salzsäure, Ammoniak und Platinaoxydul ist. Man erhält es auch, während Ammoniak sublimirt, wenn gröfsere Portionen des doppelten Oxydsalzes in einer Retorte zersetzt werden. Es ist in Wasser und in Säuren unauflöslich und wird nicht von kaustischem Kali zersetzt, aber geglüht wird es in Metall, Salzsäure, Wasser und Salmiak zerlegt. Vauquelin erhielt ein anderes auflösliches Doppelsalz, wenn er salzsaures Platinaoxydul mit Salzsäure und salzsaurem Ammoniak behandelte und die rothe Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überliefs, wobei es in vierseitigen Prismen von purpurrother Farbe krystallisirte. Dieses Salz ist in Wasser auflöslich und wird von kohlensaurem Natron in der Kälte nicht niedergeschlagen; aber es entwikkelt sich beim Kochen Ammoniak, und Platinaoxydul wird niedergeschlagen. Wenn das Salz einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, nimmt es eine dunkele Farbe an und überzieht sich mit einem glänzenden Metallhäutchen. Schwefelsäure, Platinaoxyd und Baryterde, geben ein mit den vorhergehenden schwefelsauren Doppelsalzen analoges, basisches Doppelsalz. Man erhält es, wenn salzsaure Baryterde zu einer Auflösung von schwefelsaurem Platinaoxyd gesetzt wird, wobei man einen in Wasser unauflöslichen Niederschlag erhält. Es wird in kochendheifser concentrirter Salzsäure aufgelöst. Von Alkali wird es nicht zersetzt, und soll, nach E. Davy, beim

Glühen kein Gas, sondern nur Wasser geben. Salzsäure, Baryt und Platinaoxyd, bilden ein Doppelsalz, wenn eine Auflösung des salzsauren Oxydsalzes so lange mit Barytwasser gemischt wird, bis sich ein Niederschlag zeigt. Der Niederschlag ist eine Verbindung der Erde mit Platinaoxyd, und die Auflösung enthält Baryterde in großem Ueberschuſs. Dampft man diese ab, so wird die Erde durch die Kohlensäure der Luft allmählig niedergeschlagen, und es schieſst endlich ein hellgelbes Salz in kleinen Krystallen an, welches ein Doppelsalz von der Baryterde und dem Platinaoxyd ist. Mit Strontianerde und Kalkerde verhält sich das Platinasalz auf gleiche Weise. Das letztere Salz krystallisirt nicht. Wird eine Auflösung von salzsaurem Platinaoxyd mit kohlensaurer Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, es bildet sich in der Auflösung ein neutrales Doppelsalz, und es bleibt ein basisches Salz unaufgelöst zurück. Das basische Salz der Talkerde giebt nach dem Glühen Platina und kaustische Talkerde. Diese basischen Salze sind orangegelbe, schwere, in Wasser unauflösliche Pulver, die beim Glühen zuerst eine Portion Wasser geben, ehe sie zersetzt werden. Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Platinaoxyd mit salzsaurer Thonerde gemischt wird, so erhält man ein unauflösliches Doppelsalz, welches dem Ansehen nach den vorher erwähnten schwefelsauren Doppelsalzen ähnlich ist. Es wird von kochendheiſsen Säuren etwas aufgelöst. Im Glühen soll es, nach E. Davy, nur Wasser geben, welches wenigstens 27 pC. vom Gewicht des Salzes ausmacht. Blausäure, Kali und Platinaoxyd, geben ein saffrangelbes, krystallisirendes Salz, welches man erhält, wenn salzsaures Platinaoxyd mit Blutlauge gemischt und das Gemenge zur Krystallisation abgedampft wird. Dieses Salz wird auch, nach L. Gmelin, erhalten, wenn man ein Pulver von metallischem Platina mit gleichen Theilen des Cyaneisenkaliums mischt, und nachher bis zum angehenden Glühen, aber nicht höher, erhitzt. Das Platina scheidet einen Theil des Eisens vom Cyan, und wenn die Masse

in Wasser aufgelöst wird, kann man das Platinasalz durch Krystallisation abscheiden. Die Farbe der Krystalle ist gelb, nach der Richtung der Axe aber hellblau. Sie verwittern in der Luft und werden blafsroth, behalten aber dabei noch 12,4 pC. Wasser, welches sie erst in einer höheren Temperatur abgeben. Mit dem Silberoxyd giebt das Platinaoxyd doppelte basische Salze, sowohl mit Schwefelsäure als mit Salzsäure. Sie werden niedergeschlagen, wenn das Platinasalz mit salpetersaurem Silber gemischt wird. Sie haben eine graugelbe Farbe. Ein grofser Ueberschufs von Salzsäure zieht das Platinaoxyd wieder aus. Eine ähnliche basische Verbindung giebt das Platinaoxyd ebenfalls, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit salzsaurem Platina gemischt wird. Es entsteht ein bräunlicher Niederschlag, welcher, wie ich schon erwähnt habe, bei gelinder Hitze in Calomel, sich sublimirt und in ein unvollkommen zersetztes Platinaoxyd, das als ein schwarzes Pulver zurückbleibt, zerlegt wird.

Die Unveränderlichkeit des Platina's im Feuer, seine Unauflöslichkeit in den mehrsten Säuren, seine Eigenschaft in geschmiedetem Zustande, nicht vom Schwefel oder Quecksilber angegriffen zu werden, machen es vor anderen Metallen zu Kochgefäfsen und zu verschiedenen chemischen Instrumenten, besonders zu Tiegeln, anwendbar. Wegen der Schwierigkeit, es in schmiedbarem Zustande zu erhalten, ist es etwas theuer; es ist jedoch weit weniger theuer als Gold, und kommt im verarbeiteten Zustande ungefähr dem Werthe von $4\frac{1}{2}$mal so viel 14löthigem Silber gleich. Wenn man sich der Platinatiegel bedient, mufs man, um sie zu erhalten, folgendes beachten: *a)* dafs man Mischungen, die Salzsäure-Superoxydul entwickeln können, nicht darin behandelt; *b)* dafs man Salpeter oder kaustisches Alkali nicht darin schmilzt, welche, auch wenn die Luft ausgeschlossen wird, Platinaoxydul bilden, das mit schwarzgrüner Farbe im Alkali aufgelöst wird, und in offener Luft die vorher erwähnte, höhere Oxydationsstufe bilden; *c)* dafs man darin

keine solche Mischungen glüht, wo ein Metall oder Phosphor reducirt werden kann, z. B. keine Metallsalze, die Pflanzensäuren enthalten, denn diese verbinden sich dann mit dem Platina, und wenn sie mit Säuren ausgezogen werden, folgt das Platina mit, und es entsteht eine Grube im Tiegel; *d)* beim Glühen von Metalloxyden den Tiegel nicht bis zum Weifsglühen kommen zu lassen, wenn er solche Oxyde enthält, die zum Sauerstoff schwächere Verwandtschaft haben; z. B. Oxyde von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Antimon; denn diese Oxyde, die für sich selbst nicht reducirt werden, nehmen jetzt, in Berührung mit dem Platina, metallische Form an und legiren die innere Seite des Metalls. Obschon das fremde Metall, durch *abwechselndes gelindes Glühen* und Behandlung *mit Säuren*, ausgezogen werden kann, hat jedoch jetzt die inwendige Seite des Tiegels eine solche Porosität, dafs man ihn als verdorben ansehen kann; *e)* dafs man, wenn der Tiegel stark geglüht wird, die Kohlen nicht damit in Berührung kommen läfst, denn nach und nach wird das Metall davon, durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Asche und der Kohlen, mehr und mehr mit Silicium verbunden, und nachdem der Tiegel einige Jahre in Gebrauch gewesen ist, fängt er an spröde zu werden und bekommt Risse. — Risse an Platinatiegeln können mit Gold ausgefüllt werden, aber man darf einen solchen Tiegel nicht so stark glühen, denn dann zieht sich das Gold in's Platina hinein, und der Rifs öffnet sich leicht wieder. — Man hat angefangen, Kochgefäfse aus Kupfer zu verfertigen, die mit einem dünnen Häutchen von Platina, nach Art des Plaited der Engländer, überzogen werden. Cooper hat gezeigt, dafs der Niederschlag, den man aus einer Auflösung von Platina mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält, nach dem Trocknen und der Sublimirung des gefällten salzsauren Quecksilbersalzes, mit gewöhnlichem Strafs oder Flufs das reinste schwarze Email giebt.

2. Iridium.

Dieses Metall kommt im Platinasande vor und macht einen Bestandtheil sowohl der eigentlichen Platinakörner, als der schwereren Schuppen aus, welche aus einem Osmietum-Iridii bestehn, und welcher ich beim Osmium schon erwähnt habe. Es wurde, mit dem Osmium zugleich, von Tennant entdeckt.

Man erhält es aus dem in Königswasser unauflöslichen Rückstande vom Platinasande, welcher aus Iridium und Osmium besteht, die mit Titanoxyd und Chromeisen mechanisch gemengt sind. Ein sehr kleiner Theil vom Iridium wird bei der Auflösung des Platina's von den Säuren aufgenommen. Der unauflösliche Rückstand macht ungefähr $\frac{1}{27}$ vom Gewicht des Platinasandes aus. Er wird gut ausgewaschen, zum feinen Pulver gerieben, und über einer Weingeistlampe in einem offenen Silbertiegel mit $1\frac{1}{2}$ mal seines Gewichts Kalihydrat zusammengeschmolzen. Die Metalle werden dann auf Kosten der Luft oxydirt und verbinden sich mit dem Kali. Diese Oxydation geht langsam und fordert oft ein fortwährendes Glühen von einer Stunde. Das osmiumsaure Kali ist in Wasser auflöslich und wird ausgezogen, wobei eine Verbindung von Iridiumoxyd mit Kali zurückbleibt. Die letztere wird, zur weiteren Behandlung, in Salzsäure aufgelöst. Läſst die Salzsäure etwas Unaufgelöstes zurück, so wird es auſs Neue mit Kalihydrat behandelt.

Man kann sich auch, statt des Kali's, des Salpeters bedienen, wobei das Metallpulver in einer Porzellan-Retorte mit doppelt so viel Salpeter geglüht wird, so lange sich etwas Gas entwickelt. Diese letztere Methode hat jedoch das Unvortheilhafte, daſs sich das Osmiumoxyd weniger gut in der Verbindung erhält; man muſs es deswegen auch in einer Vorlage aufnehmen, die kaustisches Kali oder Kalkmilch enthält. Auſserdem wird auch die Retorte vom Kali des Salpeters etwas angegriffen und die Bestandtheile der Retorte mischen sich mit den Metalloxyden. Man zieht das osmiumsaure Kali mit Wasser aus und das Iri-

diumoxyd wird in Salzsäure aufgelöst. Diese Auflösung ist blau, wenn sie rein ist; aber da sie gewöhnlich Eisenoxyd und Titanoxyd zugleich enthält, so hat sie eine grünliche Farbe. Diese fremden Oxyde können zwar durch einen zweckmäſsigen Zusatz von kaustischem Kali, oder durch Kochen der Flüssigkeit abgeschieden werden, aber man verliert dabei immer ein wenig Iridiumoxyd, welches mit ihnen gefällt wird; es ist also am besten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure zu mischen und sie bis zum Kochen zu erhitzen, wobei sie eine rothe Farbe annimmt und Iridium auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht wird, die bei der Fällung dem Titanoxyd nicht mehr folgt. Es wird darauf kaustisches Ammoniak mit der Vorsicht zugesetzt, daſs die Flüssigkeit beinahe, aber nicht völlig gesättigt wird. Sie wird dabei eine halbe Stunde gekocht, wobei sich das Titanoxyd niederschlägt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, man concentrirt sie stark und mischt sie darauf mit einer gesättigten Auflösung von Salmiak, wobei man einen schwarzen, krystallinischen Niederschlag erhält, welches ein salzsaures Doppelsalz von Iridiumoxyd mit Ammoniak ist. Die Flüssigkeit wird aufs Neue concentrirt, und setzt man mehr Salmiak zu, so erhält man einen neuen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit endlich farbenlos wird.

Man wäscht das niedergeschlagene Doppelsalz mit etwas kaltem Wasser aus, trocknet es und erhitzt es bis zur Glühhitze, wobei reducirtes Iridium zurückbleibt, welches jedoch mit Wasser gewaschen werden muſs, um von einer Einmischung von salzsaurem Kali befreit zu werden.

Sowohl das Wasser, womit das Salz gewaschen worden ist, als die farbenlose Flüssigkeit, woraus man es mit Salmiak niedergeschlagen hat, enthalten noch Iridium und Eisenoxyd; sie werden also zusammengemischt, mit vielem Wasser verdünnt und mit kaustischem Ammoniak, welches das Eisenoxyd abscheidet, niedergeschlagen. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und das Salz geglüht, wobei sich das Iridium reducirt. Das salzsaure Kali, womit es gemengt ist, wird mit Wasser aus-

ge-

gezogen. Die hier beschriebene Darstellung des Iridium ist von Vauquelin angegeben. Man erhält Iridium auf diese Art in einem nicht zusammenhängenden Pulver von metallischem Ansehen, das dem Platina ähnelt. In unseren Oefen schmilzt es nicht, wohl aber bei der Hitze, die bei der elektrischen Entladung oder vom Nevmans-Gebläse hervorgebracht wird. Children schmolz Iridium bei der Entladung seiner elektrischen Säule von ungewöhnlich grofsen Platten, und erhielt dabei ein ungeschmeidiges Metallkorn, von der Farbe und dem Ansehen des Platina's. Iridium für sich kann weder von Königswasser, noch von der Salpetersäure aufgelöst oder oxydirt werden. In Verbindung mit Platina, nimmt Königswasser eine geringe Portion davon auf. Die einzige Art, dieses Metall zu oxydiren, ist durch Glühen mit einem Alkali.

Iridium hat 3 Oxyde, von welchen jedoch keins im isolirten Zustande ist untersucht worden. Ich werde sie jetzt noch mit den Namen: Oxydul, blaues Oxyd, rothes Oxyd, von einander unterscheiden.

a) Das Oxydul oder das farbenlose Oxyd. Die Verbindung des farbenlosen Oxyds mit Salzsäure wird erhalten, wenn man in die blaue Auflösung des Iridiumoxyds in Salzsäure, Schwefelwasserstoffgas durchstreichen läfst. Die Flüssigkeit wird trübe, setzt Schwefel ab und wird farbenlos. Man erhält es ebenfalls, sowohl wenn das Doppelsalz mit Ammoniak digerirt wird, dessen Wasserstoff das blaue Salz zum farbenlosen reducirt, als auch wenn die blaue Auflösung mit einem Eisenoxydulsalze gemischt wird. Ob oder auf welche Art das Oxydul aus dieser Verbindung niedergeschlagen wird, ist noch nicht ausgemittelt.

b) Blaues Oxyd wird gebildet, wenn Iridium auf Kosten der Luft, unter Mitwirkung der Alkalien, oxydirt wird. Dieses Oxyd giebt mit den Säuren blaue Salze; aber es zeichnet sich auch durch seine grofse Verwandtschaft zu Salzbasen aus, mit welchen es Verbindungen giebt, die iridiumsaure Salze genannt werden können. Das in Wasser auflösliche Pulver, welches man

durch Glühen mit Kali erhält, ist iridiumsaures Kali, wovon ein sehr unbedeutender Theil in überschüssigem Kali auflöslich ist. Die iridiumsauren Salze sind entweder grün, blau, oder von Purpurfarbe; aber sie sind bisher beinahe gar nicht untersucht worden. Iridiumsaure Thonerde ist nach Vauquelin eine besonders schöne blaue Farbe, so reich, daſs sie seiner Meinung nach wohl den Farbestoff im Saphir ausmachen könnte, welcher nicht $\frac{1}{1000}$ vom Gewicht dieser Steinart ausmacht.

c) Rothes Oxyd wird erhalten, wenn das blaue Salz durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt wird. Es zeichnet sich durch die rothe Farbe seiner Verbindungen aus, die bisweilen eine solche Tiefe hat, daſs sie ein schwarzes Ansehen haben. In diesem Zustande befindet sich das Iridium in der Platinaauflösung; aber es bedarf sehr wenig Iridium, um den Platinasalzen eine intensive Farbe zu geben. — Es ist einleuchtend, daſs, da noch keins dieser Oxyde im abgeschiedenen Zustande untersucht worden ist, es möglich ist, daſs die isolirten Oxyde nicht dieselbe Farbe wie ihre Verbindungen haben könnten. Das ungleiche Farbenspiel, welches es von blau, roth, und wenn es von Eisen verunreinigt ist, auch von grün, giebt, gab Tennant die Veranlassung zu seinem Namen, der von Iris, dem Regenbogen, hergenommen ist.

Schwefeliridium erhält man, nach Vauquelin, wenn das blaue Doppelsalz mit Ammoniak in einer Retorte mit Schwefel behandelt wird. Die Verbindung ist ein schwarzes Pulver, welches 25 pC. Schwefel enthalten soll.

Iridium verbindet sich leicht mit den Metallen. Ein Theil Iridium mit 8 Th. Blei giebt ein geschmeidiges Metall, welches härter als Blei ist. Das Blei kann auf einer Kapelle abgetrieben werden und läſst das Iridium als ein grobes Pulver zurück. 1 Th. Iridium mit 4 Th. Kupfer giebt eine blaſsrothe, geschmeidige Metallmischung. 1 Th. Iridium und 4 Th. Zinn, bilden gleichfalls eine geschmeidige Metallverbindung. Diese Verbindung geschieht erst in der Weiſsglühhitze. Silber kann auch mit Iridium verbunden werden, ohne die Geschmeidigkeit zu verlieren.

Alle diese Metallmischungen lassen pulverförmiges Iridium unaufgelöst zurück, wenn das andere Metall in Säuren aufgelöst wird. Iridium verbindet sich mit Platina, und giebt diesem Metall einige Eigenschaften, die es noch vorzüglicher zum chemischen Gebrauch machen. Durch den Grad von Sättigung, den das Platina durch Einmischung dieses Metalls erhalten hat, verbindet es sich nicht mehr so leicht mit anderen Stoffen; daher können die Platinatiegel, welche aus Platina gemacht sind, das auf dem trocknen Wege aus dem Platinasande gewonnen worden, und worin es also noch mit Iridium, Rhodium und Palladium verbunden ist, der Einwirkung der darin geglüheten Stoffe besser widerstehen, als diejenigen, die aus Platina, welches auf dem nassen Wege von aller Beimischung gereinigt worden ist; eine Beachtung, die gewiſs keinem hat entgehen können, der, nachdem er gewohnt war, mit einem Tiegel von Jeanetty zu arbeiten, diesen auf einmal mit einem der aus England erhaltenen hat vertauschen müssen.

Die Salze dieses Metalls sind noch nicht studirt; Vauquelin ist beinahe der einzige, welcher damit einige Versuche angestellt hat. Von den farbenlosen und den blauen weiſs man nichts mehr, als daſs sie existiren; die rothen sind etwas mehr bekannt. Man hat gefunden, daſs die rothen Auflösungen ihre Farbe verlieren, ohne niedergeschlagen zu werden, wenn man sie mit Blutlauge, schweflichter Säure, oder einer Infusion auf Galläpfel mischt, wobei sie gewöhnlich zu Oxydulsalzen reducirt werden.

Schwefelsaures und salpetersaures Iridiumoxyd erhält man, wenn das blaue iridiumsaure Kali in diesen Säuren aufgelöst und die Auflösung in Schwefelsäure mit einem Zusatz von Salpetersäure gekocht wird. Die Auflösung hat eine violette Farbe. Salzsaures Iridiumoxyd wird erhalten, wenn das schwarze salzsaure Doppelsalz vom blauen Oxyd und Ammoniak, mit Salzsäure-Superoxydul behandelt wird, welches das Ammoniak zersetzt, und das blaue Oxyd zum rothen oxydirt.

Man dampft die hierbei gebildete freie Salzsäure ab und erhält ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung hochgelb ist und unter freiwilliger Abdampfung octaëdrische, rothe Krystalle giebt.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und blaues Oxyd, bilden ein schwarzes (tief dunkelblaues) Salz, welches in Krystallen anschiefst, wenn die blaue Auflösung des iridiumsauren Kali's in Salzsäure abgedampft wird. Salzsäure, Kali und rothes Oxyd, geben auch ein schwarzes (tief purpurrothes) Salz, welches in Octaëdern anschiefst. Es wird in 15 Theilen kochenden Wassers aufgelöst, woraus es krystallisirt, bis dafs 23 Th. der kalt gewordenen Auflösung 1 Th. Salz aufgelöst enthalten. Von kaltem Wasser wird es so langsam aufgelöst, dafs man es beinahe für unauflöslich halten kann. Vauquelin fand, dafs es 37 pC. Metall und 13 pC. salzsaures Kali giebt. Man kann daraus für die Zusammensetzung des Oxyds keine Berechnung machen. Des Doppelsalzes aus Salzsäure, Ammoniak und rothem Oxyd, habe ich schon bei der Bereitung des Metalls erwähnt. Es hat ein schwarzes Ansehen, aber die Farbe ist eigentlich ein sehr tiefes Purpurroth. Ein Theil dieses Salzes wird in 20 Th. Wasser von $+14°$ aufgelöst. Ein Theil des Salzes in 4000 Th. Wasser aufgelöst, färbt es merklich roth. Kaustisches Ammoniak zerstört die Farbe, ohne es niederzuschlagen. Es giebt geglüht 45 pC. Iridium.

3. Rhodium.

Dieses Metall kommt im Platinasande vor, wovon es ungefähr $\frac{1}{4000}$ ausmacht. Es wurde von Wollaston entdeckt.

Ich habe vorher beim Platina angeführt, dafs, nachdem dieses Metall aus der Auflösung des Platinasandes in Königswasser mit Salmiak niedergeschlagen ist, die übrigen aufgelösten Metalle mit Zink gefällt werden.

Der letztgenannte Niederschlag wird in Königswasser wieder aufgelöst, mit 3mal so viel Kochsalz, als das Metall wiegt, versetzt und zur Trockne abgedampft. Diese Salzmasse ist ein Gemenge von zwei salzsauren Doppelsalzen von Natron, das eine mit Platinaoxyd und das andere mit Rhodiumoxyd, mit einem Ueberschuſs von zugesetztem Kochsalz. Man reibt es zum feinen Pulver, laugt es mit Alkohol aus, wodurch das zuletzt zurückbleibende Rhodiumoxydsalz nicht aufgelöst wird. Dieses wird in Wasser aufgelöst und krystallisirt. Aus diesem Salze kann man Rhodium erhalten, wenn man es entweder mit Zink niederschlägt, oder das Salz heftig glüht. Im ersten Fall erhält man das Metall als ein dunkles Pulver, im letzteren als eine weiſse, silberglänzende, ungeflossene Masse, woraus das rückständige salzsaure Natron mit Wasser ausgezogen werden muſs.

Das Rhodium hat man in der Hitze unserer Oefen bisher nicht schmelzen können. Mit Borax geglüht, sintert es zusammen und wird silberweiſs. Sein specifisches Gewicht scheint nicht 11,0 zu übersteigen. Dieses Metall hat, so wie das vorhergehende, eine so geringe Verwandtschaft zu den Säuren, daſs es für sich allein weder von Salpetersäure, noch von Königswasser aufgelöst werden kann. Aber wenn es mit gewissen Metallen zusammengeschmolzen wird, z. B. mit Platina, Wismuth, Kupfer, so kann es mit diesen in Königswasser aufgelöst werden. Es bleibt dagegen unaufgelöst, wenn man seine Legirungen mit Gold und Silber aufzulösen versucht. Das Rhodium hat drei Oxyde, wovon das höchste und das niedrigste Salzbasen sind, aber das mittlere sich zu den Salzbasen wie eine Säure, und zu Säuren wie ein Superoxyd verhält.

1) Rhodiumoxydul wird gebildet, wenn Rhodium als feines Pulver in offener Luft bis zum schwachen Glühen erhitzt wird. Es bildet dann ein schwarzes Pulver, welches gar keinen metallischen Glanz hat, auch dann nicht, wenn es mit dem Polierstahl gerieben wird. Erhöht man die Temperatur bis zur völligen Rothglüh-

hitze, so wird das Metall reducirt und nimmt seinen metallischen Glanz wieder an; erniedrigt man die Temperatur, so oxydirt es sich aufs Neue. Mit Zucker oder ein wenig Oel gemengt, wird es beim angehenden Glühen mit einem gelinden Zerknistern reducirt. Auf diese Art bereitet, ist es in Säuren unauflöslich. Es besteht aus 100 Th. Rhodium und 6,71 Th. Sauerstoff, und enthält also 6,288 pC. Sauerstoff.

2) Das mittlere Oxyd erhält man, wenn pulverförmiges Rhodium in einem offenen Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen wird. Ein geringer Zusatz von Salpeter beschleunigt die Oxydation bedeutend. Wenn die Masse zu glühen anfängt, entzündet sich das Rhodium, giebt eine schwache Verpuffung, die Masse schwillt auf und ist nach dem Erkalten dunkelbraun. Das freie Alkali wird durch Wasser ausgezogen. Es enthält kein Rhodium aufgelöst; aber es läfst ein braunes Pulver unaufgelöst, welches eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Kali ist. Man wäscht es mit kochendem Wasser und zieht dann das Kali mit verdünnter Salpetersäure aus, welche das Oxyd als ein flohbraunes Pulver unaufgelöst zurückläfst. In der Glühhitze wird es reducirt und giebt Wasser und Sauerstoffgas. Dieses Oxyd verbindet sich nicht allein mit Kali, sondern auch mit anderen Salzbasen. Mischt man z. B. Kalk oder Thonerde mit dem Alkali, so enthält das Oxyd, nach dem Auslaugen des Kalihydrats mit Wasser, die zugesetzte Base; ein Umstand, welcher darauf beruht, dafs sich das Kali vorzugsweise mit Wasser zum auflöslichen Hydrat verbindet, da die andere, schwächere Base durch die Unauflöslichkeit der Verbindung mit dem Oxyd verbunden bleibt. Alle diese Verbindungen sind dunkelbraun. Schwefelsäure mit diesem Oxyde digerirt, entwickelt Sauerstoffgas und Salzsäure, das Superoxydul der Salzsäure oder Chlor, wobei sich das Oxydulsalz bildet. Ein Umstand, der hiebei Verwunderung erregt, ist, dafs, da das Metall eine höhere Oxydationsstufe hat, die eine Salzbasis ist, das intermediäre Oxyd nicht auf eine solche Art von der Salzsäure zersetzt wird, dafs sich salz-

saures Oxydul und salzsaures Oxyd bilden. Das Metall nimmt in diesem Oxyd doppelt so viel Sauerstoff wie im vorhergehenden auf, und es enthält 11,76 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität als Säure ist im unauflöslichen Kalisalze $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffgehalts oder 2,94.

3) Die höchste Oxydationsstufe erhält man, wenn das Rhodium, mit überschüssigem Platina verbunden, in Königswasser aufgelöst wird; von den zwei niedrigern Oxydationsstufen jedoch kann es gar nicht hervorgebracht werden. Ich habe angeführt, wie man bei der Reinigung des Platina's, auf dem nassen Wege, ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz von Salzsäure, Rhodiumoxyd und Natron erhält. Aus der Auflösung dieses Salzes wird *das Rhodiumoxyd erhalten*, wenn man es mit in geringem Ueberschufs zugesetztem, *kaustischem Kali* niederschlägt, wobei es als ein flockiger, rothbrauner, eisenoxydähnlicher Körper niederfällt. Dieser ist das Hydrat des Oxyds. Wird das Oxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, so enthält es Ammoniak, ist dunkeler von Farbe, und wenn man den getrockneten Niederschlag erhitzt, wird er mit Zischen zersetzt, giebt Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Rhodium. Erhitzt man das Hydrat in einem Destillationsgefäfse, so giebt es Wasser und wird schwarz. Bei fortgesetztem Erhitzen trifft in der Masse des Oxyds eine schwache Feuererscheinung ein, es entwickelt sich Sauerstoffgas, und es bleibt Rhodiumoxydul zurück. Diese Erscheinung gleicht derjenigen, wobei das Superoxyd der Salzsäure unter Feuererscheinung in Superoxydul reducirt wird. Wenn, nach der Erklärung, die ich bei der Beschreibung des Zuletztgenannten angeführt habe, der Sauerstoff in der rückständigen Verbindung mit dem Radikal näher verbunden worden ist, als er in der zerstörten damit verbunden war, so findet man leicht die Ursache, warum keines der auf dem trockenen Wege gebildeten Oxyde, worin der Sauerstoff und das Metall inniger verbunden sind, die höhere Oxydationsstufe hervorbringen können, worin die Verbindung weniger innig ist, welche also nur auf dem

nassen Wege und unter günstigen Umständen möglich ist, zu denen hauptsächlich die Bildung von Doppelsalz zu gehören scheint. Wir haben Ursach zu vermuthen, daſs das Metall hierin mit 3mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden ist.

Schwefel-Rhodium kann sowohl auf dem trockenen, als auf dem nassen Wege erhalten werden. Man erhält es auf dem trockenen Wege, wenn Rhodium und Schwefel zusammen erhitzt werden, wobei man eine Verbindung erhält, die bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einer Schmiede-Esse, schmilzt. Man kann es auch erhalten, wenn das salzsaure Doppelsalz von Rhodiumoxyd und Ammoniak mit Schwefel erhitzt werden. Die Verbindung ist graublau und metallisch, und sie enthält, nach Vauquelin, auf 100 Th. Rhodium 25 Th. Schwefel, woraus also folgt, daſs es dem intermediären Oxyd proportional ist. Wollaston bediente sich des schwefelsauren Rhodiums, um das Metall in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten. Er schmolz es zu einem Klumpen und verbrannte nachher den Schwefel in offener Luft. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelrhodium, wenn man eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit Hydrothionalkali mischt, wovon es Anfangs nicht niedergeschlagen wird, aber, erwärmt, ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches der höchsten Oxydationsstufe proportional ist, und welches im Trocknen schwarz und sauer wird, eben so wie Schwefelplatina.

Rhodium schmilzt mit Arsenik zusammen. Das Arsenik kann wieder verjagt werden und läſst das Rhodium als ein zusammenhängendes Korn zurück. Es verbindet sich fast mit allen Metallen, womit man es bisher zu verbinden versucht hat. Ich habe schon erwähnt, daſs aus einigen dieser Verbindungen das zugesetzte Metall aufgelöst wird, indem das Rhodium zurückbleibt, und andere ganz vom Königswasser aufgelöst werden. Mit dem Quecksilber hat man Rhodium noch nicht verbinden können.

Die Rhodiumsalze sind noch wenig bekannt. Die Oxydulsalze zeichnen sich durch eine dunkele Farbe

und Unauflöslichkeit in Wasser aus. Schwefelsaures Rhodiumoxydul erhält man entweder, wenn das Oxydsalz gelinde geglüht wird, oder wenn Schwefelrhodium bei einer gelinden Hitze geröstet, oder wenn das intermediäre Oxyd mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Es ist ein schwarzes, in Wasser unauflösliches Pulver, woraus kaustisches Kali wenigstens einen Theil der Schwefelsäure auszieht. Salzsaures Rhodiumoxydul wird erhalten, wenn das intermediäre Oxyd mit Salzsäure behandelt wird. Es entwickelt sich Salzsäure-Superoxydul und das Oxydulsalz bildet ein in Wasser unauflösliches, umbrafarbiges Pulver. Es wird weder vom Königswasser, noch von der Salpetersäure verändert, sie mögen in noch so concentrirtem Zustande angewandt werden. Von concentrirter Salzsäure wird es in einem geringen Grade mit schwacher Rosenfarbe aufgelöst, aber es wird von kaustischem Ammoniak unverändert wieder niedergeschlagen. Durch kaustisches Kali wird es nicht zersetzt. In der Weifsglühhitze wird es zerlegt und giebt 77,25 pC. silberglänzendes, metallisches Rhodium.

Die Oxydsalze werden gebildet, wenn die höchste Oxydationsstufe von Säuren aufgelöst wird. Sie werden nicht von kohlensaurem Alkali gefällt, auch nicht von salzsaurem Kali oder Natron, oder von der Blutlauge. Salzsaures Zinnoxydul giebt diesen Salzen eine dunklere Farbe und schlägt das Oxyd nach einer Weile nieder. Das Oxyd ist in Säuren wieder auflöslich. Alle nachfolgende Metalle, Palladium und Silber ausgenommen, schlagen Rhodium daraus nieder. Schwefelsaures Rhodiumoxyd erhält man, wenn Schwefelrhodium, auf dem nassen Wege bereitet, in concentrirter, rauchender Salpetersäure aufgelöst wird; man bekommt dabei eine gelbbraune Flüssigkeit und ein braunes Pulver. Das letztere ist neutrales schwefelsaures Rhodiumoxyd, und das erstere ist eine Auflösung davon in Salpetersäure. Gieſst man die Säure ab, so wird das braune Pulver in Wasser aufgelöst. Die Auflösung trocknet zum braunen Syrup ein, ohne Zeichen von Krystallisation. Versucht man, das Wasser durch Hitze zu verjagen, so bläht sich das Salz wie Alaun auf und läſst

eine sehr aufgeschwollene, poröse Masse zurück. Gieſst man Wasser darauf, so sieht es aus, als wäre es darin unauflöslich; aber es löst sich darin allmählig auf, gerade wie gebrannter Alaun. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einigen Stunden an zu zerflieſsen, und wird auf diese Art eher flüssig, als wenn es mit Wasser übergossen wird. Die Farbe der concentrirten Auflösung ist dunkelroth, ins Gelbe übergehend, und ich habe zu finden geglaubt, daſs, nachdem man es einige Zeit aufbewahrt hatte, es noch röther geworden war. Salpetersaures Rhodiumoxyd wird erhalten, wenn das Oxyd bis zur Sättigung in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet ein dunkelrothes, zerflieſsendes Salz. Salzsaures Rhodiumoxyd wird auf dieselbe Art bereitet, und verhält sich eben so. Zur Trockne abgedampft und erhitzt, erhält es sich lange unverändert, aber es giebt endlich Sauerstoffgas, wasserhaltige Salzsäure und salzsaures Rhodiumoxydul, welches erst beim Glühen zerlegt wird. Salzsaures Rhodiumoxyd ist in Alkohol auflöslich. Essigsaures Rhodiumoxyd bildet eine rothe Auflösung.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, dunkelrothes Salz. Man erhält es am besten, wenn man das Gemenge von salzsaurem Platinaoxyd mit salzsaurem Rhodiumoxyd, statt es mit Kochsalz und Alkohol zu zersetzen, mit salzsaurem Kali so lange versetzt, als noch etwas niederfällt, dann setzt man es noch im Ueberschuſs zu und überläſst die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Das Platinasalz wird niedergeschlagen und das Rhodiumsalz schieſst in vierseitigen, rechtwinkligen Prismen mit vierseitig zugespitzten Enden an. Die Seitenkanten sind abgestumpft, und diese Abstumpfungsfläche macht mit der Seitenfläche des Prisma einen Winkel von ungefähr 120°. Salpetersäure, Natron und Rhodiumoxyd krystallisirt in dunkelrothen Krystallen, ist in Wasser leicht auflöslich, aber läſst sich nicht in Alkohol auflösen. Salzsäure, Na-

tron und Rhodiumoxyd schiefst in Krystallen von einer schönen, dunkelrothen Farbe an, die, da das Rhodium in dieser Verbindung bei seiner Bereitung aus dem Platinasande sich zuerst zeigt, die erste Veranlassung zu seinem Namen von ῥόδον, Rose, gab. Das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser und wird bei starker Rothglühhitze zersetzt, wobei reducirtes Metall und salzsaures Natron zurückbleibt. In der Luft verwittert es allmählig zu einem dunkelrothen Pulver. Ich habe dieses Salz durch eine Zusammenmischung von salzsaurem Rhodiumoxyd mit salzsaurem Natron nicht hervorbringen können. Die Farbe der Flüssigkeit wird nicht davon verändert, und als ich das Gemenge abdampfte, krystallisirte das Kochsalz für sich, und das Rhodiumsalz trocknete zwischen den Cuben ein; es sind also eigene Umstände nöthig, unter denen sie sich nur verbinden können. Essigsäure, Natron und Rhodiumoxyd, geben ein rothes, in Wasser leicht auflösliches, aber in Alkohol unauflösliches Doppelsalz. Salzsäure, Ammoniak und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, schmutziggelbes Salz, welches in einem Ueberschufs von Säure mit rubinenrother Farbe aufgelöst wird. Beim Abdampfen schiefsen rubinenrothe, sechsseitige Blätter an. Vom Alkohol wird es nicht aufgelöst. Es giebt geglüht 28 bis 29 pC. Rhodium. Durch kaustisches Kali wird es mit Entwickelung von Ammoniak aufgelöst.

4. Palladium.

Das Palladium findet sich hauptsächlich im Platinasande, welcher es in gediegenem Zustande enthält, doch hat man es auch in einem anderen mit Platina mechanisch gemengtem Erze aus Brasilien gefunden. Palladium bildet darin gröfsere und kleinere metallische Schuppen von einer strahligen Textur, worin die Strahlen von der einen Seite der Schuppe divergiren.

Das Palladium wurde im Jahr 1803 von Wollaston entdeckt, welcher, ohne seinen Namen zu erkennen zu geben, eine gewisse Quantität dem Mineralienhändler

Forster in London zum Verkauf übergab. Man machte hin und wieder Muthmaſsungen über die Natur dieses Körpers, und wovon es sich herleitete, und man schien ziemlich allgemein anzunehmen, daſs dieses neue Metall eigentlich ein Produkt der von Mussin-Puschkin vorgeschlagenen Methode sei, Platina mit Hülfe des Quecksilbers zu bearbeiten. Chenewix erklärte dann, daſs er durch Kunst Palladium dargestellt habe, als er Auflösungen von Quecksilber und Platina mischte, sie mit schwefelsaurem Eisenoxydul fällte und das Gemisch schmolz; aber seine Methode gelang keinem anderen, und es ist endlich in diesen letzteren Jahren bekannt geworden, daſs er zur Schmelzung der Niederschläge Kohlenpulver und Borax anwandte, und daſs *das, was er eigentlich als Palladium ansah, nichts* anderes als eine Verbindung von Platina mit Silicium und Boron war. Endlich gab Wollaston folgende Methode zur Darstellung dieses bis zu der Zeit problematischen Metalls an: Man löst Platinasand in Königswasser auf, dampft die Auflösung bis zum Verjagen der freien Säure ab, oder neutralisirt sie sehr genau mit kaustischem Natron, und setzt dann eine Auflösung von Cyan-Quecksilber (blausaurem Quecksilberoxyd) so lange hinzu, als noch etwas niedergeschlagen wird. Es geschieht bisweilen, daſs anfangs kein Niederschlag statt findet, aber dieser erfolgt dann nach einer Weile. Das Palladium wird allein niedergeschlagen, weil keines der übrigen Metalle das Quecksilbersalz zersetzt. Der Niederschlag ist hellgelb, und giebt bei einer starken Glühhitze reines metallisches Palladium. Man erhält aus dem Platinasande ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Palladium. Vauquelin hat eine andere Methode, das Palladium darzustellen, angegeben, welche gewiſs weniger leicht ist. Das bei der Extraction des Platina's mit Zink niedergeschlagene Metallgemenge (Siehe Seite 264.) wird erst mit Salpetersäure und dann mit Salzsäure gewaschen, in Königswasser aufgelöst, die Auflösung durch Abdampfung neutralisirt und mit Salmiak niedergeschlagen, welcher das Platina abscheidet, und wovon noch mehr beim Abdampfen bis zur Trockne abge-

schieden wird. Die Masse wird mit verdünnter Salzsäure übergossen, die zwei ammoniakalische Doppelsalze, das eine von Rhodium und das andere von Palladium, auflöst. Ersteres wird durch Neutralisirung mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen (weil die neutrale Verbindung, so wie wir es gesehen haben, schwerauflöslich ist), welches so lange zugesetzt wird, als noch ein rother Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht, Palladium bleibt dann zurück, doch gewiſs weniger rein als das, was man nach der vorher angeführten Methode dargestellt hat.

Dieses Metall ist dem Ansehn nach dem Platina völlig ähnlich. Es ist sehr geschmeidig, und sein eigenthümliches Gewicht ist im geschmolzenen Zustande 11,3, und nachdem es gewalzt ist 11,8. Es schmilzt äuſserst schwer und ist dabei feuerfest. Zum Sauerstoff hat es eine schwache Verwandtschaft und bleibt auch beim Weiſsglühen metallisch. In einer gewissen Temperatur läuft es auf der Oberfläche mit bläulicher Farbe an und wird suboxydirt, aber bei einer höheren wird es wieder metallisch. Auf der positiven Seite in der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt, und im Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure wird es höchst unbedeutend angegriffen; aber es giebt jedoch diesen Säuren eine mehr oder weniger rothe Farbe. Von Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe aufgelöst; die Säure wird in salpetrichte Säure verwandelt, und man sieht kein Salpetergas sich entwickeln, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, wodurch alsdann die salpetrichte Säure zersetzt wird. Es wird leicht von Königswasser aufgelöst.

Das Palladiumoxyd erhält man, wenn eine Auflösung von Palladium in Salpetersäure zur Trockne abgedampft und bei einer Wärme, die nahe bis zum Glühen geht, erhitzt wird, bis die Säure verjagt ist. Man erhält es dann in schwarzen glänzenden Stücken, die ein schwarzes Pulver geben. Es wird in diesem Zustande langsam von Säuren aufgelöst und muſs gekocht werden, um von Salzsäure völlig aufgenommen werden zu können. Es ent-

wickelt sich dabei kein Salzsäure-Superoxydul. Wird das Oxyd aus der Auflösung in Salpetersäure mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein rothgelbes Pulver, welches das Hydrat des Oxyds ist. Es soll zum Theil in den kaustischen Alkalien auflöslich sein, und Ammoniak soll es mit blaugrüner Farbe auflösen, das übrigens schon vom Metall eine schwache blaue Farbe erhalten soll. Das Oxyd besteht aus 12,44 Th. Sauerstoff und 87,56 Th. Metall, oder 100 Th. Palladium nehmen 14,207 Th. Sauerstoff auf.

Das Palladium verbindet sich leicht und unter Feuererscheinung mit dem Schwefel zu einer leichtflüssigen, grauweifsen, metallglänzenden und spröden Masse. Geröstet wird es sehr langsam zersetzt und giebt ein rothbraunes Pulver, welches Palladiumoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure zu sein scheint, und welches in Salzsäure leicht aufgelöst und, stark geglüht, reducirt wird. Wollaston schmolz Schwefelpalladium mit Borax zusammen, um das Palladium, ohne es zu schmelzen, zusammenhängend zu machen. Der Schwefel wurde abgeschieden und das rückständige Metall konnte gehämmert und gewalzt werden. Man erhält Schwefelpalladium auf dem nassen Wege, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Palladium geleitet wird. Es ist dunkelbraun von Farbe. 100 Th. Palladium nehmen 28,58 Th. Schwefel auf, und das Schwefelpalladium besteht aus 22,23 Th. Schwefel und 77,77 Th. Metall.

Phosphor giebt mit Palladium eine leichtflüssige Verbindung. Mit Kohlenstoff scheint es sich nicht verbinden zu lassen; zum Cyan hat es aber eine ausgezeichnete Verwandtschaft, und es nimmt sogar vom Quecksilber diesen Stoff auf. Wenn in Wasser aufgelöstes Cyanquecksilber mit der Auflösung eines Palladiumsalzes gemischt wird, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen diese Farbe behält. Bei der Destillation giebt es Cyan. Mit gewöhnlichem Blutlaugensalze erhält man einen olivengrünen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Cyaneisen und Cyanpalladium zu sein

scheint. Thomson führt an, daſs das Cyanpalladium, aus dem salpetersauren Salze niedergeschlagen, mit einer Art von gelinder Explosion zerstört wird, wenn man es bis zur Glühhitze erhitzt; ein Umstand, welcher voraussetzt, daſs es Salpetersäure enthält. Mit Arsenik, Eisen, Wismuth, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Platina und Gold, läſst es sich zusammenschmelzen. Mit Quecksilber giebt es kein flüssiges Amalgama; aber wenn Palladium von Quecksilber gefällt wird, erhält man ein schwarzes Metallpulver, welches aus 46,74 Th. Quecksilber und 53,26 Th. Palladium besteht, und woraus das Quecksilber nur durch eine lange fortgesetzte Weiſsglühhitze verjagt werden kann.

Die Salze des Palladiumoxyds sind noch unbekannt. Man weiſs, daſs sie gemeiniglich eine braunrothe Farbe besitzen, die mit der einer stark gesättigten Auflösung von Platina Aehnlichkeit hat. Alkalien und Erden schlagen daraus ein orangegelbes Pulver nieder, welches ein basisches Salz zu sein scheint, und überschüssig zugesetztes Ammoniak nimmt eine grünblaue Farbe an. Mit Ausnahme von Silber, schlagen alle die hernach zu beschreibenden Metalle Palladium als Metall aus seinen Salzen nieder. Salzsaures Zinnoxydul, in kleiner Quantität zugesetzt, färbt eine Auflösung von Palladium smaragdgrün; In gröſserer Menge beigemischt, wird ein tief orangegelbes Pulver niedergeschlagen. Schwefelsaures Eisenoxydul schlägt Palladium als Metall nieder. Eine Infusion von Galläpfeln schlägt diese Salze nicht nieder, wenn nicht Ammoniak zugesetzt wird, welches einen grünlichen Niederschlag verursacht. Salzsaures Palladiumoxyd giebt nach dem Abdampfen ein dunkelrothes Salz; erhitzt giebt es flüssige Salzsäure und wird basisch, es wird dann reducirt, ohne in ein Oxydulsalz verwandelt werden zu können, wie es mit den Salzen von Gold, Kupfer und Platina geschieht.

Neutrale Salze von Phosphorsäure, Flusspathsäure, Arseniksäure, Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure, geben mit Auflösungen von Palladium hellgelbe Niederschläge.

Das Palladiumoxyd hat grofse Neigung, mit verschiedenen Basen Doppelsalze zu bilden. Salzsaures Kali schlägt eine Auflösung von Palladium nicht nieder, und man erhält ein Doppelsalz von Salzsäure, Kali und Palladiumoxyd, wenn Palladium in einer Mischung von 5 Th. Salzsäure, 5 Th. Wasser und 1 Th. Salpeter aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine rothe Farbe und giebt, beim Abdampfen, braune Krystalle, die vierseitige Prismen bilden. Läfst man das Licht in einer Richtung, die perpendicular auf der Axe dieser Krystalle ist, durchfallen, so sehen sie grau aus; läfst man es dagegen in der Richtung, die mit der Axe parallel ist, durchfallen, so sehen sie roth aus. Diese Farbe ist jedoch so intensiv, dafs man sie nur an dünnen Splittern sehen kann. Das Salz wird nicht in Alkohol aufgelöst. Salzsäure, Natron und Palladiumoxyd, geben ein rothes in Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Salzsäure, Ammoniak und Palladiumoxyd, geben ein in Wasser leicht auflösliches Salz, welches an Farbe und Form dem Kalisalze ähnelt.

5. Silber. (*Argentum.*)

Das Silber kommt als Metall theils ziemlich rein und krystallisirt, oder in metallischen Vegetationen, theils in Verbindung mit Gold, Antimon, Arsenik oder Quecksilber, aber am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, oder mit anderen Schwefelmetallen, als Kupfer, Blei, Antimon, gemischt; bisweilen auch als salzsaures Silberoxyd vor.

Man gewinnt es aus seinen Erzen, nach ihrer verschiedenen Zusammensetzung. Das gewöhnlichste Silbererz ist Schwefelblei, Bleiglanz, welches etwas eingemengtes Schwefelsilber enthält. Die Quantität des Silbers geht selten über 16 Loth auf dem Centner, und der gewöhnliche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth.

Um das Silber aus dem Bleierz zu erhalten, wird die Bergart zerpocht, und das leichtere, welches das Steinpulver ist, wird vom schwereren Bleierz abgespühlt. Dieses wird

wird darauf getrocknet, in eigenen Oefen geröstet, so dafs der Schwefel wegbrennt, die geröstete Masse wird dann mit Kohle niedergeschmolzen. Man erhält mit der Schlacke silberhaltiges Blei, welches sich am Boden des Ofens sammelt. Dieses Blei wird nachher auf einem sehr platten Ofen, Treibheerd genannt, welcher die Form einer grofsen, flachen Schüssel hat, geschmolzen. Er wird von ausgelaugter Holzasche gemacht. Nachdem das Metall in glühenden Flufs gekommen ist, läfst man Luft mit zwei Blasebälgen über die Oberfläche des Metalls hinstreichen, wodurch das Blei oxydirt wird. Es bildet sich zuerst eine Rinde von einem schwerflüssigen Oxyd, die zwei bis dreimal abgezogen wird; nacher aber entsteht flüssiges Bleioxyd, Glätte, die man an der Seite des Ofens durch eine angebrachte Vertiefung abfliefsen läfst; diese ist den Blasebälgen gegenüber gestellt, damit das Bleioxyd von der Luft dahin getrieben werde. Ein Arbeiter ist dabei immer beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd aus dem Wege zu räumen und dem geschmolzenen freien Ablauf zu verschaffen, weil die Operation abgebrochen wird, wenn die Oberfläche des Metalls sich bedeckt. Der Zweck dieses Verfahrens ist, die oxydationsfähigeren Metalle, gewöhnlich ein wenig Kupfer, Eisen und Zink, mit dem Bei zugleich wegzubrennen, worauf endlich das Silber beinahe rein zurückbleibt. Es mufs jedoch noch einmal in einem dem vorhergehenden ähnlichen, aber kleineren Ofen, Test genannt, umgeschmolzen werden. Dieser Ofen ist in einen eisernen Ring von wohl ausgelaugter Laubholzasche geschlagen, und ähnelt einer grofsen Schüssel mit einem dicken Boden und einer sehr geringen Vertiefung. Die Masse wird hier in einer strengeren Hitze gehalten, weil das weniger bleihaltige Silber schwerflüssiger ist, und alle sich bildende Bleiglätte jetzt vom Test absorbirt wird. Am Ende erhält sie an der Oberfläche die Farbe des Regenbogens und wird darauf mit einmal klar und spiegelglänzend. Man nennt dieses das Blicken des Silbers, und es zeigt an, dafs jetzt alles Blei verbrannt, und das Silber allein übrig ist.

Wenn das Silber nicht in Verbindung mit Bleiglanz vorkommt, bedient man sich eines anderen Prozesses zu seiner Darstellung, nämlich der Amalgamation. Diese ist theils in Amerika, theils in Freyberg in Sachsen im Gebrauch, um das Silber aus Erzen zu ziehen, die Arsenik, Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer, aber wenig oder gar kein Blei enthalten. Man untersucht den Silbergehalt des Erzes, und mischt dann die Erze von verschiedenem Gehalte so zusammen, dafs das Ganze einen Gehalt von $7\frac{1}{2}$ bis 8 Loth Silber auf dem Centner erhält. (In anderen Proportionen läfst sich das Silber nicht völlig ausscheiden.) Enthält das Erz keinen Schwefelkies, so mufs man ihn zusetzen; das Ganze wird zu einem feinen Pulver zerpocht und darauf mit 8 bis 9 pC. Kochsalz gemischt. Dieses Gemenge wird unter Umrührung in einem Reverberirofen geröstet. Es bildet sich dabei Schwefelsäure, die das Kochsalz zersetzt, dessen Salzsäure sich theils mit dem Silber zu salzsaurem Silber verbindet, und theils in Verbindung mit dem Eisen und dem Schwefel entweicht. Nach beendigter Röstung wird die zusammengebackene Masse auf einer Mühle zum feinen Mehl gemahlen, diefs wird in Tonnen mit Wasser gemischt und mit Eisenstücken und Quecksilber versetzt. Die Tonnen werden entweder durch ein Wasserrad auf Axen umgetrieben, oder man läfst eine Art von Umrührer in ihnen umhertreiben. Während des Umschüttelns wird das salzsaure Silber vom Eisen reducirt, und das abgeschiedene Silber vom Quecksilber aufgenommen, mit welchem es ein flüssiges Gemenge, Amalgam genannt, bildet. So lange die Zersetzung fortwährt, merkt man, dafs im Sommer der Inhalt der Tonnen um einige Grade wärmer ist, als die umgebende Luft. Das Quecksilber wird aus den Tonnen gezapft, die Masse durch dünnes Fell gepreſst, worin eine feste Verbindung von Silber und Quecksilber zurückbleibt. Diese wird in eigenen Anstalten, per descensum, destillirt, wobei das Quecksilber in Wasser aufgefangen wird, und das Silber als ein poröser Kuchen zurückbleibt. Diese Operation, die verwickelt zu sein scheint, ist jedoch

sehr einfach, und ist in Sachsen zu einer solchen Vollkommenheit gebracht, daſs nicht ein halbes pC. Quecksilber dabei verloren geht, und alles Silber vollkommen ausgeschieden wird.

Man nennt das im Groſsen auf diese Art gewonnene Silber bergfein, und es ist ziemlich rein, obgleich es doch nicht chemisch rein genannt werden kann. Man kann es in solchem Zustande auf folgende Art erhalten: Das Silber wird in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung wird filtrirt und mit einer filtrirten, warmen Auflösung von Kochsalz gemischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es schlägt sich dabei salzsaures Silberoxyd nieder, während die anderen Metallsalze in der Auflösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Um nun das Silber daraus zu erhalten, schmilzt man in einem Tiegel doppelt so viel Pottasche, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man, nach und nach, ein wenig vom Silbersalze ein, welches dann unter Entwickelung von Sauerstoffgas und kohlensaurem Gas reducirt wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einem Klumpen am Boden gesammelt hat. Wenn man das Silbersalz mit der Pottasche direct mengt, und sie darauf mit einander zusammenschmilzt, so kommt das Gemenge während der Zersetzung in Gährung, und man verliert dadurch viel Silber, daſs es an den Wänden des Tiegels umhergespritzt wird; überdieſs kann auch die geschmolzene Pottasche leicht über den Rand des Tiegels steigen.

Reines Silber hat von allen Metallen die weiſseste Farbe, und nimmt die schönste Politur an. Es ist nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; ein Gran Silber kann zu einem Drathe von 400 Fuſs Länge ausgezogen werden. Ein Drath von 0,3 Linie an Durchmesser, trägt, nach von Sickingen, 20 Pfund 11 Unzen, ehe es bricht. Das Silber schmilzt bei einer noch niedrigeren Temperatur, als Gold und Kupfer, ungefähr bei + 540°. Bei einer

sehr hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennspiegels, geräth es ins Kochen und verfliegt. Es ist jedoch dabei zu bemerken, dafs poliertes Silber gar nicht im Brennpunkt bei einer Temperatur schmilzt, die das Platina in Flufs bringt, weil die glatte Oberfläche des Silbers die Lichtstrahlen unzersetzt reflectirt. Wenn vollkommen reines Silber erstarrt, bildet sich eine kleine Vegetation an der Oberfläche des Silbers, wobei bisweilen Silber verspritzt. Man nennt dieses das Spritzen des Silbers. Die Ursache dieser Erscheinung war lange unbekannt, aber neulich hat Lucas gezeigt, dafs es davon herrührt, dafs das Silber im Schmelzen eine kleine Menge Sauerstoffgas aufnimmt, die im Augenblick des Erstarrens fortgeht. Dafs es sich so verhält, hat Lucas dadurch bewiesen, dafs 1) wenn einige Pfund geschmolzenes Silber unter einer gläsernen Glocke, die auch mit Wasser gefüllt ist, in Wasser gegossen werden, sich vom erstarrenden Silber eine kleine Menge Luft entwickelt, die beinahe reines Sauerstoffgas ist, und 2) wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers kurz vor dem Gestehen mit Kohlenstaub bedeckt wird, das Metall nicht spritzt, sondern seine Oberfläche statt dessen von feinen Krystallnetzen durchwebt wird. Ein Gehalt von 1 pC. Kupfer ist schon hinreichend, das Silber von der Aufnahme des Sauerstoffs und folglich vom Spritzen abzuhalten.

Wenn man das Silber langsam kalt werden läfst, so erhält man dann und wann gröfsere Krystalle davon, welche entweder 4seitige Pyramiden, oder regelmäfsige Octaëder sind. Bei der Reduction in der galvanischen Säule erhält man das Silber krystallisirt, zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfel mit abgestumpften Kanten. Das eigenthümliche Gewicht des Silbers ist zwischen 10,474 bis 10,542.

Es hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, und wird, für sich, bei keiner Temperatur weder von der Luft, noch vom Wasser oxydirt. Bei sehr hohen Temperaturen kann jedoch das Silber unter gewissen Umständen zur Oxydation gebracht werden, z. B. wenn man mit

einem sehr feinen Silberblatte eine starke galvanische Batterie entladet, oder wenn man auf einer glühenden Kohle das Silber einem Strom von Sauerstoffgas aussetzt, wobei es, nach Vauquelins Versuchen, mit einer conischen Flamme brennt, die unten gelb, in der Mitte purpurfarbig und oben blau ist. Fängt man den sich dabei bildenden Rauch auf, so findet man, dafs er aus Silberoxyd besteht. Durch Beimischung fremder Stoffe, die bei einer höheren Temperatur zum Silberoxyd Verwandtschaft äufsern, kann man bisweilen in einer Hitze, wobei das Metall schmilzt, eine geringe Quantität Silber oxydiren, wobei sich dann ein gelbes Glas bildet. Salpetersäure ist für Silber das beste Auflösungsmittel. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Salzsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen; seine Oberfläche wird jedoch, eine Zeit lang damit digerirt, mit salzsaurem Silberoxyd bedeckt. Das Silber widersteht bei der Glühhitze, besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platinatiegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden, von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden. Vom Silber kennen wir bisjetzt nur zwei Oxydationsstufen, Oxyd und Superoxyd *).

---

*) Faraday giebt an, dafs das Silber eine noch niedrigere Oxydationsstufe haben soll, als die, welche in den Silbersalzen die Basis bildet. Man erhält sie, nach seinen Versuchen, wenn gewöhnliches Silberoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. Die Auflösung wird vom Unaufgelösten, welches Knallsilber ist, abfiltrirt und bei gelinder Wärme abgedampft, bis das Ammoniak verflogen ist, das Oxyd bleibt alsdann als ein schwarzes Pulver zurück. Bei der Bildung dieser Oxydationsstufe soll sich Stickstoffgas entwickeln. Dieses Oxyd soll $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff als das gewöhnliche enthalten. Da Faraday angiebt, dafs salzsaure Salze aus der ammoniakalischen Flüssigkeit gewöhnliches salzsaures Silber niederschlagen, und da man im

a) Das Oxyd erhält man, wenn das Silber in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit kaustischem Kali oder mit Kalkwasser gefällt wird. Es hat eine graubraune Farbe und wird beim Trocknen dunkel. Es enthält, nach Thenard's und Gay Lussac's Versuchen, kein Wasser, und bildet also kein Hydrat. Stellt man dieses Oxyd ins Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab, und bildet ein schwarzes Pulver. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses ein Suboxyd oder ob es reducirtes metallisches Silber sei. Es ist unbekannt, ob das Silberoxyd von kaustischen, feuerfesten Alkalien aufgelöst wird. Mit kaustischem Ammoniak verbindet es sich zu einem, wegen seiner heftig explodirenden Eigenschaft, sehr gefährlichen Körper, Knallsilber genannt. Es wurde im Jahr 1788 von Berthollet entdeckt. Man erhält dieses Präparat, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Kalkwasser niedergeschlagen, und das Oxyd auf ein Filtrum gebracht wird; man wäscht es sodann aus, und legt es auf Löschpapier, damit dieses so viel als möglich das Wasser einziehe. Das noch nasse Oxyd wird darauf mit kaustischem Ammoniak übergossen, womit man es einige Stunden in Berührung läfst. Man giefst darauf die Flüssigkeit ab und legt das schwarze Pulver sehr vorsichtig in sehr kleinen Quantitäten auf Löschpapier. Dieses schwarze Pulver ist das Knallsilber. Drückt man es mit einem harten Körper, während es noch nafs ist, so explodirt es mit einer beispiellosen Heftigkeit, und wenn es trocken ist, braucht man zuweilen es nur mit einem Federkiel

---

Allgemeinen gefunden hat, dafs die Ammoniakauflösung, unter Abdampfung, Knallsilber in kleinen Krystallen giebt, so scheint Faraday's Angabe einer nähern Untersuchung zu bedürfen, ehe sie für richtig angenommen werden kann. Thenard glaubte bei seinen Versuchen über das Superoxyd des Wasserstoffs gefunden zu haben, dafs sowohl Silberoxyd, als salpetersaures Silberoxyd, durch Behandlung mit einem sehr verdünnten Wasserstoff-Superoxyd, in ein niedrigeres Silberoxyd, als in das gewöhnliche, verwandelt wird; aber er hat diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

zu berühren. Ich muſs jüngere Leser darauf aufmerksam machen, deren Neugierde von den ungewöhnlich heftigen Wirkungen dieses Präparats gereitzt werden könnte, daſs es auch in den Händen erfahrener und vorsichtiger Chemiker gefährlich gewesen ist und Unglück verursacht hat. Man würde das Leben wagen, wenn man versuchte es in eine Glasflasche hineinzubringen. Die vom Knallsilber abgegossene Flüssigkeit enthält eine Auflösung davon im kaustischen Ammoniak. Es wird bei dem Abdampfen etwas davon zersetzt. Silber wird reducirt, und es entwickelt sich Stickstoffgas, und während daſs das Ammoniak verfliegt, schieſsen kleine, undurchsichtige, glänzende Krystalle an, die, wenn sie in der Flüssigkeit selbst mit einem harten Körper berührt werden, explodiren, das Gefäſs in Stücken schlagen, und die Flüssigkeit umherwerfen. Die Ursache dieser Explosion ist leicht einzusehen. Das Ammoniak reducirt das Oxyd und bringt in einem Augenblick Wasser und Stickstoffgas hervor; aber es ist dabei sonderbar genug, daſs so kleine Ursachen die Verwandtschaften zu heben im Stande sind, die dem Knallsilber seine Existenz gaben. Man kann sich jedoch vorstellen, daſs diese Verwandtschaften so nahe gleich sind, daſs der geringste Umstand der Verwandtschaft des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff des Silberoxyds das Uebergewicht giebt. So lange das Knallsilber noch in aufgelöster Form da ist, wird es langsamer zersetzt und kann gekocht werden, ohne zu explodiren; aber hat es einmal feste Form angenommen, so ist ein ganz gelinder Stoſs hinreichend, um es zu zerstören. — Nach Bucholz's Versuchen wird das Silberoxyd in sehr kleiner Quantität in Barytwasser aufgelöst. Im Schmelzen wird das Silberoxyd in Glasflüssen aufgelöst, welche davon eine gelbe Farbe annehmen. Man bereitet von diesem Oxyd auf folgende Art eine gelbe Emaille: 3 Theile Bleiglas und 1 Theil zum groben Pulver zerriebenes Flintglas, werden mit einer Auflösung von $\frac{1}{2}$ Theil Silber in Salpetersäure übergossen, worauf das Gemenge unter Umrühren abgedampft und gegen Staub wohl verwahrt wird.

Die trockene Masse wird geschmolzen ausgegossen. Zum feinen Pulver gerieben, wird es darauf zum Emailmalen angewandt. Wenn das aufgelegte Gemälde geschmolzen ist, hält man es, noch glühend, in den Rauch brennender Vegetabilien, wobei die schöne gelbe Farbe zum Vorschein kommt. Das Silberoxyd besteht aus 93,11 Th. Silber und 6,89 Th. Sauerstoff; oder 100 Th. Silber nehmen 7,3986 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Superoxyd wurde von Ritter entdeckt. Man erhält es an dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladet wird. Es schiefst, nach Ritter, in 3 bis 4 Linien langen, metallischglänzenden Krystallnadeln an, die sich kreutzweise abschneiden. Nach von Grotthufs soll es Tetraëder bilden. Mit Salzsäure behandelt, giebt es salzsaures Silberoxyd und oxydirt salzsaures Gas; und von Grotthufs giebt an, dafs es, in Ammoniak gelegt, Stickgas mit so vieler Heftigkeit entwickelt, dafs die Theile des Oxyds mit einer raketenähnlichen Bewegung in der Flüssigkeit herumgetrieben werden, und die ganze Masse in einigen Augenblicken zum Schaum wird. Mit Phosphor gemischt, verpufft es durch einen Hammerschlag. Erhitzt wird es mit Zerknistern zersetzt und giebt reines Silber.

Mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht zur bleigrauen, metallischen Masse, die leichtflüssiger als das Silber, krystallinisch und so weich ist, dafs sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Diese Verbindung kommt auch in der Natur vor, zuweilen in Krystallen, zuweilen in Dendriten oder Stücken. Sie ist so weich, dafs der König August in Pohlen aus einigen Stücken Schwefelsilber Medaillen schlagen liefs, die unter seiner Regierung aus den Silbergruben in Sachsen erhalten wurden. Der Schwefel hat zum Silber eine sehr grofse Verwandtschaft, so dafs es schwer ist, diese Verbindung durch Röstung zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Salpeter verliert man oft Silber durchs Aufbrausen. Die am meisten ökonomische Methode, das Silber zu reduciren, ist die

Schwefelverbindung zu schmelzen und sie darauf mit einem glühenden Eisen umzurühren, bis man sieht, dafs die Masse Schwefeleisen und metallisches Silber gebildet hat, welches nachher durch Umschmelzung mit Salpeter und etwas Borax vom Eisen gereinigt wird. Schwefelsilber kann mit Silber in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Wenn man Silber lange in Wohnzimmern aufbewahrt, läuft die Oberfläche mit einer anfangs dunkelen, gelblichen Farbe, die endlich immer schwärzer wird, an. Dieser Anlauf ist Schwefelsilber, von dem Schwefel verursacht, welches durch die Ausdünstungen von Menschen und Thieren erzeugt wird; daher läuft das Silber an den Orten besonders stark an, wo schwefelhaltige Mineralien, z. B. Steinkohlen gebrannt werden, so wie in England, oder wenn man eingelaugte Fische, verfaulte Eier u. a. mit silbernen Löffeln berührt. Man reinigt ein so angelaufenes Silber leicht mit Rufs und Essig, oder am besten mit einer Auflösung von mineralischen Chameleon (Salpeter, welches im Verbrennen mit Manganoxyd zersetzt worden ist). Schwefelsilber wird noch erhalten, wenn Silbersalze durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden, oder wenn Silber im Schmelzen von Schwefelalkali aufgelöst und das Schwefelalkali darauf mit Wasser ausgezogen wird. 100 Th. Silber nehmen 14,883 Th. Schwefel auf, oder 100 Th. Schwefelsilber bestehen aus 87,05 Th. Silber und 12,95 Th. Schwefel. Schwefelsilber verbindet sich leicht mit Schwefelantimon. Diese Verbindung, Rothgültigerz genannt, kommt in der Natur krystallisirt vor. Sie hat eine schöne, rothe Farbe und ist nicht selten durchsichtig. Das Silber und das Antimon sind darin mit einer gleichen Quantität Schwefel verbunden. Man glaubte lange, dafs die Verbindung Antimonoxyd enthielt, aber von Bonsdorff hat gezeigt, dafs es keine Spur von Sauerstoff enthält.

Silber verbindet sich sehr leicht auch mit Phosphor. Die Verbindung ist weifs, krystallinisch, körnig im Bruch, spröde, und läfst sich mit dem Messer schneiden. Das Silber verbindet sich im Schmelzen mit mehr Phosphor, als

es nach dem Erkalten zurückhalten kann; es scheidet sich dann ein Theil des Phosphors ab und verbrennt, wenn die Masse erstarrt. Diese Verbindung soll aus 80 Th. Silber und 20 Th. Phosphor bestehen.

Das Silber verbindet sich im Zusammenschmelzen sehr leicht mit einer Quantität Kohlenstoff, welche bei der Auflösung des Metalls wieder abgeschieden wird. Man hat angegeben, dafs es in der elektrischen Säule auch mit Wasserstoff verbunden werden kann, aber dieses erfordert Bestätigung.

Die Legirungen des Silbers mit den Metallen der Alkalien und der Erden sind noch unbekannt. Stromeyer hat gezeigt, dafs es, ebenso wie Eisen, mit Silicium zusammengeschmolzen werden kann. Mit Arsenik verbindet sich das Silber leicht und behält einen Theil davon sogar im strengsten Feuer. Die Verbindung ist unschmelzbar. Diese Verbindung kommt in der Natur vor, obgleich sie sehr selten ist; von den Mineralogen wird sie Arseniksilber genannt. Mit Wolfram verbindet es sich beim Zusammenschmelzen, nach d'Elhujars Versuchen. Mangan und Silber werden durch Schmelzen verbunden und können durch Coupellirung von einander getrennt werden. Silber und Antimon geben eine spröde Metallmasse, die durch Schmelzung unter dem Zutritt der Luft leicht zersetzt wird, während dafs Antimon zum weifsen Oxyd verbrennt, welches sich sublimirt und als ein Rauch entweicht. Diese Verbindung kommt im Mineralreich vor und wird da Antimonsilber genannt. — Silber und Zink geben eine spröde Metallmasse. Zinn giebt mit Silber eine spröde Masse, und eine sehr kleine Portion Zinn ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Silbers zu zerstören. Die beste Art, sie zu trennen, ist, das Gemenge durch die Feile zu zerkleinern und die Feilspäne mit salzsaurem Quecksilberoxyd zu destilliren. Das Silber verbindet sich nicht mit Kobalt. Schmilzt man beide zusammen, so findet man sie nach dem Erkalten von einander getrennt. Das Silber enthält jedoch ein wenig Kobalt, das es spröde macht, und das Kobalt enthält ein wenig Silber, wovon es eine hellere Farbe hat. Silber und Eisen schmelzen

leicht zusammen, und sie können nicht durch Abtreibung mit Blei abgeschieden werden, sondern sie müssen entweder durch Auflösung oder durch Schmelzung mit Borax und Salpeter getrennt werden. Man kann sie ebenfalls trennen, wenn das Gemenge mit Schwefelblei zusammengeschmolzen und das bleihaltige Silber nachher abgetrieben wird, so wie ich es unten erwähnen werde. Das Silber wird leicht mit Wismuth zur spröden Metallmasse verbunden, die durch Abtreiben wieder zersetzt wird, ebenso wie die Verbindung des Silbers mit Blei. Silber und Blei schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur, als das Silber allein, zusammen. Das Gemenge ist geschmeidig und wird durch Glühen zersetzt, so wie ich es schon erwähnt habe und weiter unten anführen werde. Nickel und Silber schmelzen leicht zusammen; die Verbindung ist geschmeidig. Silber verbindet sich auf mehrerlei Weise mit dem Quecksilber. Man erhält es am leichtesten durch Schmelzung von Silberblättern in Quecksilber; dieses Amalgama krystallisirt leicht beim Erkalten. Man bedient sich desselben zur Versilberung, auf gleiche Weise, wie ich es bei der Vergoldung mit Goldamalgama erwähnt habe.

Silber und Kupfer verbinden sich sehr leicht und machen unser gewöhnliches Arbeitssilber aus. Man versetzt das Silber darin deswegen mit Kupfer, weil das Silber dadurch härter wird und sich weniger leicht abnutzt, ohne dadurch merkbar an Geschmeidigkeit zu verlieren. Durch einen gröfseren Zusatz von Kupfer wird das Silber röthlich und das Arbeitssilber hat gemeiniglich eine weniger weifse Farbe, als das reine. Um die Quantität von Silber in den vorkommenden verschiedenen Legirungen von Silber mit einiger Leichtigkeit bestimmen zu können, bezeichnet man, wie viel reines Silber sich in einer Münz-Mark Werksilber befindet. Eine Mark Münzgewicht hat 16 Loth, und jedes dieser Lothe wird in 18 Grän getheilt, die 274 Afs in Victualiengewicht gleich kommen; 1 Loth Münzgewicht ist also etwas weniger als 1 Loth Victualiengewicht, welches $276\frac{1}{2}$ Afs enthält. Wenn auf 16 Loth Arbeitssilber 14 Loth Silber und 2 Loth

Kupfer sich befinden, nennt man dieses Silber 14löthig; enthält es nur 12 vom ersteren, so heifst es 12 löthig u. s. w. Der schwedische Species-Reichsthaler hält 14 Loth und 1 Grän feines Silber aufs Pfund, und er wiegt $2\frac{2}{3}$ Loth Münzgewicht, oder etwas weniger als $2\frac{2}{11}$ Loth Victualiengewicht. Da man bei der Ausmünzung im Grofsen gerade bis auf die letztere Zahl weder das Gewicht des Münzstücks, noch die Löthigkeit des Silbers treffen kann, so wird ein Remedium erlaubt, innerhalb welchem der Gehalt und das Gewicht, oder wie man sagt, Schrot und Korn, etwas gröfser oder geringer, als die Vorschrift sein kann, welches doch niemals so bedeutend werden darf, dafs nicht die Münze in einem gröfseren Posten gleichen Silberwerth hat, er mag gerechnet oder gewogen werden. — Das in Schweden zu Hausgeräthen bearbeitete Silber mufs, nach den Verordnungen, 13 Loth $4\frac{1}{2}$ Grän Silber enthalten, mit einem Remedium von $2\frac{1}{4}$ Grän. Um die Goldschmiede zu hindern, den Käufer durch einen zu grofsen Zusatz von Kupfer zu betrügen, unterhält der Staat ein Controllwerk, wo jedes verfertigte Stück Silber auf seinem Silbergehalt geprüft, und wenn es nachher richtig gefunden, mit dem Stempel des Controll-Comptoirs versehen wird; es erhält dann den Namen controllirtes Silber. Findet es sich, dafs das Silber nicht mehr als 13 Loth Silber auf die Mark enthält, so erhält man zwar die Erlaubnifs, es mit dem Stempel zu versehen, aber dieses geschieht dann gegen eine doppelte Stempelabgabe. Diese ist so eingerichtet, dafs der Goldschmid dabei am meisten leidet; denn die wenigen Grän Silber, die dem Käufer fehlen, haben keinen grofsen Werth, und sind weit weniger werth, als die vermehrte Stempelabgabe. Findet es sich, dafs die Arbeit weniger als 13löthig ist, so wird sie bei dem Controlliren zerschlagen und die Stücke werden dem Goldschmid wieder zugestellt. Die Controllirung geschieht auf die Art, dafs ganz kleine Stücke von der unteren Seite der noch unpolirten Arbeit abgeschabt, genau gewogen und mit Blei abgetrieben werden, wobei dieses das Kupfer in Schlacke verwandelt und das Silber

zurückläſst; das rückständige Silberkorn wird sodann gewogen und der Silbergehalt bemerkt. Diese Arbeit fordert viel Uebung, um so im Kleinen mit gehöriger Genauigkeit bewerkstelligt werden zu können.

Die Operation, wodurch das Kupfer durch Zusammenschmelzung mit Blei und durch die Verschlackung des Blei's und des Kupfers vom Silber abgeschieden wird, nennt man das Coupelliren, Abtreiben auf der Kapelle, und sie gründet sich darauf, daſs das Oxyd des Blei's mit dem des Kupfers eine schmelzbare Masse bidlet, die vom Metall selbst abflieſst und in die Poren der Kapelle, auf welcher man die Metallmischung verbrennt, eindringt.

Die Kapelle wird entweder von wohl ausgelaugter Birkenasche, oder aus Knochenasche gemacht, oder aus einer Mischung von beiden. Sie wird auf die Art gemacht, daſs eine Form von Messing, die tiefer ist, als die Dicke der Kapelle betragen soll, mit der etwas angefeuchteten Asche gefüllt wird, welche nachher mit einem Stück Stahl, dessen Bodenfläche poliert ist, und beinahe dieselbe Rundung wie ein Uhrglas hat, in der Form zusammengedrückt wird. Der Stahl wird mit einigen sehr starken Hammerschlägen niedergestoſsen, und man muſs alle Asche auf einmal einlegen, denn sonst theilt sich die Kapelle in Schichten, wenn man sie erhitzt. Sie wird sehr behutsam getrocknet und vor dem Gebrauch geglüht. Ein Theil vom Gewicht der Kapellenmasse saugt beim Abtreiben das durch 2 Th. Blei gebildete Glas ein, wornach man also die Gröſse der Kapelle wählt. Wenn man Blei und Kupfer allein zusammenschmilzt, wird 1 Th. Kupfer von 6 Th. Blei zur Schlacke gebracht; aber wenn das Kupfer mit Silber legirt ist, muſs eine weit gröſsere Quantität Blei dazu angewandt werden. Man hat die Menge des erforderlichen Blei's nach folgenden Verhältnissen bestimmt: 1 Th. Kupfer mit 30 Th. Silber fordern 128 Th. Blei, mit 15 Th. Silber 96 Th. Blei, mit 7 Th. Silber 64 Th. Blei, mit 4 Th. Silber 56 Th. Blei, mit 3 Th. Silber 40 Th. Blei, mit 1 Th. Silber 30 Th. Blei, mit

$\frac{1}{2}$ Silber 20 Th. Blei, und mit $\frac{1}{15}$ Silber 17 Th. Blei. — Es versteht sich, dafs das Blei, dessen man sich hiezu bedient, ganz silberfrei sein mufs; oder wenn es Silber enthält, so mufs dieser Gehalt aufs Genaueste bestimmt sein, um abgerechnet werden zu können. Um nun im Voraus die Löthigkeit des Silbers ungefähr bestimmen zu können, bedient man sich der Probiernadeln und des Probiersteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht, und enthalten 16- bis 1löthiges Silber; dieser ist, so wie ich es vorher beim Golde angeführt habe, eine feine, schwarze Trappart, die man eben geschliffen hat, und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht hat, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt wird. Auf diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so dafs man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesem macht man nachher Striche mit den Probiernadeln, welche dem Silber an Löthigkeit zunächst zu liegen scheinen, und schliefst dann von dem Striche der Probiernadel, die mit der Farbe des Strichs, den man mit dem Silber gemacht hatte, am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt desselben. Das Silber wird darauf mit einem polierten Hammer auf einem polierten Ambofs zu dünnem Bleche ausgehämmert, und dieses Blech wird in kleine 4seitige Stückchen geschnitten. Man wiegt es genau und wickelt es nachher in ein wenig dünnes, ausgehämmertes Blei ein, dessen Gewicht bekannt ist, und welches von dem übrigen Blei, womit das Silber abgetrieben werden soll, abgezogen wird.

Die Operation wird in einem eigenen Ofen gemacht, dessen Muffel einem Backofen der Form nach ähnlich ist. Die Feuerung geschieht rings um die Muffel, und in diese werden die Kapellen eingesetzt. Sobald die Muffel bis auf dem halben Boden weifsglüht, ist sie fürs Abtreiben hinreichend warm. Man setzt dann die leere Kapelle ein, welche allmählig tiefer und tiefer hineingeführt wird, bis sie zu glühen anfängt. Das abgewogene Blei wird darauf eingelegt, und um es bald zum Oxydiren zu bringen, legt man in den Muffelmund eine vorher geglühete Kohle.

Nachdem die Oberfläche des Blei's in Bewegung gekommen ist, oder, wie man sagt, treibt, legt man das in Blei eingewickelte Silber am liebsten auf der inneren Kante der Kapelle, und mit der Vorsicht, dafs die glatte Oberfläche der Kapelle nicht davon berieben oder beschädigt wird. Man vermindert dann die Hitze dadurch, dafs die Kohle nicht wieder in die Oeffnung der Muffel gelegt wird, damit das Blei überall gleich abtreibe, wobei ein kleiner Rauch vom Blei in die Höhe steigt und sich gegen das Gewölbe der Muffel erhebt. Man erhält das Blei bei einem gleichmäfsigen Treiben, welches dieses jetzt beschriebene doch nicht übersteigen darf; man hütet sich indefs auf einer anderen Seite, dafs die Temperatur nicht so niedrig wird, dafs das Bleiglas nicht mehr fliefst. Je mehr Blei verbrannt ist, je schwerflüssiger wird die rückständige, silberhaltige Metallmasse. Wenn daher die Kugel sich zu runden und mit Regenbogenfarben auf der Oberfläche zu spielen anfängt, legt man wieder eine Kohle in den Mund der Muffel hinein, bis das Silber geblickt hat, das heifst, bis dafs, wenn alles Blei verbrannt ist, das Silber mit spiegelglänzender Oberfläche zurückbleibt. Man läfst es nach dem Blicken einige Minuten in der Muffel stehen, damit alles Bleiglas von der Kapelle eingesogen werden kann, und kühlt darauf das Silber langsam ab, welches dadurch geschieht, dafs die Kapelle allmählig hervorgerückt wird; und sobald das Silber erstarrt ist, löst man es, so heifs wie es ist, vom Glase des Bodens der Kapelle ab. Je gröfser das Korn ist, je mehr Vorsicht mufs man beim Erkalten anwenden, wenn es nicht spritzen soll, wobei leicht etwas Silber verloren geht. Man kratzt das Bleioxyd vom erkalteten Korn ab, und wiegt es. Der Gewichtsverlust bei der Operation war der Gehalt des Silbers an Kupfer oder anderen brennbaren Metallen. Goldschmiede verrichten im Grofsen diesen Prozefs, um ein sehr kupferhaltiges Silber zu reinigen, wobei sie sich eines Tests bedienen, so wie man es bei der letzten Umschmelzung des Silbers bei den Silberwerken macht.

Man hat aufserdem mehrere Methoden, das Silber vom

Kupfer zu reinigen: *a)* Die Saigerung, eine Methode, deren man sich im Grofsen bedient, und die darin besteht, dafs man silberhaltiges Kupfer mit $2\frac{1}{2}$ Th. Blei schmilzt, worauf diese geschmolzene Masse zu dicken, runden Kuchen ausgegossen wird. Diese werden darauf in einen eigenen Ofen gelegt, wo die Hitze hinreichend ist, um die Legirung von Blei und Silber, aber nicht das Kupfer zu schmelzen. Das Blei und das Silber fliefsen dann aus und lassen das Kupfer, ein wenig bleihaltig, ungeschmolzen zurück. Das Silber wird darauf durch Abtreiben gereinigt. *b)* Durch Auflösung in Salpetersäure, oder am besten in kochender, concentrirter Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt worden ist; das Silber wird aus der Auflösung mit Kupfer gefällt. Das Silber wird dann in dunklen Metallschuppen gefällt, die gut ausgewaschen, mit einem Gemenge von Salpeter und Borax zusammengerieben, und zuletzt in einem Tiegel zusammen geschmolzen werden. Der Salpeter verbrennt das Kupfer, welches bei der Fällung dem Silber gefolgt ist, und der Regulus wird rein. Diese Methode hat vor den übrigen den Vorzug, dafs die Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zur Krystallisation eingekocht, eine Quantität Kupfervitriol giebt, welche die Arbeit bezahlt. *c)* Durch Auflösung und Niederschlagen mit Kochsalz, auf die oben angeführte Weise; und *d)* durch Auflösung und Niederschlagung des Kupferoxyds mit kohlensaurem Alkali; wobei man jedoch so genau den Punkt des Niederschlagens nicht treffen kann, dafs nicht Kupfer in der Auflösung zurückbleibt oder Silberoxyd niedergeschlagen wird. Beide werden zwar auf einmal niedergeschlagen, aber nachdem sie eine Weile digerirt worden sind, schlägt das kohlensaure Silberoxyd das aufgelöste Kupferoxyd nieder. Silbernen Geschirren giebt man eine weifsere Oberfläche, als sie es in Ansehung des Kupfergehalts sonst haben würden, durch eine Operation, die man das Weifskochen nennt, und welche so geschieht, dafs man das Silber in einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz kocht, von der das Kupfer aufgelöst wird,

und

und das Silber an der äufsersten Oberfläche rein zurückbleibt.

Silbersalze.

Diese zeichnen sich dadurch aus, dafs sie nicht gefärbt sind, und einen äufserst unangenehmen, metallischen Geschmack haben. Sie geben, mit Salzsäure gemischt, einen weifsen Niederschlag, welcher sich im Tageslicht schwärzt, und vor dem Löthrohr auf Kohle zu Silber reducirt wird; sie werden von allen hierauf folgenden Metallen zersetzt, indem das Silber metallisch ausgeschieden wird. Sie werden alle mehr oder weniger leicht vom kaustischen Ammoniak aufgelöst. Salze von Zinnoxydul und von Eisenoxydul, schlagen auch das Silber in metallischer Form nieder, und bei den Eisenoxydulsalzen trifft der merkwürdige Umstand ein, dafs, wenn die Oxydsalze im Kochen von Silber zu Oxydulsalzen reducirt werden, die Oxydulsalze dagegen das Silberoxyd bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzen, und sich auf Kosten desselben in Oxydsalze verwandeln. So z. B. wird Silber durch Kochen in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd aufgelöst, welches davon eine grüne Farbe annimmt; aber beim Erkalten schlägt sich das Silber wieder in metallischer Form nieder, und die Auflösung nimmt in demselben Verhältnifs ihre rothe Farbe wieder an. Die meisten Silbersalze werden vom Sonnenlicht schwarz gefärbt, behalten jedoch im Dunkeln ihre weifse Farbe.

Schwefelsaures Silberoxyd erhält man, wenn Silber in gleichen Theilen kochender Schwefelsäure aufgelöst wird. Es entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und man erhält endlich eine weifse Salzmasse, die bei einer gelind erhöheten Temperatur schmilzt, und bei einer noch höheren zersetzt wird und reducirtes Silber zurückläfst. Schwefelsaures Silberoxyd löst sich in 88 Th. kochenden Wassers auf, und krystallisirt gröfstentheils daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln. Man kann es auch erhalten, wenn salpetersaures Silberoxyd mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron nieder-

geschlagen wird; aber da es in kaltem Wasser ziemlich auflöslich ist, so bleibt vieles in der Flüssigkeit zurück, und wird vom Waschwasser aufgelöst. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz durch eine Auflösung in Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{3}$ Salpeter zu bereiten. Dieses Auflösungmittel soll in dem Fall sehr ökonomisch sein, wenn man das Silber durch Niederschlagen mit Kupfer oder Kochsalz reinigen will. Schweflichtsaures Silberoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure übergossen, oder als ein Silbersalz mit einem schweflichtsauren Neutralsalze, oder auch mit schweflichter Säure niedergeschlagen wird. Das Salz setzt sich in kleinen glänzenden, weifsen Krystallnadeln ab, die sich nicht in der Luft, und, nach Fourcroy, auch nicht im Sonnenlicht verändern. Die unterschweflichte Säure hat, nach Herschels Versuchen, eine ausgezeichnet grofse Verwandtschaft zum Silberoxyd, obgleich die Verbindung nicht von langer Dauer ist, und sehr bald zersetzt wird. Wenn man einer verdünnten Auflösung von neutralem, salpetersaurem Silberoxyd, in kleinen Portionen, eine verdünnte Auflösung eines neutralen unterschweflichtsauren Salzes zumischt, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken wieder aufgelöst wird. Setzt man allmählig so viel zu, dafs der Niederschlag beständig wird, aber nicht so, dafs sich das Silbersalz völlig zersetzt, so bekommt man eine schmutziggraue, flockige Masse, die sich unverändert erhält; und die Flüssigkeit, die unterschweflichtsaures Silberoxyd enthält, hat einen zuckersüfsen Geschmack, und wird von Salzsäure oder ihren Salzen nicht niedergeschlagen. Setzt man aber einen Ueberschufs vom Fällungsmittel zu, so wird der Niederschlag zu Schwefelsilber reducirt, und das Fällungsmittel in ein schwefelsaures Salz verwandelt. Sogar das neutrale unterschweflichtsaure Silberoxyd wird allmählig zerstört und ein Theil davon in schwefelsaures, ein anderer Theil in Schwefelsilber verwandelt. Schlägt man unterschweflichtsauren Baryt mit Schwefelsäure nieder, und setzt im Augenblick des

Niederschlagens salzsaures Silber zu, so wird dieses aufgelöst. Die Flüssigkeit bekommt einen zuckersüſsen Geschmack, und wenn man sie filtrirt und Alkohol zusetzt, so wird das unterschweflichtsaure Silberoxyd niedergeschlagen. Diese Säure hat also eine stärkere Verwandtschaft zum Silber, als irgend eine andere. Sie bildet eine Menge sehr merkwürdiger Doppelsalze mit dem Silberoxyd und mit mehreren Basen, wovon das Weitere unten erwähnt werden soll. Salpetersaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man Silber in Salpetersäure auflöst. Die Auflösung schieſst bei der Abkühlung in undurchsichtigen, tafelförmigen oder schuppigen, in der Luft unveränderlichen Krystallen an. Es bedarf zu seiner Auflösung ein gleiches Gewicht kalten Wassers, und kochender Alkohol löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichts davon auf, welches jedoch beim Erkalten gröſstentheils niedergeschlagen wird. Dieses Salz verändert nicht, so wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustinctur, oder des damit bestrichenen Papiers. Das Salz nimmt vom Sonnenlicht eine schwarze Farbe an, schmilzt bei einer erhöheten Temperatur zu einer farbenlosen Salzmasse, die, bei einer noch höheren, eine schwarze Farbe annimmt. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd auf einen Amboſs von Eisen, und höchstens ein halbes Gran Phosphor darauf, und giebt nachher einen Schlag mit einem Hammer, so entsteht eine Verpuffung mit starkem Knall; diesen Versuch kann man mit einer gröſseren Quantität nicht anstellen, weil es sonst leicht schädliche Folgen haben kann. Wird Phosphor in eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und läſst endlich eine hohle Rinde von Silber zurück. Madame Fulham fand, daſs, wenn ein Stück Seide in eine Auflösung des neutralen Salzes eingetaucht, und darauf in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke gehängt wird, sich das Zeug erst braun färbt und darauf metallisch wird, je nachdem die Reduction des Silbers fortfährt; die Oberfläche hat aber ein unebenes, metallisches Ansehen, und spielt hie

und da mit den Farben des Regenbogens. Auch wenn die Auflösung dieses Salzes mit Kohle gekocht, oder mit einem eingelegten Stück Kohle dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, reducirt sich, nach Rumford's Versuchen, das Silber auf der Kohle. Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser giebt allen thierischen Stoffen, die damit bestrichen werden, eine schwarze, oder, wenn die Auflösung sehr verdünnt war, eine braune Farbe, und diese Farbe kann nicht weggewaschen werden. Sogar dem Marmor, dem Agat und dem Jaspis, giebt es schwarze Farbe, wenn sie, damit bestrichen, dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Man schwärzt Haare und Bart mit einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Aether, womit die Haare mit der Vorsicht bestrichen werden, daſs die Haut nicht davon getroffen wird, welche auch dadurch schwarz werden würde. Löst man das neutrale Salz in ein wenig mit Gummi versetztem Wasser auf, so kann man sich dieser Auflösung bedienen, um auf Leinewand und Baumwolle zu zeichnen. Man bestreicht vorher die Stelle mit einer Auflösung von Pottasche, und trocknet es, damit das Zeug steif wird und eine glatte Oberfläche annimmt; dann schreibt man mit der Silberauflösung darauf und läſst das Geschriebene eine Weile im Fenster, am besten im Sonnenschein liegen. Nach einem Tage wird die Stelle mit Wasser gewaschen, und das Geschriebene hat jetzt eine schwarze Farbe, die nicht mehr ausgelöscht werden kann. Die Pottasche dient theils um das Zeug steif zu machen, theils um das Silbersalz zu zersetzen und die Einwirkung der Salpetersäure auf das Zeug zu verhindern. Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser widersteht der Fäulniſs besser, als irgend ein anderer Stoff; Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unverändert. Wasser, welches $\frac{1}{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniſs, wenn es noch so lange aufbewahrt wird, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, kann das Silber mit ein Paar Tropfen einer Kochsalzauflösung ausgefällt werden. Salpetersaures Silberoxyd dient als Arzeneimittel, sowohl zum inneren als

zum äufserlichen Gebrauch. Im ersteren Falle wendet man es im krystallisirten Zustande an, und es wird dann in den Officinen *Argentum nitratum* genannt; im letzteren Falle schmilzt man es, bis es eine schwarze Farbe annimmt, giefst die geschmolzene Masse in Formen zu Stangen, die man *causticum lunare* oder *lapis infernalis* nennt, und bedient sich derselben als ein Aetzmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse damit wegzunehmen. Es geschieht oft, dafs man in den Apotheken dieses von kupferhaltigem Silber bereitet erhält; in diesem Fall giebt es eine grüne oder blaugrüne Auflösung, und plagt den Kranken sehr, ätzt aber weniger. Die Ursache dieser Ungleichheit ist, dafs das Silbersalz vom nassen Flecken, den es bei der Berührung unmittelbar trifft, zersetzt wird, und auf diese Stelle seine Wirkung ausübt, ohne sich zu verbreiten. Das Kupfersalz wird dagegen von den Flüssigkeiten der Stelle aufgelöst, verbreitet sich in der Wunde, und reitzt und plagt den Kranken, ohne zu ätzen. Salpetersaures Silberoxyd enthält kein Krystallwasser. — Salpetrichtsaures Silberoxyd mit überschüssiger Basis erhält man, wenn Silberpulver mit einer neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Stunde, oder so lange sich etwas Silber auflöst, gekocht wird, so wie wir es in der Folge bei dem Blei sehen werden. Dieses Silbersalz giebt eine hellgelbe Auflösung, die schwer krystallisirt; abgedampft, bis ihr eigenthümliches Gewicht 2,4 ist, hat sie noch keine Neigung zur Krystallisation; aber noch mehr abgedampft, gesteht sie zu einer Salzmasse. Wird diese mit Wasser übergossen, so zersetzt sich das Salz in ein neutrales, welches aufgelöst wird, und in ein überbasisches, welches als ein gelbes Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Man kann das neutrale Salz auch erhalten, wenn das basische mit Salzsäure neutralisirt und das niedergeschlagene salzsaure Salz abgeschieden wird. Das salpetrichtsaure Salz wird in der Luft zu salpetersaurem oxydirt. Proust entdeckte dieses Salz und sah es als ein salpetersaures Silberoxydul an. Verschiedene der von ihm damit angestellten Versuche ver-

dienen angeführt zu werden. Die Auflösung des basischen Salzes schlug Lackmustinctur als blaue Lackfarbe nieder, und die Auflösung wurde neutral. Coccionelltinctur gab damit eine violette, das salpetersaure Salz dagegen eine Scharlachfarbe, und die Indigauflösung in Schwefelsäure wurde ganz farbenlos, wobei sich Silber reducirte. Kaustisches Ammoniak schlug daraus metallisches Silber nieder, und die Auflösung enthielt nachher keine salpetrichte Säure, sondern Salpetersäure, Ammoniak und Silberoxyd, letzteres im Ueberschuſs von Ammoniak aufgelöst. Tröpfelt man einige Tropfen des basischen, salpetrichtsauren Salzes in kochendes Wasser, so wird das Gemenge zuerst gelb, dann roth und endlich schwarz, und die salpetrichte Säure wird auf Kosten des Oxyds zur Säure oxydirt.

Salzsaures Silberoxyd ist ein unauflösliches, weiſses Pulver, welches aus allen Silbersalzen, die unterschweflichtsauren Salze ausgenommen, gefällt wird, wenn sie mit Salzsäure oder mit salzsauren Salzen behandelt werden. Es hat Anfangs ein groſses Volumen, und ist käseähnlich, aber es sammelt sich in der Wärme zu einer schweren, schneeweiſsen Masse. In Wasser ist es unauflöslich, und man kann den geringsten Gehalt von Salzsäure oder eines salzsauren Salzes in Wasser entdecken, wenn man einen Tropfen einer Auflösung von Silber in Salpetersäure eintröpfelt. Die Flüssigkeit opalisirt nach einigen Augenblicken, und wenn man sie in's Sonnenlicht stellt, so nimmt sie eine weinrothe Farbe an und setzt nach einiger Zeit ein dunkelbraunes Pulver ab. Die Empfindlichkeit von diesem Reagens für Salzsäure ist, nach Pfaff, so groſs, daſs Salzsäure mit $113\frac{2}{3}$ Millionen mal so viel Wasser sich deutlich zu erkennen giebt, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt wird, welches jedoch bei der Mischung von Salzsäure mit $227\frac{1}{3}$ Millionen so viel Wasser kaum merkbar wird. Salzsäure löst das salzsaure Silberoxyd auf, besonders wenn sie concentrirt ist, und je nachdem es abgedampft wird, schieſst das Salz daraus wieder in octaëdrischen Krystallen an. Die Auflö-

sung wird durch Verdünnung mit Wasser niedergeschlagen. Von kaustischem Ammoniak wird es leicht aufgelöst, und das Salz schiefst wieder daraus an, wenn das Ammoniak verdampft. Bei einer wenig erhöheten Temperatur wird es zuerst röthlich und schmilzt nachher zur klaren gelblichen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten weifs ist und an Consistenz dem Horne ähnelt; von den älteren Chemikern erhielt es deswegen den Namen Hornsilber, *Luna cornea*. Geglüht wird es nicht zersetzt, nicht einmal durch Zusatz von Kohle, wenn diese vorher wohl ausgeglüht worden ist; leitet man aber Wasserdämpfe über das schmelzende Salz, oder über das Gemenge mit Kohlenpulver, so erhält man Salzsäure und Sauerstoffgas, und das *Silber wird reducirt*. Salzsaures Silberoxyd hat in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft der übrigen Silbersalze, im Sonnenlicht geschwärzt zu werden. Scheele hat durch interessante Versuche gezeigt, dafs dieses von einer vom Lichte verursachten Reduction des Silberoxyds herrührt; denn als er eine Flasche mit einem Gemenge von Wasser und salzsaurem Silberoxyd eine Zeit, bis zum Schwarzwerden, *im Sonnenscheine stehen liefs* und das Wasser darauf abgofs, so schlug dieses Wasser aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd salzsaures Silberoxyd nieder, und als die schwarze Masse mit kaustischem Ammoniak übergossen wurde, liefs dieses metallisches Silber unaufgelöst zurück. Ich habe aufserdem bei der Lehre vom Lichte diese interessante Erscheinung schon erwähnt. Ich mufs hier nur hinzufügen, dafs, wie lange man auch das salzsaure Silber dem Einflufs des Lichts aussetzen mag, die Zersetzung doch nicht über eine gewisse Grenze geht, die in einer sehr kurzen Zeit erreicht wird, welches Ritter dadurch zu erklären suchte, dafs die an der Oberfläche hervorgebrachte Reduction von einer darunter statt findenden Oxydation der geschwärzten Theile begleitet wird. Man bedient sich beim Analysiren der Unauflöslichkeit des salzsauren Silbers, um die Menge der Salzsäure zu bestimmen. Bei diesen Versuchen ist es am besten, es aus einer warmen Auflösung niederzuschlagen,

und, wenn andere Umstände es nicht verbieten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure ein wenig sauer zu machen, weil der Niederschlag dann leichter abgeschieden wird oder zusammenbackt, wodurch er sich leichter auswaschen läſst. In einer völlig neutralen Flüssigkeit hält sich ein Theil des Niederschlags lange aufgeschlämmt, und die Flüssigkeit sieht milchicht aus, wobei sie gewöhnlich trübe durchs Filtrum geht. Man thut wohl, wenn man sie anfangs mit Wasser wäscht, welches mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt worden ist, weil es sonst bisweilen geschieht, daſs, wenn die Salzauflösung ausgespühlt ist und das reine Wasser zugegossen wird, die Flüssigkeit mit milchichter Trübung durchgeht; eine Eigenschaft, die sehr viele sonst unauflösliche Körper zeigen. — Man wendet bisweilen salzsaures Silberoxyd an, um die Skale an den Thermometern und Barometern zu versilbern. Dieses wird so gemacht, daſs das salzsaure Silber mit 3 Th. calcinirter Pottasche, 1 Th. geschlämmter Kreide und etwas mehr als 1 Th. Kochsalz, genau gemischt wird. Nachdem man die Oberfläche des Messings mit Hutfilz und Trippel wohl reingemacht hat, wird sie mit Salzwasser angefeuchtet und ein wenig von der Mischung mit dem Finger darüber eingerieben, bis die Oberfläche des Metalls mit Silber überzogen ist. Das Pulver wird dann wohl abgewaschen und das versilberte mit einem weichen wollenen Lappen abgetrocknet, wornach es mit einem farbenlosen Firniſs überzogen werden muſs. Oxydirt salzsaures Silberoxyd erhält man, wenn Wasser mit dem Superoxydul der Salzsäure gesättigt wird, welches mit überschüssigem, kohlensaurem Silberoxyd gemengt worden ist. Das Salz ist in Wasser leicht auflöslich. 2 Th. kochendheiſses Wasser lösen einen Theil des Salzes auf, welches beim Erkalten zum Theil in kleinen, undurchsichtigen, rhomboidalischen Krystallen anschieſst. In Alkohol ist es auflöslich. Es wird von Salzsäure, Salpetersäure und sogar von Essigsäure zersetzt. Durch Salzsäure-Superoxydul oder Chlor wird es auf die Art zerlegt, daſs sich bei seiner Verbindung damit Salzsäure bildet, und

oxydirte Salzsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Die Krystalle dieses Salzes schmelzen, wenn sie erhitzt werden, geben darauf Sauerstoffgas, und lassen Hornsilber zurück. Mit Schwefel gemischt, verpuffen sie bei einem gelinden Druck mit noch gröſserer Heftigkeit, als oxydirt salzsaures Kali. Jodsaures Silberoxyd hat eine bleiche, hellgelbe Farbe, ähnelt aber übrigens dem salzsauren Salze im Ansehen und in der Unauflöslichkeit. Man kann es jedoch leicht von salzsaurem Silberoxyd dadurch unterscheiden, daſs es in kaustischem Ammoniak sehr schwer auflöslich ist, und daſs es vom Sonnenlicht langsamer geschwärzt wird. Es schmilzt ziemlich leicht, und nimmt dann eine röthliche Farbe an. Von Schwefelsäure wird es nicht leicht zersetzt. Oxydirt jodsaures Silberoxyd ist ein weiſser, unauflöslicher Niederschlag, welcher in kaustischem Ammoniak auflöslich ist. Versetzt man diese Auflösung mit schweflichter Säure, so schlägt sich jodsaures Silberoxyd nieder, und die schweflichte Säure wird in Schwefelsäure verwandelt. Phosphorsaures Silberoxyd kann nicht neutral erhalten werden, sondern wenn man salpetersaures Silberoxyd mit einem neutralen phosphorsauren Salze niederschlägt, wird die Auflösung sauer, und es setzt sich ein gelbes Pulver ab, welches basisches phosphorsaures Silberoxyd ist. Es löst sich in einem Ueberschuſs von Phosphorsäure auf, und wenn die Auflösung abgedampft wird, erhält man ein weiſses Salz in kleinen Krystallen, welches von Wasser zersetzt wird und ein basisches Salz zurückläſst. Wird abgedampfte Phosphorsäure in einem Silbertiegel geschmolzen, so reducirt sich ein wenig Phosphor durch das Silber, und wenn die Säure nachher aufgelöst wird, findet man sie silberhaltig, wobei glänzende Flittern von Phosphorsilber in der Flüssigkeit umherschwimmen. Phosphorichte Säure reducirt das Silberoxyd, besonders wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Kohlensaures Silberoxyd ist ein weiſses, unauflösliches Pulver. Fluſsspathsaures Silberoxyd ist, nach Gay-Lussac und Thenard, ein auflösliches Salz, welches nicht krystallisirt und nach dem

Eintrocknen aus der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, so wie das salzsaure Salz, und die geschmolzene Masse wird in Wasser wieder aufgelöst. Bei einer noch höheren Temperatur wird die Flufsspathsäure ausgetrieben, und die geschmolzene Masse überzieht sich mit einer dünnen Haut von Silber, die sich allmählig verdickt. Kieselhaltige Flufsspathsäure, oder kieselhaltiges, flufsspathsaures Alkali, schlagen hingegen aus Silberauflösungen ein weifses, unauflösliches Pulver nieder, welches ein Doppelsalz von Flufsspathsäure, Silberoxyd und Kieselerde ist, und welches von Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden kann. Boraxsaures Silberoxyd erhält man, wenn eine neutrale Auflösung von Silber in Salpetersäure mit Boraxsäure gemischt wird, wobei dieses Salz sich als ein schweres krystallinisches Pulver niederschlägt, welches in Wasser schwer aufzulösen, aber nicht unauflöslich ist. Selensaures Silberoxyd erhält man, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Selensäure gemischt wird, wobei sich die neue Verbindung als ein weifses Pulver abscheidet. Es ist in geringem Grade in kochendem Wasser auflöslich. Kochende Salpetersäure löst es auf, aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man kaltes Wasser zugiefst. Wird die Auflösung mit kochendem Wasser verdünnt, so trübt sie sich nicht, und wenn man sie einem langsamen Erkalten überläfst, so krystallisirt das Salz in weifsen Nadeln. Es wird vom Tageslicht nicht geschwärzt, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie salzsaures Silberoxyd, und giebt nach dem Erkalten eine undurchsichtige, weifse, spröde, im Bruch krystallinische Masse. In strenger Hitze entwickelt sich Sauerstoffgas, es verfliegt Selensäure, und das Salz wird mit einem Häutchen von Silber überzogen. Arseniksaures Silberoxyd verhält sich wie das phosphorsaure Salz, und schlägt sich als ein bräunliches Pulver, welches ein basisches Salz ist, nieder. Wird Arseniksäure bis zum Schmelzen mit Silber erhitzt, so löst sich das Silber mit Entwickelung arsenichter Säure auf, und die Masse schmilzt zum farbenlosen Glase, welches einen

Ueberschuſs von Säure enthält. Das Wasser löst die Säure auf, und das gelbe Salz bleibt unaufgelöst zurück. In einer hohen Temperatur erhält man daraus Sauerstoffgas, arsenichte Säure, und es hinterläſst Arseniksilber. Arsenichtsaures Silberoxyd wird als ein gelbes Pulver, welches allmählig eine dunkelgraue Farbe annimmt, von arsenichtsauren Salzen aus Silberauflösungen niedergeschlagen. Marcet schlug salpetersaures Silberoxyd als das empfindlichste Reagens für arsenichte Säure vor, und gab zur Entdeckung dieser Säure folgende Vorschrift: Man mischt salpetersaures Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak, und taucht in diese Auflösung eine gläserne Röhre, die darauf in die arsenikhaltige Flüssigkeit eingeführt wird, wobei sich ein wolkenähnliches, gelbes Präcipitat um die Röhre bildet und zu Boden sinkt. Dieses gelingt zwar, wenn die Flüssigkeit von organischen Stoffen, von Salzsäure und Phosphorsäure frei ist, aber wenn diese darin enthalten sind, muſs man auf die Art verfahren, wie ich es bei der Arsenikprobe angeführt habe. Molybdänsaures und wolframsaures Silberoxyd sind beide weiſs, unauflöslich und pulverförmig. Chromsaures Silberoxyd wird in der Kälte mit purpurrother, und in der Wärme mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Enthält die Auflösung einen Ueberschuſs an Säure, so ist der Niederschlag carminroth, und wenn sie zugleich warm ist, wird viel vom Salze zurückgehalten, welches nachher in rubinrothen Krystallen anschieſst. Dieses Salz nimmt im Tageslicht eine braune Farbe an. Es wird von Salpetersäure aufgelöst. In strenger Hitze flieſst es, zersetzt sich und hinterläſst metallisches Silber und eine Schlacke von Chromoxyd. Antimonsaures, tellursaures und tantalsaures Silberoxyd, sind unauflösliche, weiſse Niederschläge. Essigsaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man das kohlensaure Oxyd in Essig auflöst. Es schieſst in nadelförmigen Krystallen an, die Perlenmutterglanz haben, und leicht und voluminös sind. Es fordert 100 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung, und man kann es daher am besten erhalten, wenn concentrirte

Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Kali zusammengemischt werden, wobei der erhaltene Niederschlag abgeschieden, in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt wird. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht zersetzt, stößt Essigsäure aus, und giebt, in offenen Gefäßen, reines metallisches Silber, welches die Form der Krystalle behält. Destillirt man dieses Salz, so giebt es, nach Chenewix, concentrirte Essigsäure, die ziemlich rein und von der ätherartigen Flüssigkeit frei ist, welche bei der Destillation anderer essigsaurer Metallsalze hervorgebracht wird. Kleesaures Silberoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver, welches bei einer höheren Temperatur schwach explodirt. Weinsteinsaures Silberoxyd ist ein weißes, schwerauflösliches Pulver. Citronensaures Silberoxyd ist ein weißes, schwer auflösliches Pulver, welches bei der Destillation zersetzt wird und brenzlichen Essig giebt. Benzoësaures Silberoxyd ist in kaltem Wasser schwer auflöslich, aber es wird von kochendem Wasser aufgelöst, woraus es in Pulverform wieder niedergeschlagen wird. Bernsteinsaures Silberoxyd läßt sich nur langsam auflösen, krystallisirt in langen, dünnen Blättern. Ameisensaures Silberoxyd schießt langsam in leicht auflöslichen, rhomboidalischen Krystallen an. Die mit Kunst hervorgebrachte Ameisensäure wird vom Silberoxyd zersetzt. Es entbindet sich Kohlensäure und das Silber wird reducirt. Durch doppelte Zersetzung von ameisensaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd, bekommt man jedoch eine Verbindung, die sich einige Zeit erhält. Künstliches ameisensaures Blei reducirt das Silber aus einer Auflösung in Salpetersäure. Schleimsaures und äpfelsaures Silberoxyd sind unauflöslich, und werden aus salpetersaurem Silberoxyd gefällt, wenn diese Säuren in eine Auflösung desselben eingetröpfelt werden. Blausaures Silberoxyd, oder vielmehr Silbercyan, erhält man, wenn man Blausäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzusetzt. Der Wasserstoff der Blausäure reducirt das Silberoxyd, und das Silbercyan wird als ein wei-

ſses Pulver niedergeschlagen. Es ist unauflöslich, sowohl in Wasser, als in Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn diese nicht concentrirt und stark erhitzt sind. Von Salzsäure wird es leicht zersetzt; dieses geschieht auch durch Schwefelwasserstoff und Hydrothionalkali. Von kaustischen Alkalien, im Gegentheil, wird es nicht zersetzt, aber in kaustischem Ammoniak löst es sich leicht auf. Geglüht wird es zerlegt, und wenn es gut getrocknet ist, giebt es Silber und Cyan; aber enthält es Wasser, so giebt es ein Gemenge von Blausäure und Cyanogen, und es bleibt ein mit Kohle gemengtes Silber zurück. Mit blausauren Alkalien und alkalischen Erden giebt es eigene Verbindungen, die ich bei den Doppelsalzen erwähnen werde. Galläpfelinfusion schlägt Silbersalz mit rother Farbe nieder, und diese Farbe wird beim Trocknen kaffeebraun.

Doppelsalze.

Das Silber bildet mehrere Doppelsalze, von welchen wenige bekannt sind. Es ist wahrscheinlich, daſs mehrere Silbersalze mit Ammoniak Doppelsalze hervorbringen. Schweflichte Säure, Silberoxyd und Ammoniak geben ein auflösliches Salz, welches in der Luft allmählig zersetzt wird. Die unterschweflichte Säure giebt, nach Herschels Versuchen, Doppelsalze von Silberoxyd mit mehreren Basen, in welchen dieses Oxyd sich weit besser unzersetzt erhält, als im einfachen Salze; und diese Bildung der Doppelsalze geschieht mit einer solchen Verwandtschaft, daſs das Silberoxyd auch aus den unterschweflichtsauren Alkalien die Hälfte der Base verjagt, wodurch die Auflösung den Geschmack des kaustischen Alkali's annimmt. Die auflöslichen unterschweflichtsauren Salze lösen sehr leicht alle unauflöslichen Silbersalze auf, indem sie sie zersetzen, auſser dem arseniksauren und dem jodsauren, von welchen ersteres langsam, und das letztere bloſs zum Theil aufgelöst wird. Schwefelsaures Silberoxyd wird von diesen in Schwefelsilber verwandelt, und es entsteht freie Schwefelsäure. Die neutralen Doppelsalze haben einen, im höchsten Grade zuckersüſsen, gar

nicht metallischen Geschmack. Man bereitet sie auf die Art, daſs eine neutrale Auflösung von irgend einem unterschweflichtsauren Salze mit frisch gefälltem, wohl gewaschenem, salzsaurem Silberoxyd gemischt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich noch etwas auflöst, worauf die Flüssigkeit filtrirt, und mit viel Alkohol gemischt wird, welcher die Verbindung niederschlägt. Diese wird mit ein wenig Alkohol gewaschen, ausgepreſst, und in luftleerem Raume über Schwefelsäure getrocknet. Diese Salze werden durch die Wärme zersetzt, sie müssen daher kalt bereitet werden. Löst man das Salz in Wasser auf, und versetzt die Auflösung mit mehr Silberoxyd, so bildet sich eine, an unterschweflichtsaurem Silberoxyd reichere Verbindung, die sich als eine weiſse, voluminöse, pulverförmige, krystallinische Masse niederschlägt, in Wasser sehr schwer auflöslich ist, von Ammoniak aber aufgelöst wird, und der Auflösung einen intensiven, süſsen Geschmack giebt. Nach Herschels Versuchen scheinen die auflöslichen Doppelsalze so zusammengesetzt zu sein, daſs der Sauerstoff des Silberoxyds die Hälfte von dem der anderen Base ist, und in den schwer auflöslichen hingegen so, daſs der Sauerstoff in beiden Basen gleich ist. Herschel hat die Doppelsalze mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Strontianerde und Bleioxyd untersucht. Die Kali- und Natronsalze krystallisiren. Das Ammoniaksalz schieſst in Blättern an, die man durch Abdampfung des zum Niederschlagen des Salzes angewandten Alkohols erhält. Dieses Salz wird nach und nach zersetzt. Es ist so süſs, daſs der Eindruck im Schlunde davon schmerzlich ist. 1 Theil davon theilt 32,000 Th. Wasser eine merkbare Süſsigkeit mit. Von Strontianerde scheint nur das an Silbersalz reichere, schwer auflösliche Salz existiren zu können, denn wenn man unterschweflichtsaure Strontianerde mit salzsaurem Silberoxyd behandelt, wird alles niedergeschlagen, die Flüssigkeit erhält keinen süſsen Geschmack und wird vom Schwefelwasserstoff kaum merklich dunkeler gefärbt. Man erhält das Bleisalz, wenn salpetersaures Bleioxyd zu

einer Auflösung des doppelten Kalksalzes gemischt wird, wobei salpetersaure Kalkerde in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das metallische Doppelsalz als ein weifses Pulver niedergeschlagen wird. Salzsaures Silberoxyd und Ammoniak bilden ein Doppelsalz, wenn man das Silbersalz in kochendheifsem, concentrirtem, kaustischem Ammoniak auflöst, und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäfse langsam erkalten läfst, wobei grofse, weifse, undurchsichtige Krystalle anschiefsen, die in der Luft Ammoniakgas ausdunsten und ein poröses Skelett von salzsaurem Silberoxyd hinterlassen. Trockenes, sogar geschmolzenes salzsaures Silberoxyd, absorbirt, nach Faraday's Versuchen, Ammoniak mit Heftigkeit, wobei es anschwillt und seine Form verändert. Das Ammoniakgas entweicht wieder in der Luft. Aus Kleesäure, Ammoniak und Silberoxyd besteht vermuthlich ein, von Brugnatelli entdecktes, mit dem vorher beschriebenen Knallquecksilber analoges, Knallsilber. Es wird, nach Wagenmanns Vorschrift, auf folgende Art bereitet: 1 Drachma Silber wird in 1 Unze reiner Salpetersäure von 1,18 e. Gewicht aufgelöst. Die Auflösung wird bis um + 60° erwärmt, darauf vom Feuer genommen und mit 1 Unze Alkohol von 0,85 e. Gewicht gemischt, dann bis zur vorigen Temperatur erhitzt, und mit einer halben Unze dampfender, rother Salpetersäure von 1,48 e. Gewicht gemengt. Das Gemenge fängt an in Gährung zu kommen, trübt sich nach einer Weile und setzt ein krystallinisches Pulver ab. Sollte die Gährung aufhören, ohne dafs sich dieses Pulver absetzt, so erwärmt man das Gemenge aufs Neue, bis sie sich wieder einstellt. Es scheinen bei dieser Gelegenheit gleiche Prozesse statt zu finden, wie bei der Bereitung des Knallquecksilber, und es bildet sich eine Menge Salpeteraether. Sobald sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, verdünnt man das Gemenge mit destillirtem Wasser, um eine stärkere Einwirkung der Salpetersäure, die sonst den Niederschlag allmählig zersetzen würde, zu verhindern. Eine einfachere Art, es zu bereiten, ist folgende: 100 Gr. feinge-

riebenes, geschmolzenes, salpetersaures Silberoxyd werden in ein geräumiges Weinglas eingelegt und mit einer Unze lauwarmen Alkohol übergossen, womit das Pulver umgerührt wird. Man gieſst darauf eine Unze dampfende Salpetersäure auf einmal zu. Die Masse kommt nun in ein heftiges Aufwallen, und wenn das schwarze Pulver am Boden des Glases weiſs geworden ist, gieſst man aus einem Theekessel kaltes Wasser aufs Pulver, wodurch alle Wirkung mit einmal aufhört. Die ganze Operation dauert nur ein Paar Minuten. Bei der Herausnahme des Pulvers muſs man sich in Acht nehmen, sich keines harten Körpers zu bedienen, nicht einmal einer Feder, um die Masse aufs Filtrum zu bringen, sondern es muſs nur mit Wasser ausgespühlt werden, weil man Beispiele gehabt hat, daſs die noch nasse Masse von einer eingesteckten gläsernen Röhre explodirt hat, und der Operator von der Explosion getödtet worden ist. Man wäscht es aus dem Filter wohl mit Wasser, und behält es unter Wasser, bis man sich desselben bedienen will, wo man kleine Portionen, höchstens ein oder zwei Gran auf einmal, auf Löschpapier legt, und bei einer sehr gelinden Wärme mit Behutsamkeit trocknet. Dieses Pulver hat die Eigenschaft, mit Explosion abzubrennen, und zwar in beinahe gleichem Grade als das vorerwähnte Knallsilber, und es übertrifft bedeutend sowohl Knallquecksilber, als Knallgold. Ein halbes Gran auf eine glühende Kohle geworfen, knallt wie ein Pistolenschuſs. Der elektrische Funke, ein hartes Aufdrücken, ein Hammerschlag oder die Berührung mit einer, mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchteten gläsernen Röhre, zünden es an, und wenn das Präparat dem Sonnenschein ausgesetzt gewesen ist, soll es, nach Trommsdorff, bei der gelindesten Berührung explodiren. Man hat ganz kleine Stücke davon zwischen die zwei Blätter einer Spielkarte eingelegt, und diese verpuffen mit einem starken Knall, wenn die Stelle über die Flamme eines Lichts gehalten wird. Diese knallende Kartenblätter haben den Namen Knallfidibus erhalten. Eine Art, dieses Präparat anzuwenden, ist folgende: Man schneidet

von

von Papier $2\frac{1}{4}$ Zoll breite Streifen, so lang wie man sie zu haben wünscht, mit einer Scheere ab. Am Ende jedes Streifens befestigt man mit Gummi- oder Leimwasser ein wenig grobes Glaspulver, etwa $\frac{1}{4}$ Zoll weit. Sowohl oberhalb des Glaspulvers, als auf dem mit Gummiwasser befeuchteten Papier, streut man ein wenig Knallsilber, und läfst die Streifen an der Luft trocknen. Man legt sie nachher mit den so armirten Enden mit dem Knallsilber nach innen etwas zusammen, so dafs das Knallsilber nicht gegen das Glaspulver, sondern gegen das Papier zu liegen kommt; an den Enden der beiden Streifen befestigt man dann einen Umschlag von Papier, der die Enden der Streifen dicht an einander drückt, ohne aber dadurch die Verschiebbarkeit beider Streifen gegen einander zu verhindern, wenn man sie dann nach der Länge auseinanderzieht, so werden sie zusammengedrückt, gerade wenn das Knallsilber über das Glas gleitet, und es entsteht dann die Explosion. Man hat sie angewandt, um sie auf Reisen an die Thüre des Schlafzimmers zu befestigen, damit man beim Oeffnen der Thüre vom Knall geweckt werde. Man pflegte auch kleine Papiertüten zu machen, worin man das Glaspulver mit ein wenig Knallsilber einlegte, und die Oeffnung zuleimte. Wenn diese heftig gegen den Fufsboden geworfen werden, oder wenn jemand darauf tritt, explodiren sie. Man mufs jedoch sich sehr hüten, dieses gefährliche Mittel zu Ueberraschungen anzuwenden, weil gerade durch diese Ueberraschung Unglücksfälle oft eingetreten sind, die in den meisten Ländern Polizeiverbote gegen die Anwendung des Knallsilbers zu diesem Endzweck veranlafst haben. Vorsichtsmafsregeln, die bei der Bereitung des Präparats nicht aufser Acht gelassen werden müssen, sind: *a)* dafs es in einem so geräumigen Gefäfse bereitet wird, dafs es nicht überläuft; denn wenn das Knallsilber an der auswendigen Seite des Glases trocknet, explodirt es oft wenn es weggenommen werden soll; *b)* dafs man sich nicht der noch warmen Flüssigkeit, worin sich das Knallsilber bildet, mit einem brennenden Lichte nähert, denn die Aetherdämpfe entzünden sich dann

in einiger Entfernung vom Gefäſs, und die Masse explodirt; und *c)* daſs man, wie schon angeführt ist, die Flüssigkeit nicht mit einem harten Körper umrührt, weil man Beispiele hat, daſs sie durch Umrühren mit einer gläsernen Röhre explodirt hat *). Weinsteinsäure, Kali und Silberoxyd geben ein unauflösliches, pulverförmiges Doppelsalz. Salpetersäure, Quecksilberoxyd und Silberoxyd, geben ein in Wasser leicht auflösliches Doppelsalz, welches in Prismen anschieſst und vom Wasser nicht zerlegt wird. Es ist so zusammengesetzt, daſs beide Oxyde dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Das Cyansilber, wenn es mit Cyankalium, Cyannatronium, Cyancalcium, Cyanbarium, Cyanstronstium, oder mit blausaurem Ammoniak behandelt wird, wird von diesen zu einer farbenlosen Flüssigkeit aufgelöst, die keinen Geruch hat, und anfangs einen süſslichen, nachher aber einen höchst unangenehmen Geschmack hat. Diese Verbindungen sind von v. Ittner entdeckt. Sie werden weder von salzsauren Salzen, noch von ätzenden Alkalien niedergeschlagen, wohl aber von allen den stärkeren Säuren, die das gewöhnliche eisenhaltige Blutlaugensalz zersetzen können. Sie sind in Alkohol unauflöslich, und lassen sich da-

*) Möge folgende Anekdote von diesem Präparat den jüngeren Lesern zur warnenden Erinnerung dienen. Ein reisender Opticus, der sich vermuthlich mit der Bereitung von Knallfidibus beschäftigte, hatte nach dem Orte, wo er sich aufhielt, eine kleine Dose mit diesem Präparat kommen lassen. Er muſste sie im Posthause öffnen, um ihren Inhalt zu zeigen. Als er den Deckel wieder aufsetzte, war vermuthlich ein Korn dazwischen liegen geblieben, und die Masse explodirte in seiner Hand, die gröſstentheils abgeschlagen wurde, und wovon die kleinen Knochenstücke unter den Tisch gefunden wurden, dessen mehrere Zoll dicke Platte zugleich durchlöchert ward. Kleine Stücke der Dose schienen die Brust an mehreren Stellen aufgeritzt zu haben, und der Unglückliche starb am 11ten Tage. Es wurde keiner von den Postbedienten beschädigt, und der Heftigkeit des Knalls ungeachtet, welcher ihnen für einige Zeit lang das Gehör benahm, ging keine Fensterscheibe entzwei, welches durch eine weit schwächere Explosion von Pulver nothwendig geschehen wäre.

durch aus Wasser niederschlagen. Die Kohlensäure der Luft verändert sie nicht. Das Kalisalz ist durch Abdampfen leicht zum Krystallisiren zu bringen, und sie geben dann durchsichtige, farbenlose, federähnliche Krystalle. Werden diese auflöslichen Doppelsalze mit neutralen Metallsalzen gemischt, so schlägt sich das Cyansilber mit dem zugesetzten Metall, das sich mit dem Cyan verbunden, nieder, und es entstehen doppelte Cyanverbindungen, die von gleicher Beschaffenheit mit denen sind, die man von den entsprechenden, eisenhaltigen, blausauren Salzen, oder den Doppelcyanverbindungen des Eisens mit anderen Metallen erhält, wovon ich beim Eisen ausführlicher reden werde.

Die Anwendung des Silbers zum ökonomischen Gebrauch ist allgemein bekannt. *Das salpetersaure Silber* ist ein vorzügliches inneres Heilmittel, als krampfstillend, nervenstärkend und zusammenziehend. Wenn es in concentrirter Form angewandt wird, ist es, wie ich oben angeführt habe, ein wirksames äußerliches Aetzmittel.

6. Quecksilber. *(Hydrargyrum.)*

Das Quecksilber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, eben so wie das Kupfer, das Silber und das Gold. Es kommt in den Bergwerken sehr selten vor. Bei Almaden in Spanien, bei Idria in Krain, im Zweibrückschen, bei Friaul in Istrien, und auf verschiedenen Stellen in Ost- und West-Indien, giebt es Quecksilbergruben. Es kommt theils gediegen vor in größeren oder kleineren Kugeln, in verhärtetem Thon oder Kalkspath eingemengt, gewöhnlich mit Schwefel verbunden als Zinnober, und zuweilen als salzsaures Quecksilberoxydul.

Das Quecksilber wird aus dem Zinnober auf verschiedene Weise geschieden. Im Zweibrückschen, wo diese Operation am vollkommensten gemacht wird, sortirt man das Erz mit der Hand, wodurch nur das Quecksilberhaltige ausgewählt wird. Man zerpocht es darauf zum Pulver, mischt es mit ungelöschtem Kalk, und legt

es in Retorten von Eisen, die mit gläsernen Vorlagen versehen sind. So lange Feuchtigkeit übergeht, bleiben die Vorlagen unlutirt, nachher werden sie aber mit Thon zugemacht, und man giebt ein stärkeres Feuer, wobei das Quecksilber überdestillirt. Diese Operation beruht darauf, dafs die Kalkerde das Quecksilber vom Schwefel trennt. Man erhält zwischen 12 und 20 Loth vom Centner Erz. In Spanien wird das Erz in eigenen Oefen geröstet, wobei der Schwefel verbrennt und das Quecksilber in Dämpfe verwandelt wird, die in Aludeln aufgefangen werden, welche so gestellt sind, dafs die Dämpfe darin condensirt werden können. Diese Operation bewirkt eine Ersparung an Brennmaterial, aber es geht viel Quecksilber verloren. Von Zweibrücken wird das Quecksilber in grofsen Flaschen von geschmiedetem Eisen ausgeführt, die mit einer wohl schliefsenden eisernen Schraube verstopft werden. Aus Spanien dagegen kommt es in Säcken von Schafsfellen, wovon 2 bis 3 in einander gelegt sind.

Das auf diese Art bereitete Quecksilber ist ziemlich rein. Aber wenn es von fremden Metallen verunreinigt ist, mufs es umdestillirt werden, welches am besten mit kleineren Quantitäten in starken gläsernen Retorten geschieht, worin man vorher $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Quecksilbers Eisenfeile eingelegt hat. Vor der Retorte legt man eine mit Wasser halb gefüllte Vorlage, worin der Hals der Retorte so weit eingeführt wird, dafs er über dem Wasser steht, und wenn er nicht die gehörige Länge haben sollte, kann er mit einer Papiertüte verlängert werden. Dieses thut man, um zu verhindern, dafs das heifse Quecksilber nicht unmittelbar aufs Glas falle, wodurch es leicht gesprengt werden würde. Bei dieser Operation kann jedoch das Quecksilber nicht chemisch rein erhalten werden, theils weil das Metall im Kochen öfters Tropfen mechanisch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, und theils weil gewisse Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Quecksilber überdestilliren. In seiner vollkommen-

sten Reinheit erhält man das Quecksilber nur, wenn es von reinem Zinnober, mit gleichem Gewicht Eisenfeilen gemischt, destillirt wird; oder wenn man den Zinnober mit 6mal seines Gewichts Mennige mischt, und dieses Gemenge destillirt, wobei Schwefelblei und schwefelsaures Blei in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt sich hiebei das Quecksilber im Augenblick der Entbindung, und es findet gar kein mechanisches Aufstofsen des Quecksilbers statt. Man kann auch das Quecksilber reinigen, wenn es mit einer geringen Quantität Salpetersäure, oder mit einer Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd digerirt wird, wodurch die fremden oxydationsfähigeren Metalle ausgezogen werden.

Das Quecksilber ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig oder geschmolzen; seine Oberfläche ist poliert, metallisch, silberähnlich, und es fliefst in runden Kugeln, welche, wenn das Quecksilber von irgend einem fremden Metall verunreinigt ist, nach hinten zugespitzt sind und einen Schwanz hinter sich lassen. Es erstarrt bei einer Kälte von 40 Graden, und ist dann geschmeidig, weich, und giebt einen dumpfen Klang, dem des Bleies ähnlich. Es schiefst im Erstarren in regelmäfsigen, octaëdrischen Krystallen an. Das eigenthümliche Gewicht vom flüssigen Quecksilber ist, nach Cavendish und Brisson, 13,568, und das erstarrte hat, nach Schulze's Berechnung, 14,391. Das Quecksilber ist ein guter Wärmeleiter, aber es hat eine sehr geringe Wärmecapacität. Es wird vom Wärmestoff in allen Temperaturen, bis zum Siedpunkt, gleichförmig ausgedehnt, und dieser Punkt fällt, nach Heinrichs Versuchen, bei $+ 356\frac{1}{4}$ Graden ein. Dieses hohen Siedpunkts ungeachtet, dampft das Quecksilber jedoch in allen Temperaturen ab. Hermbstädt und Faraday haben gezeigt, dafs, wenn man einen Tropfen Quecksilber in eine Bouteille legt, und am Pfropfen ein Goldblatt befestigt, dieses nach einigen Tagen amalgamirt ist. Stromeyer hat gezeigt, dafs Quecksilber sich bei $+ 60$ bis $80°$ in bedeutender Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen kann. Wenn es bis zum Er-

starrungspunkt abgekühlt worden ist und zu erstarren anfängt, zieht es sich plötzlich sehr schnell zusammen, welches zu falschen Angaben solcher Grade von Kälte, bei welchen das Quecksilber feste Form angenommen hatte, Veranlassung gab, weil man die Temperatur nach dieser Zusammenziehung berechnet hat.

Das Quecksilber hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Es hält sich unverändert an der Luft und im Wasser, wird von concentrirter Salzsäure beinahe gar nicht angegriffen, aber es wird, mit Entwickelung von Stickstoffoxyd, von der Salpetersäure aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur, die jedoch den Siedpunkt des Quecksilbers nicht übersteigen darf, wird es langsam oxydirt, aber bei einer noch höheren Temperatur wird das Oxyd reducirt. Entladet man eine kräftige elektrische Säule durch eine sehr kleine Quecksilberperle, so wird das Metall umhergeworfen, oxydirt sich und bildet glühende Funken. — Wir kennen nur zwei Quecksilberoxyde, welche beide Salzbasen sind.

a) Das Oxydul wird erhalten, wenn salzsaures Quecksilberoxydul in feinem Pulver mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, oder wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit kaustischem Kali oder kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird, und in letzterem Fall mit der Vorsicht, dafs nur die Hälfte des Oxydulgehalts ausgefällt wird. Wenn man das Oxydul aus salzsaurem Quecksilberoxydul und kaustischem Kali bereitet, so mufs man, nach Donovan's Angabe, das Salz äufserst fein pulverisiren und einen grofsen Ueberschufs an Kalilauge auf einmal zusetzen. Geschieht dieses nicht, so enthält das abgeschiedene Oxydul ein Gemenge von Quecksilber mit dem Oxyd, und Salzsäure zieht daraus das Oxyd heraus, von dem richtig dargestellten Oxydul löst sie dagegen nichts auf. Eine andere Bereitung werde ich beim salpetersauren Quecksilberoxydul anführen. Das Oxydul ist ein weifses Pulver, welches im Tageslicht sowohl, als in der Siedhitze, in metallisches Quecksilber und Oxyd zersetzt wird; man darf also bei der Bereitung mit kaustischem Kali gar keine

Wärme anwenden. Wird das Oxydul in trockener Form gelinde erhitzt, so verfliegt metallisches Quecksilber, und es bleibt gelbes Oxyd zurück. Die Lehrbücher führen an, daſs sich das Quecksilber durch Schütteln in dieses Oxydul verwandeln läſst, und daſs Boerhave es erhalten hat, als er eine bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Gehalts gefüllte Flasche an einem Mühlenrade befestigt hatte. Da mehrere andere Chemiker dasselbe Oxydul auf ähnliche Weise erhalten haben, kann ich zwar ihre Erfahrung nicht abläugnen; aber es ist gewiſs, daſs der Versuch mit vollkommen reinem Quecksilber nicht unter einer anderen Bedingung gelingt, als daſs sich irgend ein fremder Stoff zwischen die kleinsten Theile des geschüttelten Quecksilbers legt und ihr Zusammenlaufen verhindert. Das erhaltene Pulver ist dann nicht Oxydul, sondern fein vertheiltes Metall, und dieses Pulver erhält man auch, wenn Quecksilber mit Fett, Sand, Glaspulver, Terpenthin, Speichel u. s. w. gerieben wird; aber dieses Pulver, so ähnlich es auch dem Oxyd scheinen mag, amalgamirt augenblicklich Messing, Gold, Silber u. m. a., wenn sie damit gerieben werden. Löst man Blei in Quecksilber auf und schüttelt das Gemenge, so wird der gröſsere Theil davon binnen kurzer Zeit in ein schwarzes, voluminöses Pulver verwandelt. Legt man dieses in einen Mörser, und drückt darauf mit dem Pistill, so springen augenblicklich Tausende von Metallkugeln hervor, wenn die Haut von Bleisuboxyd, durch welche sie getrennt waren, durch das Reiben zerbrochen wird. Es scheint also ziemlich ausgemacht zu sein, daſs alle die pharmaceutischen Präparate, die durchs Zusammenreiben des Quecksilbers mit verschiedenen zähen Stoffen, z. B. Fett, Gummi-Auflösung u. a. m., das Quecksilber in metallischer Form, nur fein vertheilt, enthalten. Das Verhalten des Quecksilberoxyduls zum Wasser, den Alkalien, Erden u. s. w., ist unbekannt. Man hat eine alte Erfahrung, daſs Wasser, mit Quecksilber gekocht, eine wurmtreibende Eigenschaft hat; aber die Versuche, welche damit sollen gemacht worden sein, haben kein aufgelöstes Quecksilber darin entdecken können, welches in diesem

Fall sich in oxydirtem Zustande hätte darin befinden sollen. Das Quecksilberoxydul, aus dem salpetersauren Oxydulsalze mit kaustischem Alkali gefällt, wird als Arzeneimittel gebraucht, und man nennt es gewöhnlich *Mercurius solubilis Hahnemanni.* 100 Th. Quecksilber nehmen darin 3,98 oder beinahe 4 Th. Sauerstoff auf, und das Oxydul besteht aus 96,20 Th. Quecksilber und 3,80 Th. Sauerstoff.

b) Das Oxyd erhält man, theils wenn das Quecksilber einem anhaltenden Kochen ausgesetzt wird, und theils durch die Zersetzung des salpetersauren Oxydsalzes bei einer höheren Temperatur. Im ersten Fall wird es am sichersten rein erhalten. Die Vorschrift dazu ist folgende: In einen langhalsigen Glaskolben giefst man Quecksilber hinein, und zieht den *Hals des Kolbens* zu einer Haarröhre aus. *Man stellt* den Kolben darauf auf eine Sandkapelle, wo er mehrere Monate lang bei einer so hohen Temperatur gehalten wird, dafs das Quecksilber sich stets in einem gelinden Kochen befindet. Der lange Hals und die enge Oeffnung hindern die Abdampfung des Metalls, und durch die zur Haarröhre verengte Oeffnung findet eine allmählige Verwechselung der Luft statt, je nachdem der Sauerstoff von dem kochenden Metall verzehrt wird. Das Quecksilber verwandelt sich dann allmählig in ein dunkeles, rubinrothes Pulver und bildet nicht selten Krystalle. Man erhält es aus dem salpetersauren Salze, wenn das Salz in einem Tiegel langsam erhitzt wird, bis die Salpetersäure völlig verjagt ist, und sich keine Dämpfe von Stickstoffoxyd aus der beinahe zum Rothglühen erhitzten Masse mehr entwickeln. Dieses Oxyd wird in Holland fabrikmäfsig bereitet und kommt als ein *rothes*, glänzendes, in Schuppen krystallisirtes Pulver im Handel vor. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform; man setzt einen grofsen Werth darauf, es krystallisirt zu erhalten. Man erreicht diesen Zweck am besten, wenn man das trockene, krystallisirte Salz in einen Tiegel legt, der zwischen vorher zum Glühen gebrachte Kohlen so gestellt wird, dafs der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer

während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Je langsamer die Erhitzung vor sich geht, je besser wird das Ansehen des Präparats, und es ist dabei nöthig, daſs sich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöht, daſs das Oxyd reducirt wird. Zu dieser Operation ist auſserdem nöthig, daſs sowohl die Salpetersäure, worin das Quecksilber aufgelöst worden ist, salzsäurefrei gewesen war, als daſs das Brennen in einem bedeckten Platinatiegel geschieht, wodurch die rechte Temperatur besser getroffen wird und die Masse eher durchdringen kann. Dieses rothe, krystallinische Ansehen ist jedoch kein Beweis von der Reinheit des Oxyd; denn ein Oxyd mit der schönsten Krystallisation kann noch ein wenig nicht verjagte Salpetersäure enthalten; die gelbere Farbe des auf gewöhnliche Art bereiteten Oxyds beweist auch nicht, daſs dieses unrein ist, weil das Quecksilberoxyd durch Pulvern immer diese Farbe erhält. — Bei einer höheren Temperatur ist es schwarz, wird aber bei dem Erkalten mehr und mehr roth, und hat bei einer gewissen Temperatur eine ausnehmend schöne, rothe Farbe. In Hinsicht der am wenigsten kostspieligen Art, dieses Oxyd zu gewinnen, hat man folgende Vorschrift gegeben: 4 Th. Quecksilber werden durch Kochen in der dazu erforderlichen Menge Salpetersäure aufgelöst, das Salz wird zur Trockne abgedampft und mit $3\frac{1}{2}$ Th. metallischen Quecksilbers durch Reiben gemischt, worauf das Gemenge in einer Retorte erhitzt wird, bis sich aus der Retorte kein Geruch von Stickstoffoxyd mehr verbreitet. Das zugesetzte Quecksilber wird dann auf Kosten der mit dem Quecksilberoxyde im Salze verbundenen Salpetersäure oxydirt. Man bedient sich des rothen Quecksilberoxyds als ein Arzeneimittel, unter dem Namen: *Mercurius praecipitatus ruber*, und da die Aerzte nur das durchs Kochen des Metalls bereitete zum inneren Gebrauch dienlich gefunden haben, so schreibt man dieses einem kleinen Hinterhalt von Salpetersäure, in dem nach der letztbeschriebenen Methode bereiteten Oxyd, zu. Dieser kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulveri-

sirt, und mit einer verdünnten Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, wonach man es auswäscht und trocknet. Die Salpetersäure befindet sich jedoch nur darin, wenn das Oxyd nicht mit Sorgfalt bereitet ist. Wenn eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit einer überschüssig zugesetzten Lauge von kaustischem Kali gemischt wird, so schlägt sich ein schweres, citronengelbes Pulver nieder, welches das Hydrat des Quecksilberoxyds ist. Bei seiner Bereitung ist es nöthig, dafs das Alkali vorwaltet, weil man sonst ein basisches Salz erhalten kann; seine Farbe wird dann dunkelbraun oder schwarz. Wird das Hydrat gelinde erhitzt, so verliert es sein Wasser und das Oxyd bleibt rein zurück. Das Quecksilberoxyd wird beim Glühen zersetzt, giebt Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber, welches, wenn die Reduction bei einer höheren Temperatur als dem Siedpunkt des Quecksilbers geschieht, in Gasform verwandelt wird. Man erhält auch dadurch reines Quecksilber, dafs man das rothe Oxyd in einer gläsernen Retorte destillirt, wobei blofs das Quecksilber reducirt wird und die fremden Metalle in der Retorte oxydirt zurückbleiben. Aber das auf diese Weise erhaltene Quecksilber scheint einen Theil des bei der Zersetzung entwickelten Sauerstoffgases in seiner Masse eingeschlossen zu haben. Es überzieht sich immer mit einem unklaren Häutchen, und kann nicht zu Thermotern und Barometern angewandt werden, in denen es binnen kurzer Zeit anläuft. Durch Kochen mit ein wenig Salzsäure verliert es jedoch diese Eigenschaft. Wenn geschlämmtes Oxyd unter Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, so nimmt es an der Oberfläche eine schwarze Farbe an, und es entwickelt sich, nach Donovans Versuchen, Sauerstoffgas in feinen Blasen. Das Quecksilberoxyd ist, nach seinen Versuchen, etwas in Wasser auflöslich, so dafs, wenn man Quecksilberoxyd mit reinem, destillirtem Wasser kocht und blofs einen Tropfen schwaches, kaustisches Ammoniak zusetzt, eine geringe Trübung von einer unauflöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entsteht. Das Quecksil-

beroxyd, welches man in den Officinen findet, ist oft absichtlich mit Mennige oder Ziegelmehl gemengt. Dieses wird durchs Erhitzen des Oxyds vor dem Löthrohr entdeckt, wobei das Blei oder Ziegelpulver auf der Kohle zurückbleibt. Man bemerkt diefs auch, wenn das Oxyd zum äufserlichen Gebrauch, mit Basiliksalbe gemischt, vorgeschrieben wird. Das Gemenge wird nach 24 Stunden blaugrau, wenn das Oxyd rein war, war es aber verfälscht, so behält es seine rothe Farbe. Diese Veränderung rührt von der Reduction des Oxyds her. Auch durch Zusatz von Salpetersäure kann die Anwesenheit der Mennige entdeckt werden, weil sich braunes Blei-Superoxyd bildet, und die Farbe des Oxyds davon dunkeler wird. — Das Verhalten des Quecksilberoxyds zum Wasser, Alkalien und Erden, ist noch gröfstentheils unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Barytwasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich zu einer weifsen Salzmasse, die, erhitzt, Ammoniak entwickelt und rothes Oxyd zurückläfst. Das Ammoniak löst nichts davon auf. 100 Th. Quecksilber nehmen im Oxyd, nach Sefströms Versuchen, 7,9 Th. Sauerstoff auf; das Oxyd besteht also aus 7,32 Th. Sauerstoff und 92,68 Th. Metall, und enthält auf ein gleiches Gewicht Quecksilber doppelt so viel Sauerstoff, als das Oxydul.

Mit Schwefel verbindet sich das Quecksilber leicht und giebt eine, nach dem verschiedenen Aggregationszustande verschieden gefärbte Masse, Zinnober genannt. Man erhält Zinnober, wenn 1 Th. Schwefel geschmolzen wird, und dazu, unter stetem Umrühren und in kleinen Portionen, 6 bis 7 Th. Quecksilber zugegossen werden. Beide verbinden sich unter Wärmeentwickelung, und diese Masse entzündet sich, wobei man sie, um den Zutritt der Luft abzuhalten, bedecken mufs. Man erhält dann eine schwarze, nicht metallische Masse, die man, um den überflüssig zugesetzten Schwefel abzuscheiden, zum feinen Pulver reibt und in einer Theetasse auf einer Sandkapelle erhitzt, wobei der mit dem Quecksilber nicht

verbundene Schwefel abdampft. Das erhaltene schwarze Pulver wird darauf in einen kleinen gläsernen Kolben eingelegt, dessen Hals nur unvollkommen verschlossen ist, und bei der Glühhitze in einem Tiegelbade sublimirt. Man erhält dann eine dunkelrothe, glänzende, im Bruch krystallinische Masse, die durch Feinreiben hochroth wird. Diese Bereitung wird besonders in Holland im Grofsen gemacht. Je gröfser die Quantität Zinnober ist, die man auf einmal darstellt, je schöner wird die Farbe. Es ist aufserdem nöthig, bei dieser Bereitung reines Quecksilber und reinen Schwefel anzuwenden, und den freien Schwefel abzudampfen, welcher sich sonst während der Sublimation im Zinnober mit einmischt und seine Farbe verdirbt. Ich habe angeführt, dafs diese Verbindung in der Natur gebildet vorkommt. Man findet sie bisweilen von einer aufserordentlichen Schönheit. In Almaden, in Spanien, wird der krystallisirte und reine Zinnboer für sich eingesammelt, um als Malerfarbe angewandt zu werden, und ist von Siegellackfabrikanten besonders gesucht. Nach Sefströms Versuchen besteht der Zinnober aus 13,71 Th. Schwefel und 86,29 Th. Quecksilber, oder 100 Th. Metall nehmen 15,9 Th. Schwefel auf. Man findet, dafs der Niederschlag, welchen man erhält, wenn eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, von gleicher Zusammensetzung wie der Zinnober sein mufs. Dieser Niederschlag ist schwarz, voluminös, pulverförmig und gleicht, dem Ansehen nach, dem Zinnober nicht im geringsten; Bei der Sublimation giebt es jedoch Zinnober, ganz so wie die schwarze Masse, welche man durch die Zusammenschmelzung des Quecksilbers und des Schwefels erhält, und als sie durch Mennige zersetzt wurde, fand Sefström darin dieselbe Quantität Schwefel und Quecksilber, wie im Zinnober, ohne eine bemerkbare Spur von Wasserstoff. Man sieht also, dafs hier die Farbe gänzlich von der Aggregation der Theile abhängt, und obgleich es scheinen könnte, als wäre die Sublimation eine nothwendige Bedingung zum Hervorbringen der rothen Farbe, so

hat man doch mehrere Methoden, sie auf dem nassen Wege hervorzubringen. Die sicherste ist, nach Kirchhof, folgende: 300 Th. Quecksilber werden in einem Mörser von Porzellan mit 68 Th. Schwefel gerieben, welches mit etwas kaustischem Kali angefeuchtet ist, bis das Quecksilber geschwefelt wird. Es werden darauf 160 Theile in eben so viel Wasser aufgelöstes Kali zugesetzt, und die Masse, unter stetem Umrühren, über der Flamme einer Lampe während zwei Stunden erhitzt, wobei das abdampfende Wasser wieder durch neues ersetzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit wird nicht mehr Wasser zugegossen, sondern man läfst die Masse unter fortgesetztem Reiben sich concentriren. Sie wird nun allmählig röther, nimmt eine gelatinöse Consistenz an und erhält sehr schnell eine vorzüglich schöne, rothe Farbe. Das Gefäfs wird dann sogleich vom Feuer genommen, weil beim fortgesetzten Erwärmen die Farbe wieder in ein schmutziges Braun verwandelt wird.

Man hat das Rothwerden der Verbindung dem Verlust einer geringen Portion Wasserstoff zugeschrieben, aber Payssé behauptet, dafs der nicht ganz rothe Zinnober diese Farbe annimmt, wenn er, zum feinen Pulver gerieben und mit Wasser übergossen, während vier Wochen an einen feuchten Ort gestellt und unter dieser Zeit oft umgerührt wird. Berthollet fand ebenfalls, dafs der mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene schwarze Niederschlag nach einiger Zeit in der Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm. — Der Zinnober wird beim Glühen in offener Luft zersetzt, giebt metallisches Quecksilber und schweflichtsaures Gas. Geglüht mit kaustischen, feuerfesten Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten anderen Metallen oder mit ihren Oxyden, wird er zersetzt, und bei allen diesen Gelegenheiten destillirt metallisches Quecksilber über. Er wird weder von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, noch von den Auflösungen kaustischer Alkalien angegriffen; aber in Königswasser wird er aufgelöst, und verbindet sich mit Salzsäure-Superoxydul oder Chlor unter Feuererscheinung, wobei salzsaures Quecksilberoxyd und schwefelhaltige Salz-

säure sich bilden. Der Zinnober wird allgemein als eine schöne rothe Malerfarbe angewandt, wobei der uns aus China zugeführte sich durch eine sehr hohe und schöne Farbe besonders auszeichnet. Seine Farbe wird gemeiniglich schöner, je feiner er vertheilt ist. Er wird mit Mennige verfälscht, welches jedoch, so wie beim Oxyd, mit dem Löthrohr oder mit Salpetersäure entdeckt wird. In der Medicin wird der Zinnober zum Räuchern bei venerischen Krankheiten, und zum Färben verschiedener Arzeneimittel angewandt.

Das Quecksilber kann sich, nach Sefströms Versuchen, in noch einem anderen Verhältnifs mit dem Schwefel verbinden. Dieses geschieht, wenn ein Oxydulsalz mit Wasser gemischt wird, wodurch man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, oder wenn das Oxydulsalz mit Hydrothionalkali zersetzt wird. Das Oxydul wird vom Wasserstoff in Metall reducirt, und der Schwefel verbindet sich mit dem Quecksilber zur schwarzen, pulverförmigen Masse, welche mit dem Oxydul die Eigenschaft gemein hat, sich bei einer etwas erhöheten Temperatur in metallisches Quecksilber und das vorher erwähnte Schwefelquecksilber zu zersetzen. Bei einer noch höheren Temperatur destillirt das Quecksilber über, und es sublimirt sich darauf der Zinnober. In dieser Schwefelungsstufe nimmt das Quecksilber halb so viel Schwefel wie im Zinnober auf.

Mit Phosphor verbindet sich das Quecksilber, obgleich nicht unmittelbar. Pelletier erhielt diese Verbindung, als er 2 Th. Quecksilberoxyd mit $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphor und Wasser digerirte, wobei das Gemenge oft geschüttelt wurde. Es bildete sich dabei phosphorsaures Quecksilberoxyd und Phosphormetall. Dieses letztere ist eine zähe, schwarze Masse, die sich mit einem Messer schneiden läfst, und die bei einer sehr geringen Wärme schmilzt. In offener Luft wird der Phosphor oxydirt, und bei der Destillation geht zuerst Phosphor und dann Quecksilber über. Wenn man salzsaures Quecksilberoxyd mit Dämpfen von Phosphor zersetzt, so erhält man, aufser

metallischem Quecksilber, eine dunkelrothe Verbindung, welche die Hitze, wobei das Quecksilber verfliegt, unverändert aushält, und die ein gesättigtes Phosphorquecksilber zu sein scheint. Sie wird, wenn man sie aufbewahrt, nicht verändert.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen sind in mehr als einer Hinsicht sehr merkwürdig. Man nennt eine solche Legirung Amalgama, und da diese bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft in flüssiger Form erhalten werden kann, so giebt sie uns Gelegenheit, zu untersuchen, in welchem Zustande die Zusammenschmelzungen anderer Metalle sich wirklich befinden. Bei einer näheren Untersuchung der Auflösung eines Metalls in Quecksilber, finden wir, dafs eine bestimmte Verbindung zwischen dem Quecksilber und dem zugesetzten Metall im übrigen Theile des Quecksilbers aufgelöst ist, woraus es oft krystallisirt, und von welchem es durch mechanische Mittel beinahe völlig abgeschieden werden kann. Wenn nämlich eine Verbindung eines Metalls mit so viel Quecksilber, dafs sie vollends flüssig ist, auf ein kleines Stück sämisches Leder gelegt wird, welches man um das Quecksilber zusammenknüpft, und man darauf dieses Gemenge prefst, so dringt das Quecksilber durch die Poren des Leders und läfst die Verbindung zurück, welche dann nur eine Portion mechanisch eingesogenes, freies Quecksilber enthält. Das durchgegangene Quecksilber ist zwar nicht völlig rein, aber es enthält jetzt sehr wenig vom fremden Metall. Eben so verhalten sich alle andere, erst bei höheren Temperaturen mögliche Zusammenschmelzungen anderer Metalle unter einander, oder mit Schwefelmetallen, die sich öfters in allen Proportionen bewerkstelligen lassen, und welche, falls sie einer ähnlichen Behandlung wie das Amalgama unterworfen werden können, auf ähnliche Art vom reinen Metall, welches der eigentlichen Verbindung zum Auflösungsmittel diente, abgeschieden werden würden. Die Saigerung stellt davon einen Beweis dar. Bei dieser Operation reinigt man ein Metall vom gröfsten Theil

fremder Einmischungen dadurch, daſs man es lange, bis nahe bei der Temperatur, worin es gestehen würde, erhält und es darauf ausgieſst; man findet alsdann am Boden des Gefäſses eine krystallisirte Verbindung der Metalle, die darin aufgelöst gewesen waren. — Wir können also als ausgemacht annehmen, daſs sich die Metalle nur in bestimmten Proportionen mit einander verbinden, aber daſs diese Verbindungen in geschmolzenen Metallen auflöslich sind, beinahe so wie ein Salz in Wasser.

Quecksilber verbindet sich leicht mit den Basen der Alkalien und der alkalischen Erden, aber es scheint sich nicht mit denen der eigentlichen Erden und mit den Metallen, deren Oxyde jenen in chemischen Verhältnissen nahe kommen, verbinden zu können. Mit Kalium verbindet sich Quecksilber zu gleichem Volumen unter Entwickelung von Wärme; die Masse wird dabei fest und hart, spröde und ungeschmeidig. In der Luft wird sie langsam zersetzt. Enthält die Verbindung eine gröſsere Menge Quecksilber, so krystallisirt daraus eine bestimmt proportionirte Legirung. (Man kann darüber, was ich schon in diesem Theil, Seite 70., davon angeführt habe, vergleichen.) Natrium und Quecksilber verbinden sich mit solcher Heftigkeit, daſs die Masse zu glühen anfängt, und die Legirung erhält sich in der Kälte flüssig. Wenn kaustisches Natron von der elektrischen Säule mit Quecksilber als negativer Leiter zerlegt wird, so schieſst in jenem ein krystallisirtes Amalgama als eine metallische Vegetation an. Der Verbindung des Quecksilbers mit Ammonium, Calcium u. s. w., habe ich schon an ihrem Ort Erwähnung gethan. Nach Bergman erhält man ein graues Arsenikamalgama, wenn 1 Theil Arsenik in einem geschlossenen Gefäſse mit 5 Th. Quecksilber digerirt und oft umgeschüttelt wird. Mit Antimon verbindet sich das Quecksilber sehr langsam zu einem zinnfarbigen, körnigen Amalgama. Eben so verhält es sich zum Tellurmetall. Die Verbindung von Silber mit Quecksilber hat eine groſse Neigung zum Krystallisiren. Sie kommt im Mineralreich vor, und dann bisweilen in flüssiger Form

mit

mit Krystallen gemengt, bisweilen krystallisirt theils in regelmäſsigen Octaëdern mit absgetumpften Ecken, oder in Rhomboidaldodecaëdern. Durch Kunst wird diese krystallisirte Verbindung erhalten, wenn ein Gemenge von 3 Theilen einer gesättigten Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 2 Theilen einer gesättigten Auflösung von Quecksilber in derselben Säure gemischt und am Boden des Gefäſses ein Amalgama von 7 Th. Quecksilber mit 1 Theil Blattsilber gelegt wird. Nach 24 bis 48 Stunden sind in dieser eine Menge metallglänzende Krystalle ausgeschossen, die eine Verästelung bis zur Oberfläche der Flüssigkeit bilden, welche deswegen den Namen *Arbor Dianae* erhalten hat. Die Bildung dieser Krystalle entsteht durch die Ausfällung des Silbers vom Quecksilber, und verlangt, daſs mehr Quecksilber anwesend sein muſs, als zu dem vollständigen Niederschlagen nöthig ist, aber doch nicht so viel, daſs die Metallvegetation davon zum flüssigen Amalgama aufgenommen werden kann. Das krystallisirte Amalgama besteht aus 65 Theilen Quecksilber und 35 Theilen Silber, und das Quecksilber nimmt, um Oxyd zu bilden, doppelt so viel Sauerstoff auf, als das damit verbundene Silber.

Quecksilbersalze.

Diese sind von zweierlei Gattung, Oxydulsalze und Oxydsalze. Ihre gemeinschaftlichen Charaktere sind, daſs sie, mit Ausnahme der salzsauren, in einer höheren Temperatur zersetzt werden und metallisches Quecksilber geben, und daſs alle hier nachfolgende Metalle aus ihren Auflösungen Quecksilber in metallischer Form reduciren, wovon die Oberfläche der meisten gleichsam versilbert wird. Das Quecksilber wird auch aus seiner Auflösung von Eisenoxydulsalzen und Zinnoxydulsalzen niedergeschlagen.

Oxydulsalze unterscheiden sich dadurch von den Oxydsalzen, daſs, wenn sie mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden behandelt werden, sich das Oxydul mit schwarzer Farbe niederschlägt. Schwefelsaures Queck-

silberoxydul erhält man, wenn 1 Theil Quecksilber zur angehenden Gasentwickelung mit $1\frac{1}{2}$ *Th.* concentrirter Schwefelsäure erhitzt und die Digestion in dem Augenblick abgebrochen wird, wenn sich das Quecksilber in ein weifses Pulver verwandelt hat. Hierbei mufs man genau verhüten, dafs sich die Temperatur nicht bis zur Siedhitze der Säure erhöht, weil sich dann zugleich eine Portion Oxydsalz bildet. Man giefst die erkaltete Säure ab, und spühlt die Salzmasse mit etwas kaltem Wasser ab, bis dieses nicht mehr sauer schmeckt. Man kann auch, nach Sefström, dieses Salz erhalten, wenn eine warme Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen wird. Dieses Salz ist in Wasser schwer auflöslich, braucht zu seiner Auflösung 500 Th. kaltes und 300 Th. kochendes Wasser, und schiefst daraus in prismatischen Krystallen an. In verdünnter Schwefelsäure ist es auflöslich, und aus dieser Auflösung soll, nach Fourcroy, ein saures Salz krystallisiren. Aus einer kochendheifsen Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul schlagen kaustische Alkalien ein graues Pulver nieder, welches ein basisches Oxydulsalz ist. Setzt man einen Ueberschufs von Alkali zu, so wird die Schwefelsäure daraus gezogen und man erhält Oxydul. Schweflichtsaures Quecksilberoxydul scheint nicht existiren zu können. Schweflichte Säure giebt, in Verbindung mit dem Oxyd, schwefelsaures Oxydul, und eine gröfsere, diesem Salze zugesetzte Menge schweflichte Säure, reducirt das Oxydul zum Metall. Dasselbe geschieht, wenn man ein Quecksilberoxydulsalz mit unterschweflichtsaurem Kali behandelt, wodurch augenblicklich Schwefelquecksilber gebildet wird. Auch wenn die Flüssigkeit nur ein 100,000 Theil vom salpetersauren Quecksilberoxydul enthält, so nimmt sie vom Schwefelquecksilber eine braune Farbe an, wenn das unterschweflichtsaure Salz zugesetzt wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird erhalten entweder, wenn Quecksilber in kalter und etwas verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird, oder wenn die Auflösung in der Wärme geschieht, und diese Auflösung mit weit

mehr Quecksilber, als sie auflösen kann, so lange gekocht wird, bis die Flüssigkeit gelb zu werden anfängt, wonach die Auflösung abgegossen und einer langsamen Erkaltung überlassen wird. Das Salz schiefst in farbenlosen Krystallen an. Die Krystalle verlieren einen Theil ihrer Säure, und das Sonnenlicht giebt ihrer Oberfläche eine gelbe Farbe. Im Finstern erhalten sie sich lange, verwittern aber endlich an der Oberfläche, ohne gelb zu werden. Die nach diesen verschiedenen Methoden bereiteten Auflösungen unterscheiden sich dadurch, dafs die erstere, welche in der Kälte gemacht ist, sowohl einen Ueberschufs von Säure, als eine Einmischung von Oxydsalz enthält, und dafs sie mit Wasser gemischt werden kann, ohne davon gefällt zu werden; die letztere dagegen, worin die Säure gesättigt ist, wird von Wasser getrübt, weil das neutrale Salz in kaltem Wasser nicht auflöslich ist, sondern, eben so wie die Salze von Wismuth und Antimon, in ein unauflösliches basisches Salz und in ein von Wasser auflösliches, saures Salz zerlegt wird. In kochendem Wasser wird es leichter aufgelöst, aber es setzt dann, nach Sefströms Versuchen, eine kleine Menge eines gelben Pulvers ab, welches basisches, salpetrichtsaures Quecksilberoxydul zu sein scheint, wobei die Auflösung eine entsprechende Quantität des Oxydsalzes enthält. Ein kleiner Zusatz von Salpetersäure zu dem Wasser, worin das Salz aufgelöst werden soll, bewirkt eine vollständige Auflösung. Die leichteste Art, das Quecksilberoxydul zu erhalten, scheint zu sein, dafs man eine Auflösung dieses Oxydsalzes in eine Lauge von kaustischem Kali eintröpfelt. Man erhält die gröfste Quantität des ebengenannten basischen, salpetersauren Oxydulsalzes, wenn eine concentrirte und mit Quecksilber völlig gesättigte Auflösung in Salpetersäure mit viel kaltem Wasser verdünnt wird, wobei sich das basische Salz niederschlägt. Es giebt, nach Donovan, zwei basische Salze. Das erste, welches durch Niederschlagen oder Waschen mit viel kaltem Wasser erhalten wird, ist gelb. Aber wenn dieses nachdem mehrere Mal nach einander mit kochendem Wasser umgeschüttelt wird, so läfst das

abgegossene Wasser einen blaugrauen Stoff fallen, welcher auch ein basisches Salz ist. Man erhält dasselbe Salz, wenn man das Oxydul mit ein wenig kalter Salpetersäure zusammenreibt. Es wird auch erhalten, wenn man die Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer gewissen Menge Alkali versetzt. Der erste Niederschlag ist weiſs; dann nimmt er eine hellgraue, und endlich eine dunkelgraue Farbe an. Wird ein Ueberschuſs von Alkali zugesetzt, so bleibt bloſs das Oxydul zurück. Salpetrichtsaures Quecksilberoxydul ist in seinem neutralen Zustande noch unbekannt. Es bildet sich durch ein lange fortgesetztes Kochen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einem Ueberschuſs von Quecksilber, wobei die Flüssigkeit allmählig dunkelgelber wird. Man erhält diese Verbindung basisch, wenn man das salpetersaure Oxydulsalz gelinde erhitzt, oder wenn man über metallisches Quecksilber bei einer, mit Behutsamkeit angewandten Hitze das Oxydulsalz in seinem Krystallwasser schmilzt. Das basische Salz ist ein citronengelbes, in Wasser wenig auflösliches Pulver, welches von den kaustischen Alkalien zersetzt wird und Oxydul absetzt. Salzsaures Quecksilberoxydul ist ein in der Arzeneikunst sehr merkwürdiges Präparat, und wurde vormals von den Pharmaceuten *Mercurius dulcis* genannt, wenn es durch Niederschlagen bereitet war, und *Calomel*, wenn es durch Sublimirung dargestellt wurde. Man kann dieses Salz nach zwei verschiedenen Methoden fabrikmäſsig bereiten, durch welche es von gleicher Güte erhalten wird, wenn man nur die nöthigen Vorsichtsmaſsregeln beobachtet. Die am wenigsten kostspielige Art ist folgende: Man digerirt $1\frac{1}{2}$ reines Quecksilber mit 1 Th. reiner Salpetersäure von 1,2 bis 1,25 spec. Gew. so lange, als noch etwas Quecksilber aufgelöst wird. Wenn das Volumen des Quecksilbers nicht mehr abzunehmen scheint, läſst man die Digestion noch eine Weile fortfahren, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe anzunehmen anfängt. Man hat dann eine Auflösung von 1 Th. salzsaurem Natron in 32 Th. destillirtem Wasser bei der Hand, die man beinahe zum Kochen erhitzt, und

wozu man eine Portion Salzsäure gemischt hat. Die Auflösungen werden jetzt zusammengegossen, wobei die Säuren die Basen wechseln, und man erhält salzsaures Quecksilberoxydul, welches als ein weifses Pulver niedergeschlagen, und mit der überstehenden Flüssigkeit eine Weile digerirt wird, worauf man es mit kochendem Wasser aufs genaueste auslaugt. Umstände, die ein Mifslingen dieser Operation verursachen können, sind: 1) Dafs man weniger Quecksilber genommen hat, als die Säure aufzulösen fähig war, wodurch man salpetersaures Quecksilberoxyd erhält, welches mit der Salzsäure ein auflösliches Salz giebt. Man verliert zwar dadurch, dafs das salzsaure Quecksilberoxyd in der Auflösung zurückbleibt, aber der Niederschlag ist jedoch, nachdem man ihn gewaschen hat, ein Präparat von gehöriger Beschaffenheit, wenn die Auflösung hinreichend sauer gewesen ist; 2) dafs, wenn die beiden Auflösungen im Augenblick der Mischung völlig neutral waren, ein basisches, salpetersaures Quecksilbersalz durch die Verdünnung der Flüssigkeit niedergeschlagen wird, welches durch das sorgfältigste Waschen nicht weggenommen werden kann, und welches immer sehr gefährliche Wirkungen hervorbringt, wenn dieses Präparat zum inneren Gebrauch angewandt wird, besonders, wenn die Quecksilberauflösung Oxyd enthielt. Um diesem zuvorzukommen, macht man die eine von diesen beiden Auflösungen hinreichend sauer und mischt sie, noch heifs, zusammen. Es kann dabei gleichgültig sein, ob man, nach dem von Sefström gemachten Vorschlage, zur Quecksilberauflösung Salpetersäure giefst, oder, nach Chenewix's Angabe, Salzsäure zum Kochsalz giefst; denn keine dieser Säuren hat auf das salzsaure Oxydulsalz eine auflösende Einwirkung. Die zweite Art der Bereitung dieses Salzes ist die durch Sublimirung von 4 Th. salzsaurem Quecksilberoxyd, welches vorher mit 3 Th. Quecksilber bis zur vollkommensten Zusammenmischung gerieben worden ist. Um das Stauben zu verhüten, setzt man vor dem Reiben ein wenig Alkohol zu. Die gemischte Masse wird in einen gläser-

nen Kolben gelegt und bei einem allmählig vermehrten Feuer sublimirt, wobei das Quecksilber auf Kosten des im Oxyd befindlichen Sauerstoffs oxydirt und das Oxydsalz in Oxydulsalz verwandelt wird. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz so zu bereiten, dafs 31 Th. trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd äufserst genau mit $20\frac{1}{2}$ Th. metallischem Quecksilber und 15 bis 20 Th. feingeriebenem Kochsalz gemischt und sublimirt werden. Diese Bereitungsart erspart die Mühe, salzsaures Quecksilberoxyd zuerst zu bereiten. Man erhält eine sublimirte, krystallinische Rinde, die man vom mitfolgenden grauen Pulver, welches dem Glase am nächsten liegt, abscheidet, und welches theils aus Quecksilber, theils aus noch unzersetztem Oxydsalz besteht. Die erhaltene, krystallisirte Salzrinde ist jedoch nicht von Oxydsalz so vollkommen gereinigt, dafs sie ohne weitere Vorsicht würde als Arzeneimittel angewandt werden können. Aeltere Chemiker schreiben vor, dafs sie mehrere Mal aufs Neue sublimirt werden sollte, und es war dann eigentlich sie, die den Namen Calomel oder *Panacea mercurialis* erhielt. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, dafs sich im reinsten Oxydulsalze bei jeder neuen Sublimation eine Portion Oxydsalz bildet. Statt dieser wiederholten Sublimation reibt man jetzt die Salzrinde fein und schlämmt sie, wobei das Oxydsalz, welches sie hätte enthalten können, vom dabei angewandten Wasser aufgelöst wird. In neueren Zeiten hat man vorgeschlagen, die Dämpfe des Salzes in ein Gefäfs mit warmen Wasser zu führen, wo sie dann von den Wasserdämpfen zu einem unendlich feinen Pulver condensirt werden, und wo das mitfolgende Oxydsalz im Wasser aufgelöst zurückbleibt; und gewifs ist diese Methode auch deswegen vorzuziehen, weil die Wirksamkeit dieses Arzeneimittels sehr von der Feinheit des Pulvers abhängt. Man erkennt daran, dafs das in den Apotheken aufbewahrte Oxydulsalz mit Oxydsalz verunreinigt sei, dafs wenn man es mit Alkohol digerirt und nachher kaustisches Kali zugiefst, aus dem aufgelösten Oxydsalze das Oxyd mit gelber Farbe niedergeschlagen wird. Enthält es dagegen ein

basisches, salpetersaures Salz, so findet man dieses, wenn man es bei gelinder Wärme mit Wasser digerirt, welches mit etwas Salpetersäure versetzt ist, und dieses mit einem Alkali mischt, wodurch dann das aufgelöste, basische Salz niedergeschlagen wird. Man entdeckt es auch, wenn eine kleine Portion des Salzes in einem kleinen Stück einer Barometerröhre, deren eines Ende zugeblasen ist, erhitzt wird, wobei sich nitröses Gas entwickelt, das die Luft in der Röhre roth färbt und durch den Geruch entdeckt wird. Das salzsaure Quecksilberoxydul, welches durch Sublimation krystallinische Form angenommen hat, bildet 4seitige Prismen mit 4seitigen Endspitzen. Es wird vom Sonnenlicht geschwärzt, und wenn es im Finstern gestofsen oder zerbrochen wird, leuchtet es, als wenn man Zucker auf gleiche Art behandelt. Mit einem harten Körper geritzt, giebt es einen hellgelben Strich. Dieses Salz ist in Wasser so unauflöslich, dafs, nach Pfaffs Versuchen, ein Gran Salzsäure, mit 250,000 Gran Wasser verdünnt, salzsaures Quecksilberoxydul ganz deutlich absetzt, wenn es mit dem salpetersauren Oxydulsalze gemischt wird. Wenn man dieses Salz dem Ammoniakgase aussetzt, so absorbirt es eine geringe Quantität davon und wird schwarz. Durch Zusatz von ein wenig kaustischem Alkali soll es, nach Stromeyer, in ein basisches Salz verwandelt werden können, und dasselbe Salz soll, nach Donovan, gebildet werden, wenn das neutrale Salz 20 bis 30 Mal nach einander mit Wasser gekocht, oder sehr vertheilt dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Davy sieht, wahrscheinlich mit Recht, diese Produkte als Mischungen von Oxydul mit unzersetztem, neutralem Salze an. Donovan führt an, dafs, wenn man auf feingeriebenes Calomel einige Tropfen kaustisches Kali fallen läfst, dieses eine braune Farbe annimmt. Er erklärt dieses so, dafs sich basisches, salzsaures Quecksilberoxyd bildet und eine Portion Quecksilber in metallischer Form wieder hergestellt wird. Wenn das neutrale Salz mit concentrirter Salzsäure lange gekocht wird, so wird das Oxydul in Oxyd zersetzt, welches durch die Säure aufgelöst, und in Metall, welches reducirt

wird. Oxydirt salzsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das Oxydul in der Säure aufgelöst wird, wobei es schwerauflösliche, krystallinische, hellgelbe Körner bildet. Erhitzt wird es, nach Vauquelin, mit Verpuffung zersetzt, und giebt Sauerstoffgas und salzsaures Quecksilberoxyd. Jodsaures Quecksilberoxydul ist ein unauflösliches, blafs hellgelbes Pulver. Oxydirt jodsaures Quecksilberoxydul ist unauflöslich und weifs. Phosphorsaures Quecksilberoxydul wird als ein weifses, auch in überschüssiger Phosphorsäure unauflösliches Pulver, welches unter dem Vergröfserungsglase ganz krystallinisch aussieht, niedergeschlagen. Es wird in der Hitze zersetzt, das Quecksilber destillirt ab, und die Phosphorsäure bleibt, mit einem sehr geringen Quecksilbergehalt vermischt, zurück. Man bereitet Phosphor von diesem Salze durch Destilliren mit Kohlenpulver. Phosphorichtsaure Quecksilbersalze können nicht existiren, weil die phosphorichte Säure nicht allein die Oxyde des Metalls zersetzt, sondern alle seine Salze, und das Quecksilber in metallischer Form reducirt. Flufsspathsaures Quecksilberoxydul ist ein unauflösliches Pulver. Boraxsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von salpetersauren Oxydulsalzen mit einer Boraxauflösung gemischt und das Gemenge abgedampft wird; das boraxsaure Salz schiefst dann in kleinen, glänzenden Schuppen an. Von salzsaurem Ammoniak wird es leicht aufgelöst. Boraxsäure allein schlägt nichts nieder, nicht einmal aus einer concentrirten Quecksilberauflösung in Salpetersäure. Kohlensaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das salpetersaure Oxydulsalz mit reinem, kohlensaurem Kali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag geschieht im ersten Augenblick ohne Aufbrausen und hat eine weifse Farbe, aber im Kochen entwickelt er Kohlensäure und wird grau. In kohlensäurehaltigem Wasser sowohl, als in einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali, läfst er sich auflösen. Selensaures Quecksilberoxydul wird erhalten, sowohl wenn Selensäure in eine Auflösung von salpetersaurem

Quecksilberoxydul eingetröpfelt wird, als durch doppelte Zersetzung. Es bildet ein weifses, in Wasser unauflösliches Pulver. Im Erhitzen schmilzt es und giebt eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten heller wird und eine gelbe Farbe annimmt. Bei einer gröfseren Hitze geräth sie ins Kochen und destillirt in dunkelen Tropfen über, die nach dem Erkalten eine bernsteingelbe Farbe annehmen und gewöhnlich durchsichtig werden. Von kaustischem Kali wird es mit Hinterlassung von Oxydul zersetzt. Es wird von Salzsäure zerlegt; es lösen sich salzsaures Quecksilberoxyd und Selensäure in der Flüssigkeit auf, und es bleibt reducirtes Selenium unaufgelöst zurück. Arseniksaures Quecksilberoxydul ist ein weifses, unauflösliches Pulver, welches in Salzsäure aufgelöst wird. Arsenichtsaures Quecksilberoxydul verhält sich eben so. Man erhält es, aufser durch Niederschlagen mit arsenichtsauren Salzen, auch wenn Quecksilber mit Arseniksäure digerirt wird. Molybdänsaures Quecksilberoxydul ist ein schwefelgelbes, unauflösliches Pulver. Es wird von Salpetersäure leicht aufgelöst. Von Galläpfelinfusion wird es zersetzt, aber Kupfer stellt das Quecksilber daraus nicht wieder her. Chromsaures Quecksilberoxydul ist ein orangegelbes, in Wasser unauflösliches Pulver, dessen Farbe höher ausfällt, je nachdem es aus einer verdünnten Flüssigkeit niedergeschlagen wird. In Salpetersäure wird es aufgelöst, wobei es auf Kosten der Chromsäure zum Oxydsalze zersetzt wird; Alkalien schlagen also aus dieser Auflösung zuerst chromsaures Quecksilberoxyd, und dann grünes Chromoxyd nieder. Es wird im Glühen zersetzt und giebt grünes Chromoxyd. Essigsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das Oxydul in sehr verdünnter und kochendheifser Essigsäure aufgelöst wird, und man die filtrirte Auflösung darauf erkalten läfst. Man kann es auch erhalten, wenn eine kochendheifse und verdünnte Auflösung des salpetersauren Oxydulsalzes mit einer ebenfalls heifsen Auflösung von essigsaurem Kali niedergeschlagen wird. Nach Stromeyer krystallisirt es in leichten, silberglänzenden, halb-

klaren Schuppen, die fett anzufühlen, biegsam und zähe sind, so dafs man sie schwer pulverisiren kann. Sie haben einen schwachen metallischen Geschmack, und riechen nach Essig. Aus der Luft zieht es keine Feuchtigkeit an, es verwittert auch nicht; aber in offenen Gefäfsen oxydirt es sich an der Oberfläche, und wird mit einem gelben Pulver bedeckt. Im feuchten Zustande dem Sonnenlichte ausgestellt, nimmt es gleich eine schwarze Farbe an, aber im Finstern wird es wieder farbenlos oder gelb. In der Sublimation wird es zersetzt, wobei ein kleiner Theil des Salzes unverändert entweicht. Es ist in kaltem Wasser unauflöslich, wenn dieses nicht ein wenig Essig enthält, und in kochendheifsem Wasser wird es zum Theil zerlegt; es setzt sich metallisches Quecksilber ab, und es bildet sich Oxydsalz. In Alkohol ist es unauflöslich, aber damit digerirt wird es davon zersetzt, es wird Quecksilber reducirt und Essigäther gebildet. Kaustische Alkalien scheiden daraus ein schwarzes Pulver ab, welches ein basisches, essigsaures Oxydulsalz enthält. Kleesaures Quecksilberoxydul wird erhalten, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit kleesaurem Alkali niedergeschlagen wird. Es ist ein weifses, in Wasser beinahe unauflösliches Pulver, welches erhitzt mit einer kleinen Explosion zersetzt wird. Citronensaures Quecksilberoxydul ist ein schwerauflösliches, weifses Pulver, welches von Salpetersäure leicht aufgelöst und durch Glühen zersetzt wird. Weinsteinsaures Quecksilberoxydul läfst sich nur langsam auflösen und krystallisirt in weifsen, glänzenden Schuppen. Benzoësaures Quecksilberoxydul ist ein weifses Pulver, welches sich nur langsam auflösen läfst. Es ist flüchtig und sublimirt sich in weifsen, federartigen Krystallen. Bernsteinsaures, galläpfelsaures und honigsteinsaures Quecksilberoxydul sind alle farbenlos und unauflöslich.

Die Oxydsalze unterscheiden sich von den Oxydulsalzen durch die gröfsere Verwandtschaft, welche zwischen den meisten Säuren und dem Oxyd, als zwischen diesem und dem Oxydul statt findet, woher auch letzteres von

ersterem niedergeschlagen wird. Die Oxydsalze des Quecksilbers haben einen höchst unangenehmen, metallischen Geschmack. Sie werden von den kaustischen Alkalien zersetzt, wobei sie eine citronengelbe Farbe annehmen, und von kohlensauren Alkalien zerlegt, werden sie rostfarbig. Von Blutlauge werden sie nicht niedergeschlagen, und ein geringer Zusatz von Schwefelwasserstoffgas fällt aus ihrer Auflösung zuerst einen weifsen Niederschlag oder einen dunkelen, der bald weifs wird und ein Oxydulsalz ist; und nachher, wenn mehr Schwefelwasserstoffgas zukommt, wird auch das Oxydulsalz zu Schwefelquecksilber reducirt und nimmt eine schwarze Farbe an. Schwefelsaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn gleiche Theile Quecksilber und Schwefelsäure, oder am besten 5 Th. Säure auf 4 Th. Metall zusammen gekocht werden, bis alles zur trockenen Salzmasse verwandelt ist. Man bekommt ein weifses, krystallinisches Salz, welches das neutrale Oxydsalz ist, und welches, so wie mehrere andere, in aufgelöster Form nicht existiren kann. Mit Wasser übergossen, wird es sogleich in ein saures Salz, das sich auflöst, und in ein basisches, welches unaufgelöst bleibt, zerlegt. Das in Wasser aufgelöste saure Salz kann durch Verdampfen des Wassers zum Anschiefsen in weifsen, nadelförmigen Krystallen gebracht werden. Diese ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und werden aus einer concentrirten Auflösung niedergeschlagen, wenn man concentrirte Säure zugiefst. Das neutrale Salz wiedersteht anfangs der Einwirkung des Wassers, aber wenn sie zusammen digerirt werden, findet die Zersetzung vollständig statt, und es bleibt ein reines, basisches Salz von einer schönen, citronengelben Farbe zurück. Man nannte es ehemals *Turpethum minerale*, wegen der Aehnlichkeit, die man in seinen medicinischen Wirkungen mit der Wurzel einer in vorigen Zeiten officinellen Pflanze, *Convolvulus turpethum*, zu finden glaubte. Das basische Salz ist in Wasser nicht völlig unauflöslich. Man hat gefunden, dafs es in 2000 Th. kaltem und in 600 Th. kochendem Wasser aufgelöst wird. Nach Sefströms Versuchen wird

das Quecksilberoxyd von concentrirter Schwefelsäure nur sehr langsam aufgelöst, so dafs nach dem Kochen der Mischung ein grofser Theil unaufgelöst bleibt. In verdünnter Säure wird sie allmählig zum basischen Salze verwandelt. Das Verhalten der schweflichten Säure zum Quecksilberoxyd ist nicht untersucht. Aus ihrer Verbindung müfste ein neutrales, schwefelsaures Oxydulsalz entstehen, welches aber nicht zu existiren scheint. Herschel hat versucht, eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit unterschweflichtsaurem Kali niederzuschlagen, woraus ein schmutzig-hellgelber Niederschlag entstand, den er als mechanisch gemengt aus salzsaurem Quecksilberoxydul mit Schwefel und unterschweflichtsaurem Quecksilberoxyd ansieht, wobei freie Schwefelsäure in der Auflösung entstehen würde. Dieses bedarf jedoch noch einer näheren Untersuchung. Salpetersaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn Quecksilber in kochender Salpetersäure aufgelöst, und die erhaltene Auflösung darauf mit mehr Salpetersäure gekocht wird, bis ein Tropfen davon in salzsäurehaltigem Wasser nichts niederschlägt, oder auch, wenn das Oxyd durch Kochen in Salpetersäure aufgelöst wird, worauf man die Flüssigkeit bis zur Trockne abdampfen läfst. Das neutrale Salz ist, nachdem es einmal feste Form angenommen hat, nach Sefströms Versuchen, in Wasser unauflöslich, und die Auflösung mufs also einen Ueberschufs von Säure haben, wenn es darin aufgelöst bleiben soll. Es schiefst aus der abgedampften Auflösung in langen, dünnen Blättern an. Die rückständige Auflösung ist ein saures Salz, welches nach Sefström, durch wiederholtes Abdampfen nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, sondern zur syrupsdicken Masse eintrocknet; und wenn dabei der Ueberschufs von Säure zugleich abgedampft wird, so ist der Rückstand in Wasser unauflöslich. Die Krystalle des neutralen Salzes werden in kaltem Wasser undurchsichtig, ohne sich aufzulösen; werden sie mit dem Wasser gekocht, so wird das Salz zersetzt und hinterläfst ein schönes, rothes Oxyd. Auch das saure Salz wird von Wasser zersetzt, wenn eine

concentrirte Auflösung davon mit kaltem Wasser verdünnt wird, wobei sich das neutrale Salz pulverförmig niederschlägt. Es giebt jedoch eine Methode, wodurch man eine neutrale Auflösung dieses Salzes erhalten kann, wenn nämlich eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd zerlegt wird, wobei salzsaures Silberoxyd sich niederschlägt und salpetersaures Quecksilberoxyd in der Auflösung zurückbleibt. Man giebt ebenfalls an, daſs ein basisches, salpetersaures Oxydsalz erhalten wird, wenn eine kochendheiſse Auflösung von Quecksilber mit siedendheiſsem Wasser gemischt wird. Dieses Salz hat eine citronengelbe Farbe, ist pulverförmig und enthält Oxydul. Es ist das vorerwähnte, basische Oxydulsalz. *Salzsaures Quecksilberoxyd*, gewöhnlich Sublimat, *mercurius sublimatus corrosivus* oder *Hydrargyrum corrosivum album* genannt, kann auf mehrerlei Weise bereitet werden. Die sicherste und am wenigsten kostspielige Bereitungsart ist die, wenn gleiche Theile trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd und salzsaures Natron in einem Mörser sehr genau gemischt werden, und das Gemenge in einen gläsernen Kolben mit weitem und langem Hals, oder am besten in eine weithalsige Retorte eingelegt und im Tiegelbade einer allmählig vermehrten Hitze ausgesetzt wird. Man erhält im Halse der Retorte ein krystallisirtes, farbenloses Sublimat, welches salzsaures Quecksilberoxyd ist, und es bleibt schwefelsaures Natron in der Retorte zurück. Nach Sefströms Angabe erhält man auch dieses Salz sehr leicht, wenn eine kochende, concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit concentrirter Salzsäure, so lange sich etwas niederschlägt, versetzt wird, und man eine gleiche Quantität Salzsäure, wie die zum Niederschlagen angewandte, zusetzt, und das Gemenge ins Kochen kommen läſst. Der Niederschlag löst sich allmählig wieder auf, und die Auflösung läſst man erkalten, wobei das salzsaure Salz in schönen Krystallen anschieſst. Man kann es auch erhalten, theils wenn das Oxyd unmittelbar in Salzsäure aufgelöst wird, theils wenn das vorerwähnte Gemenge

des schwefelsauren Salzes mit salzsaurem Natron, mit Alkohol digerirt wird, welcher salzsaures Quecksilberoxyd auflöst. Diese letztere Operation ist jedoch in der Hinsicht fehlerhaft, weil der Alkohol das überschüssig zugesetzte salzsaure Natron zugleich mit auflöst, und der Alkohol beim Abdestilliren der Auflösung verloren gehen muſs. Das auf die eine oder andere Art erhaltene Salz ist krystallinisch und bildet entweder nadelförmige, oder plattgedrückte, vierseitige Prismen, die sich an der Luft nicht verändern. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, geräth in Kochen und verfliegt. Es löst sich in 16 Th. kalten und in 3 Th. kochenden Wassers und in $2\frac{1}{3}$ kalten und $1\frac{1}{6}$ kochenden Alkohols, und in 3 Th. kalten Aethers auf. Werden diese Auflösungen in offener Luft abgedampft, so enthalten die Dämpfe eine kleine Quantität des Salzes und nehmen einen eigenen, scharfen Geruch an. Dieses Salz wird nicht von Schwefelsäure zersetzt. Von Salpetersäure wird es leichter, als von Wasser aufgelöst, aber es schieſst beim Erkalten, oder durch Abdampfen wieder daraus an. Von Salzsäure wird es auch leichter, als von Wasser aufgelöst. Ein Cubikzoll kochendheiſse concentrirte Salzsäure löst, nach John Davy, gegen 1000 Gran salzsaures Quecksilberoxyd auf und erstarrt bei Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse von perlenmutterartigem Glanz; aber von einer so gelinden Wärme, als die der Hand, wird sie wieder flüssig. Der Luft ausgesetzt, verwittert es, verliert den Ueberschuſs von Salzsäure und hinterläſst nur ein neutrales Salz. Es wird auch durch die Destillation zersetzt. Diese Verbindung scheint also ein saures Salz zu sein, verdient jedoch noch eine nähere Untersuchung. Salzsaures Quecksilberoxyd absorbirt das Ammoniakgas nicht, wenn es diesem Gase ausgesetzt wird. Seine Auflösungen der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, setzen nach einiger Zeit Oxydulsalz ab, und die Auflösung wird sauer. Es wird von brennbaren Körpern langsam zersetzt, wobei das Oxydsalz zum Oxydulsalze reducirt wird, und dieses geschieht besonders leicht, wenn sie

vom Sonnenlicht getroffen werden. So z. B. muſs man Auflösungen von Sublimat, die zugleich Gummiextract, irgend ein flüchtiges Oel, Spiritus oder etwas ähnliches enthalten, an keinem, den Sonnenstrahlen ausgesetzten Orte stehen lassen. Dieses Salzes bedient man sich in der Arzenei, aber es ist zugleich ein so kräftiges Gift, daſs es der arsenichten Säure wenig nachgiebt. Man hat gegen die vom Sublimat verursachten Vergiftungen Hepar anzuwenden gesucht, aber mit wenig Nutzen. Orfila entdeckte später, daſs das Eiweiſs ein so vortreffliches Gegengift ist, daſs die giftigen Wirkungen des Sublimats dadurch in wenigen Augenblicken aufhören. Eine Person hatte aus Versehen eine zu groſse Dose von Sublimat eingenommen, wovon sich die giftigen Wirkungen schon eingefunden hatten, als Orfila gerufen wurde. Die Eigenschaft des Eiweiſses, den Sublimat aus seiner Auflösung niederzuschlagen, veranlaſste ihn, diesen Stoff, welcher zufälligerweise leicht anzuschaffen war, zu versuchen. Dem Kranken wurde sogleich dadurch geholfen, und die Erfahrung hat nachher die Richtigkeit dieser Entdeckung bestätigt; Taddei will sogar auch den Kleber als wirksam befunden haben. Uebergieſst man animalische Stoffe mit einer Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd, so verbinden sie sich mit dem Salze, schrumpfen etwas zusammen, werden fester, nehmen eine weiſse Farbe an, und sind darauf nicht mehr der Verwesung unterworfen. Man bedient sich des Sublimats zur Verwahrung gewisser anatomischer Präparate, und man hat es mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen, die man einige Zeit vor dem Einkleiden in eine Auflösung von Sublimat in starkem Branntwein eingetränkt hat, gegen die Verwesung zu bewahren. Basisches salzsaures Quecksilberoxyd wird erhalten, wenn Salzsäure-Superoxydul durch eine Mischung von Quecksilberoxyd mit Wasser geleitet wird. Das Oxyd erhält nach und nach ein glänzendes, krystallinisches Ansehen, eine schwarze Farbe und, wird dem Blei-Superoxyd ähnlich. Man kann es auch erhalten, wenn salzsaures Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyd gekocht wird.

Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt, es sublimirt sich neutrales Oxydsalz, und es bleibt rothes Oxyd übrig. Seine Aehnlichkeit im Ansehen mit mehreren der Superoxyde, hatte anfangs die Meinung veranlaſst, daſs es ein Superoxyd ist. Oxydirt salzsaures Quecksilberoxyd erhält man bei der vorhergenannten Bereitung des eben angeführten Salzes. Es ist in Wasser auflöslicher, als das salzsaure, und kann durch vorsichtiges Abdampfen gröſstentheils davon befreit werden. Es schieſst in nadelförmigen Krystallen an, und wird in 4 Theilen kalten Wassers aufgelöst. Säuren entwickeln daraus Sauerstoffgas und Salzsäure-Superoxydul oder Chlor. Jodsaures Quecksilberoxyd ist ein hochgelber, unauflöslicher Niederschlag. Das oxydirt jodsaure Salz ist in Wasser auflöslich. Phosphorsaures Quecksilberoxyd ist weiſs und unauflöslich, aber es wird in einem Ueberschuſs von Phosphorsäure aufgelöst. Fluſsspathsaures Quecksilberoxyd wird bei einem groſsen Ueberschuſs von der Fluſsspathsäure aufgelöst und schieſst beim Abdampfen der Säure in kleinen, gelblichen Krystallschuppen an. Es sublimirt sich in einer höheren Temperatur. Vom Wasser wird es in ein saures auflösliches und in ein basisches unauflösliches Salz zersetzt. Boraxsaures Quecksilberoxyd ist unbekannt. Die Selensäure giebt mit dem Quecksilberoxyd zwei Salze. Das neutrale ist ein weiſses, in Wasser schwerauflösliches Pulver. Das saure Salz (das Biseleniat) erhält man, wenn Selensäure so lange mit Quecksilberoxyd gesättigt wird, bis ein neutrales Salz sich niederzuschlagen anfängt. Nach dem Abdampfen schieſst es in groſsen, gestreiften, prismatischen Krystallen an. Die Krystalle enthalten viel Krystallwasser. Sie werden ein wenig vom Alkohol aufgelöst. Das Quecksilberoxyd wird daraus von den Alkalien nicht völlig niedergeschlagen. Kohlensaure Alkalien schlagen einen sehr geringen Theil daraus nieder. Durch kaustische Alkalien wird mehr niedergeschlagen, aber die Flüssigkeit behält, auch mit einem Ueberschuſs von Alkali, ihren metallischen Geschmack, und giebt metallisches

Queck-

Quecksilber, wenn das trockene Salz geglüht wird. Schwefelichte Säure schlägt daraus eine Mischung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Selenium nieder. Dieses Salz schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, und je nachdem dieses verdampft, trocknet es zur krystallinischen Salzmasse ein, die, ohne weiter zu schmelzen, unverändert sublimirt wird. Arseniksaures, molybdänsaures und wolframsaures Quecksilberoxyd sind unbekannt. Chromsaures Quecksilberoxyd ist, nach Vauquelin, in Säuren und zum Theil in Wasser auflöslich. Aus sauren Auflösungen wird es von Alkalien als ein schweres, dunkelviolettes Krystallpulver niedergeschlagen. Von überschüssigem Alkali wird es zersetzt und *giebt rothes Oxyd*. Durch Glühen wird es zerlegt, aber in offenen Gefäſsen sublimirt sich ein Theil davon in kleinen purpurfarbigen Nadeln. Antimonsaures Quecksilberoxyd, welches durch doppelte Zersetzung auf nassem Wege bereitet ist, bildet einen orangegelben Niederschlag. Man erhält es auf trocknem Wege, wenn 1 Theil Antimonpulver mit 6 bis 8 Th. Quecksilberoxyd gemischt und in einer gläsernen Retorte erhitzt werden. Das Antimon oxydirt sich dann auf Kosten des Oxyds unter Feuererscheinung; es destillirt Quecksilber über, und in der Retorte bleibt eine dunkelolivengrüne Masse zurück, die, ohne zersetzt zu werden, schwach geglüht werden kann. Diese Verbindung verhält sich dann, wie die geglühten Antimonsalze, in einer Art von chemischer Indifferenz, und wird jetzt weder von Säuren, noch von Alkalien auf dem nassen Wege angegriffen. Von kochender Salzsäure wird sie in kleiner Quantität aufgelöst, und Ammoniak scheidet daraus einen hellgrünen Niederschlag wieder ab. Wird dieser bis zum vollen Glühen erhitzt, so zersetzt er sich; es geht Quecksilber und Sauerstoffgas zuerst über, und Antimonsäure bleibt zurück, die bei einer noch höheren Temperatur Sauerstoffgas giebt und antimonichte Säure zurückläſst. Tellursaures Quecksilberoxyd ist ein weiſser, unauflöslicher Niederschlag. Essigsaures Quecksilberoxyd wird, nach Stro-

meyer, erhalten, wenn das Oxyd bei einer sehr gelinden Digestion in concentrirter Essigsäure aufgelöst, und die Auflösung darauf der freiwilligen Verdampfung überlassen wird. Es schiefst dann in vierseitigen Tafeln an, die theils durchsichtig, theils von Perlenmutterglanz und durchscheinend sind. Das Salz wird an der Luft nicht feucht, aber in offenen Gefäfsen verliert es sehr bald einen Theil seiner Säure und nimmt an der Oberfläche eine gelbe Farbe an, wobei es in ein basisches Oxydsalz verwandelt wird. 1 Th. krystallisirtes Salz wird in $2\frac{3}{4}$ Th. kaltem Wasser aufgelöst. Kochendes Wasser löst es in noch gröfserer Menge auf, aber ein Theil der Säure verfliegt und läfst das basische Salz zurück. Dieses geschieht jedoch nicht, wenn das Wasser vorher mit etwas Essigsäure gemischt wird. Das Salz ist vom Kochen noch einer anderen Zersetzung unterworfen. Das Oxyd wird von der Essigsäure zum Oxydul reducirt, und die kochende Auflösung schlägt mit Salzsäure das salzsaure Oxydulsalz nieder. Es wird auch, obgleich in geringer Quantität, von Alkohol aufgelöst, und ist dabei einer gleichen Zersetzung wie im Wasser unterworfen. 100 Th. Alkohol lösen nur $5\frac{2}{3}$ Th. des Oxydsalzes auf. Kleesaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn das vorhergehende Salz mit Kleesäure, oder mit einem kleesauren Salze niedergeschlagen wird. Es ist ein weifses, unauflösliches Pulver. In einer höheren Temperatur verbrennt es mit einer schwachen Verpuffung. Weinsteinsaures Quecksilberoxyd wird als ein weifses Krystallpulver niedergeschlagen, wenn Weinsteinsäure in das essigsaure Oxydsalz eingetröpfelt wird, wobei der ganze Gehalt von Oxyd aus der Essigsäure völlig gefällt werden kann. Citronensaures Quecksilberoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Galläpfelsäure und Galläpfelinfusion schlagen aus dem essigsauren Quecksilberoxyd ein rothgelbes, und zuletzt ein rostfarbiges, flockiges Pulver nieder. Blausaures Quecksilberoxyd nannte man vormals eine Verbindung von Quecksilber mit Cyanogen, Quecksilbercyan oder Cyanquecksilber. Man er-

hält es auf folgende Art: 2 Th. gutes und fein gepulvertes Berlinerblau, wovon unten beim Eisen die Rede sein wird, kocht man mit 8 Th. Wasser, bis das Gemenge eine hellbraune Farbe erhält. Es wird dann filtrirt, und darauf zur Krystallisation abgedampft. Bei dieser Gelegenheit verbindet sich entweder der Sauerstoff des Quecksilberoxyds mit dem Wasserstoff der Blausäure, und das Metall mit dem dabei vom Wasserstoff abgeschiedenen Cyan, oder wenn das Berlinerblau keine Blausäure enthält, vertauschen das Quecksilber und das Eisen unter einander das Cyan und den Sauerstoff, indem sich das Eisen auf Kosten des Quecksilberoxyds oxydirt, und diesem sein Cyan abgiebt, wobei das Eisenoxyd mit der ihm eigenthümlichen Farbe zum Vorschein kommt. Das blausaure Eisenoxydul bleibt dennoch dabei unzersetzt, so dafs, wenn man auf die im Filtrum zurückbleibende gelbbraune Masse eine Säure giefst, sich eine bedeutende Portion Berlinerblau aufs neue bildet. Die filtrirte Auflösung, welche das Cyanquecksilber enthält, ist jedoch nicht ganz eisenfrei. Man mufs sie mit etwas Quecksilberoxyd digeriren, wodurch das Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Dann bringt man die Flüssigkeit aufs Filtrum und mischt sie, zu völliger Sättigung, mit Blausäure. Diese Blausäure kann man so bereiten, (es ist bekannt, dafs die Säure nicht lange aufbewahrt werden kann) dafs man die Hälfte der Auflösung abnimmt, Schwefelwasserstoffgas dadurch streichen läfst, so lange noch ein Niederschlag von Schwefelquecksilber entsteht, und darauf die geseihete Flüssigkeit, die jetzt Blausäure und ein wenig überschüssigen Schwefelwasserstoff enthält, zur anderen Hälfte giefst, filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Diese Verbindung hat so vollkommen alle Eigenschaften eines Quecksilbersalzes, dafs sie ohne die augenscheinlichsten Beweise nicht für etwas anderes sollte angesehen werden können. Vom Alkohol wird sie wenig aufgelöst, aber in Wasser ist sie leicht auflöslich, weit mehr in kochendheifsem, als in kaltem. Sie hat vollkommen den Geschmack eines Quecksilberoxydsalzes, und äufsert, innerlich genommen, dieselben

giftigen Wirkungen. Gay Lussac hat jedoch gezeigt, dafs sie nur aus Quecksilber, Kohlenstoff und Stickstoff besteht, und dafs sie, wenn man sie, nachdem sie vollkommen getrocknet war, in einer Retorte erhitzt, Cyanogengas, welches er auf diese Art entdeckte, und metallisches Quecksilber giebt. Füllt man eine Glocke über Quecksilber mit blausaurem Gas, welches man vorher, um allzu heftige Wirkung zu vermeiden, mit einem anderen Gas verdünnt hat, und thut nachher etwas Quecksilberoxyd hinein, so verbindet sich das Quecksilber sogleich mit dem Cyan, und es bildet sich vom Sauerstoff des Oxyds und dem Wasserstoff der Säure Wasser, welches Wasser von der Hitze, welche durch die Verbindung entsteht, verflüchtigt und auf der gläsernen Glocke in Tropfen condensirt wird. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zu Cyanogen ist so stark, dafs sein Oxyd alle blausauren Salze, sogar blausaures Kali zerlegt, und das Kali in den freien und kaustischen Zustand versetzt. Diese Verbindung wird nicht von anderen Säuren, als nur von der Salzsäure, der Jodsäure und dem Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Von Salpetersäure wird sie aufgelöst, ohne zersetzt zu werden. Uebergiefst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so schwillt sie zu einer kleisterähnlichen Masse an, die einen schwachen Geruch von Blausäure hat, und wenn sie erhitzt wird, schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet; das Cyanogen wird auf Kosten der Säure zersetzt, und es entsteht Ammoniak, schweflichtsaures Gas und kohlensaures Gas. Wird die kleisterartige Masse mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt, so löst sich ein kleiner Theil davon in der Schwefelsäure auf; mischt man darauf diese Säure mit etwas Wasser, so trübt sie sich, und wenn man mehr davon zugiefst, wird sie wieder klar. Die Erklärung hiervon ist die, dafs sich das Cyanquecksilber mit der Schwefelsäure zu einem sauren Oxydsalze mit Blausäure und Schwefelsäure verbindet, welches in concentrirter Schwefelsäure auflöslich ist, aber von der Säure daraus wieder abgeschieden wird, wenn diese diluirt wird. Von mehr Wasser wird diese Ver-

bindung zersetzt, und das Cyanquecksilber löst sich wieder darin auf. Dieser Verbindungen von Schwefelsäure mit den Cyanverbindungen werde ich bei dem Cyaneisen ausführlicher erwähnen. Wird das Cyanquecksilber und Quecksilberoxyd digerirt, so löst es viel davon auf, und es entsteht eine Verbindung, die alle Eigenschaften eines basischen Salzes hat, und dieses geschieht entweder dadurch, daſs sich die Cyanverbindung mit dem Oxyd verbinden kann, oder dadurch, daſs, durch die Dazwischenkunft des Oxyds, die Cyanverbindung sich in blausaures Quecksilberoxyd verwandelt, und die Verbindung also wirklich basisches blausaures Quecksilberoxyd ist. In Wasser löst es sich leichter, als das Cyanquecksilber auf, krystallisirt schwieriger und bildet kleine, nadelförmige Krystalle. In der Destillation giebt es Blausäure, Wasser, blausaures Ammoniak und kohlensaures Gas. Das Cyanquecksilber ist so zusammengesetzt, daſs, wenn das Quecksilber auf Kosten des Wassers mit dem Sauerstoff zum Oxyd verbunden wird, sich gerade die Menge Wasserstoff entbindet, die nöthig ist, um Cyanogen in Blausäure zu verwandeln; man kennt indeſs keine solche Verbindung unter diesen Körpern, die dem blausauren Quecksilberoxydul entspräche, denn wenn das Oxydul sogar mit verdünnter Blausäure behandelt wird, so entsteht das gewöhnliche Cyanquecksilber, und die Hälfte des Quecksilbers wird reducirt. — Mit Schwefelcyan giebt das Quecksilber zwei Verbindungen, von welchen die eine einer Verbindung der sogenannten schwefelhaltigen Blausäure mit dem Oxydul, und die andere der Verbindung dieser Säure mit dem Oxyd entspricht. Die letztere dieser Verbindungen, das Schwefelcyan-Quecksilber *(Sulfocyanur im Maximum)* erhält man, wenn schwefelhaltige Blausäure mit Quecksilberoxyd gehörig neutralisirt und die Auflösung dem freiwilligen Verdampfen überlassen wird. Es schieſst in strahligen Krystallen, die einen scharfen metallischen Geschmack haben, sehr langsam an. In der Destillation wird es zersetzt, und giebt bei der ersten Einwirkung der Hitze sein Schwe-

felcyan ab, welches auf Kosten des in die Krystalle eingehenden Wassers zersetzt wird. Es entsteht dabei kohlensaures Ammoniak, Stickstoffgas, Schwefelalkohol und Cyanogengas, und es bleibt ein gelber oder bräunlicher Stoff in der Retorte zurück, welcher das Schwefelcyanquecksilber im Minimum ist. Man erhält dieses ebenfalls, wenn die Auflösung des vorhergehenden mit einem Ueberschuſs von Quecksilberoxyd erhitzt wird, wobei es sich als ein citronengelbes, nicht krystallinisches, in Wasser unauflösliches Pulver absetzt. Man erhält es auch, wenn das Cyanquecksilber mit $\frac{1}{2}$ Schwefel in kleineren Stücken, gemischt, bei einer langsam vermehrten Hitze destillirt wird. Mischt man die Masse gut zusammen, so bläht sie sich während der Zersetzung so stark auf, daſs die Oeffnung des Gefäſses davon verstopft wird. Bei dieser Gelegenheit verbindet sich die Hälfte des Cyanogens mit Schwefel und Quecksilber zur Sulfocyanur im Minimum, und die andere Hälfte wird theils ausgetrieben, theils vom Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Stickstoffgas zersetzt. Nachdem der Schwefel abdestillirt ist, bleibt die Sulfocyanur im Minimum in der Retorte zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch diese zersetzt, giebt Zinnober und Cyanogengas. Wird sie in kleiner Quantität einer schnell eintretenden Hitze ausgesetzt, z. B. am Ende einer zugeblasenen Barometerröhre, so wird ein Theil, unverändert, zur halbdurchsichtigen, krystallinischen, citronengelben Masse sublimirt. Kocht man diese Sulfocyanur mit concentrirter Salzsäure, so wird eine kleine Menge davon in der Säure aufgelöst, die von zugegossenem Wasser wieder ausgefällt wird. Vom Königswasser wird sie nicht angegriffen, wenn es nicht aus concentrirten Säuren bereitet ist, in welchem Fall es sich sehr langsam zersetzt; und wenn die Säure, nachdem sie eine Weile gekocht hat, mit kaltem Wasser verdünnt wird, so schlägt sich immer eine Portion der Sulfocyanur daraus unzersetzt nieder. Diese, wenn ich es so nennen darf, Indifferenz bei der Einwirkung so oxydirender Säuren, ist sehr bemerkenswerth, da doch ein jeder der Bestand-

theile für sich oxydirt werden würde. Das Quecksilber verbindet sich auch mit Schwefelkohlenstoff. Man erhält eine solche Carbosulfur, entweder wenn eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelkalium im Minimum mit einer Auflösung von einem Quecksilberoxydsalze gemischt wird, oder wenn man ein Gemenge von Quecksilberoxyd mit Schwefelkohlenstoff und Wasser mischt. Die neue Verbindung ist hochgelb, zersetzt sich nicht von selbst, wenn man sie in Berührung mit Wasser stehen läfst. Von der Salzsäure wird sie weder aufgelöst, noch zersetzt. Man hat die Vermuthung aufgestellt, dafs das bei Idria vorkommende Quecksilber-Lebererz diese Verbindung sei; aber aufserdem, dafs diese Schwefelkohlenstoffverbindung geruchlos ist, deuten alle Umstände dahin, dafs der Geruch und Kohlengehalt des Minerals von organischen Ueberresten herrühre, wovon das Quecksilber-Lebererz nicht selten sehr sichtbare Merkmahle zeigt.

Doppelsalze.

Die beiden Oxydationsstufen des Quecksilbers geben verschiedene Doppelsalze, unter welchen jedoch die mit Ammoniak am allgemeinsten und am meisten bekannt sind; und man hat alle Veranlassung, zu vermuthen, dafs alle Quecksilbersalze mit Ammoniak, sowohl ein neutrales, als ein basisches Doppelsalz geben. Man hat bisher den meisten dieser Doppelsalze wenig Aufmerksamkeit geschenkt; ich werde daher nur diejenigen anführen, welche besonders untersucht worden sind.

Schwefelsäure, Ammoniak und Quecksilberoxyd geben ein in Wasser schwerauflösliches Salz, welches in überschüssigem Ammoniak aufgelöst wird. Man erhält es am besten, wenn das Quecksilbersalz mit schwefelsaurem Ammoniak gemischt wird. Behandelt man das schwefelsaure Oxydsalz mit kaustischem Ammoniak, so soll dieses davon zum Theil zerlegt und Oxydul gebildet werden. Ich habe Veranlassung, zu vermuthen, dafs man sich, als diese Erfahrung gemacht wurde, eines oxydulhaltigen Salzes bedient hat; denn wir haben gesehen, dafs

kaustisches Ammoniak mit dem rothen Oxyd in Verbindung tritt, und bei einer höheren Temperatur zum Theil unzersetzt davon ausgejagt wird. Salpetersäure, Ammoniak und Quecksilberoxydul geben ein in Wasser auflösliches Doppelsalz. Wenn das Quecksilberoxydul nach Hahnemann's Vorschrift bereitet wird, geschieht es durch Niederschlagen mit Ammoniak aus dem salpetersauren Oxydulsalze, und es schlägt sich dabei das Oxydul rein nieder, bis die Auflösung mit dem zugesetzten Ammoniak ein Doppelsalz bildet, welches jedoch nicht für sich ist untersucht worden. Wird mit dem Zusetzen des Ammoniaks fortgefahren, so bildet sich ein basisches Doppelsalz, welches mit weifser Farbe niedergeschlagen wird. Es löst sich in 1200 Th. kalten Wassers auf, und wird durch Zusatz von Ammoniak auflöslicher. Salzsäure, Ammoniak und Quecksilberoxyd geben ein Doppelsalz, welches in Wasser leicht auflöslich ist, und giebt Krystalle, die denen der einfachen Salze nicht ähnlich sind. Es wurde vormals Alembrothsalz genannt. Schlägt man ein Gemenge dieser beiden Salze mit einem Alkali, am besten mit Ammoniak, nieder, so wird ein weifses, unauflösliches, basisches Salz, das aus Salzsäure, Quecksilberoxyd und Ammoniak besteht, niedergeschlagen, welches unter den Namen: *Mercurius cosmeticus*, *Mercur. praecipitatus albus*, in den Apotheken vorzukommen pflegt. Von kaustischem Kali oder Natron wird es zersetzt, wobei das Ammoniak verjagt und das Oxyd zurückbleibt; aber von kaustischem Ammoniak wird es nicht angegriffen. Von den übrigen Doppelsalzen mit Ammoniak werde ich blofs das kleesaure nennen, welches, wegen seiner Eigenschaft bei einer höheren Temperatur mit heftiger Explosion zu verbrennen, merkwürdig ist. Hieher gehört auch die unter dem Namen: Howards Knallquecksilber, bekannte Verbindung. Dieses wird auf die Art bereitet, dafs 100 Gran reines Quecksilber in $1\frac{1}{2}$ Unze Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht aufgelöst werden, diese Auflösung giefst man darauf in eine Flasche, die 2 Unzen des stärksten Alkohols enthält, und erwärmt sie schnell. Es ent-

entsteht dabei bald eine gegenseitige Wirkung zwischen der Säure und dem Alkohol, es bildet sich Salpeteräther, und es schlägt sich ein krystallinisches Pulver nieder. Man nimmt das Gemenge vom Feuer, nachdem es in Gährung gerathen ist, und man scheidet das Pulver von der Flüssigkeit ab, wenn es an Menge nicht mehr zuzunehmen scheint, wäscht es mit warmen Wasser, und trocknet es bei gelinder Wärme. Dieses Pulver enthält nun Kleesäure, Quecksilberoxyd, Ammoniak und ein ätherartiges Produkt aus der Flüssigkeit, worin es gebildet wird. Bis zu 186° erhitzt, verpufft es mit einem äufserst heftigen und scharfen Knall. Uebrigens wird es vom Funken des Feuerstahls, vom elektrischen Funken, von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, und von einem Hammerschlage auf einen Amboſs, angezündet. Howard machte mehrere Versuche, es als Schieſspulver anzuwenden; es zersprengte die Kanone, während die Kugel nur einige Klafter weit geschleudert wurde. Diese ungleiche Wirkung, gegen die des Schieſspulvers, rührt davon her, daſs dieses Pulver bei seiner Verpuffung eine gewisse Menge gasförmiger Körper so augenblicklich hervorbringt, daſs die Kugel nicht Zeit hat herauszukommen, ehe entweder das Gewehr zersprungen ist, oder diese Gase wieder abgekühlt und condensirt worden sind. Beim Schieſspulver im Gegentheil, welches nur eine mechanische Mischung ist, hat die Verbrennung ein längeres Zeitmoment, und die Kugel ist schon in Bewegung, ehe die Explosion geendigt ist. Das Pulver entwickelt auſserdem eine gröſsere Menge gasförmiger Körper, und diese sind beinahe alle permanent.

Man bedient sich des Quecksilbers in den Künsten zu verschiedenem Gebrauch, z. B. zum Belegen der Spiegel, zu Vergoldungen, zum Ausziehen des Goldes und des Silbers aus verschiedenen Erzen u. s. w.; aber es wird am meisten als Arzeneimittel angewandt. Seine Oxydulsalze wirken auf den Körper als Laxirmittel, wenn sie in gröſserer Dose auf einmal eingenommen werden. In kleinerer Dose, und eine längere Zeit angewandt, verur-

sacht es ein eigenes Fieber, stumpfe Zähne, geschwollenes Zahnfleisch, Wunden im Inneren des Mundes, stinkenden Athem, und einen beträchtlichen Ausfluſs des Speichels. Man hat seine Wirkungen mit vielem Glück zur Heilung der venerischen Krankheiten angewandt, zur Verminderung der Heftigkeit der Symptome in schlimmen Fiebern, und gegen eine Menge verschiedener Krankheiten, in welchen die Quecksilberpräparate jetzt unser vorzügliches Heilmittel sind. Man giebt entweder seine Oxydulsalze als inneres Arzeneimittel, oder reibt gewisse Theile der Haut mit einer Mischung von äuſserst fein vertheiltem Quecksilber und Fett, *Unguentum Hydrargyri simplex* genannt, wobei man vermuthet, daſs das Metall sich an die Oberfläche der Haut oxydulirt, von der Säure in der Ausdünstung aufgelöst und absorbirt wird. Man hat lange angenommen, daſs diese Salbe oxydirtes Quecksilber enthalte, bis Vogel zu beweisen suchte, daſs es nur fein vertheiltes Metall enthalte. Donovan hat ausgemittelt, daſs ein Theil des Metalls sich wirklich als Oxydul im Fett aufgelöst befindet, und er schlieſst aus seinen Versuchen, daſs nur der aufgelöste Theil wirksam ist, und daſs der bloſs eingemischte metallische Theil als unnützerweise verschwendet angesehen werden kann. Er schreibt vor, eine solche Salbe auf die Art zu bereiten, daſs man z. B. 1 Pfund geschmolzenes Schweinefett, mit 6 Drachmen Quecksilberoxydul gemischt, welches man vorher mit einer kleineren Portion Fett gerieben hat, eine Stunde lang bei einer Temperatur, die zwischen + 150° und + 160° sein muſs, digerirt; man reibt es, bis es kalt wird, damit es gehörig gemischt werde. Geht die Hitze bei der Digestion bis zu 200°, so bildet sich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd; wird diese Hitze noch mehr erhöht, so geschieht eine völlige Reduction. Auf jede Unze dieser Masse sollen sich 21 Gran, vom Fett chemisch aufgelösten Oxyduls befinden, das übrige ist nur mechanisch eingemischt. — Die Oxydsalze haben dieselben Wirkungen, wie die Oxydulsalze, aber sie äuſsern diese Wirkungen schneller und öfters mit einer

solchen Gewalt, daſs sie gefährliche Gifte sind, die, mit Vorsicht angewandt, unentbehrliche Arzeneimittel sind. Vergolder und Spiegelmacher verfallen, wenn sie sich den Dämpfen des metallischen Quecksilbers lange ausgesetzt haben, bisweilen, nach mehrjähriger Arbeit, in eine eigene, plagende Schwachheit im Muskelsystem, die von einem beständigen Zittern in jedem dem Willen unterworfenen Muskel begleitet wird, welchem selten geholfen werden kann. Es ist also von der äuſsersten Wichtigkeit, daſs diese Personen sich so viel möglich hüten, das Metall mit bloſsen Händen zu berühren, und daſs die Dämpfe desselben aus dem Zimmer gehörig abgeleitet werden, wozu D'Arcet einen eigenen Ofen erfunden hat, welcher die Dämpfe vollkommen ableitet, und dabei das abgerauchte Quecksilber wieder condensirt, so daſs es mit wenig Verlust wieder erhalten werden kann.