nenem Verdampfen einen Syrup erhält, der sehr ausgezeichnet nach der zugesetzten weinartigen Flüssigkeit z. B. nach Birnmost riecht und schmeckt und bis zur Trockne abgedampft eine halbdurchsichtige süße Materie darstellt. — Um dem Wein eine größere Stärke zu ertheilen, wird ihm auch nicht selten Alkohol zugesetzt; ein solcher Wein ist aber sehr berauschend, pflegt gerne Kopfschmerzen zu erregen und läßt immer den eigenthümlichen Alkoholgeruch bemerken. Doch ist eine solche Verfälschung, wenn die Zusammenmischung vor langer Zeit geschah und die Verbindung beider Flüssigkeiten inniger geworden ist, durch chemische Mittel nicht zu entdecken.

Wie schon erwähnt worden, können auch andere süße Pflanzensäfte durch die Gährung weinartige Getränke liefern. So bereitet man aus Äpfelsaft den Äpfelwein, der aber in Folge seiner gewöhnlichen fehlerhaften Bereitung ein elendes Getränk darstellt. Will man aber einen Äpfelwein haben, der gut seyn soll, so ist auf folgende Art zu verfahren: Man lasse die Äpfel recht reif werden, nehme ⅓ solcher dazu, die einen aromatischen Riechstoff enthalten, wie z. B. Borsdorfer oder Renetten, keltere sie, ohne Wasser dazu zu schütten; thue den Most auf den Trub von einem edlen Wein und lasse ihn darauf gähren, setze ihm aber vor der Gährung noch etwas Zucker und eingekochten Äpfelmost zu. Läßt man ihn nun gehörig alt und hell werden, welches letztere die Zeit, periodisches Abstechen, große Fässer, immerwährendes Auffüllen und ordentliche Kellerwartung hervorbringt; so erhält man einen Trank, der von allen den Fehlern befreit seyn wird, die das gewöhnliche so fehlerhafte Verfahren bei ihm zu Stande bringen muß. Auch die Johannisbeeren und Stachelbeeren liefern einen recht angenehmen Wein, und aus Honig wird in den nördlichen Ländern der Honigwein (Meth) bereitet. — Lampadius stellte aus Stärkzucker mittelst der geistigen Gährung ein weinartiges Getränke dar, welches an Güte und Haltbarkeit mehrere Sorten von Obst- und Fruchtweinen, so wie die ordinären Landweine der nordischen Länder weit übertrifft. Er fand sogar, daß sich bei einer zufällig einwirkenden hohen Sommertemperatur vor sich gegangenen Gährung in dem Stärkzuckerwein ein angenehmes Bouquet (Blume) ohne die geringste Zuthat gewürzhafter Stoffe erzeugt hatte.

Zincum. Zink.

Das Zink, auch Spiauter genannt, ist schon seit vielen Jahrhunderten von den Chinesen dargestellt und in Handel gebracht worden. In Europa wurde es aber erst zu Anfang des 16ten Jahrhunderts als ein eigenthümliches Metall bekannt. Sein Erz, der Galmei, war indeß weit früher bekannt als das Metall und diente zur Darstellung des Messings, von dem schon Aristoteles unter dem Namen des gelben Kupfers spricht. Das Zink ist noch nicht im gediegenen Zustande gefunden worden, es kommt theils mit Schwefel verbunden als Zinkblende, theils oxydirt und mit Kohlensäure und Kieselerde vereinigt als Galmei, und mit

Schwefelsäure verbunden als **Zinkvitriol** vor. Die Darstellung des Zinks geschieht im Großen aus dem Galmei oder aus der gerösteten Blende, und zwar muß man sich dazu ganz anderer Reduktionsapparate als der bei den andern Metallen bedienen, weil es in starker Glühhitze flüchtig ist. Der geröstete Galmei wird mit Kohlenpulver gemengt in große konische Tiegel gebracht, die im Boden eine eiserne Röhre haben, welche durch eine im Rost des Ofens angebrachte Öffnung geht und sich über einem Recipienten öffnet, worin sich Wasser befindet. Die obere Öffnung des Tiegels wird mit Thon verschlossen und nur eine zur Reduktion des Zinks hinreichende Hitze gegeben. Da die Dämpfe des Zinks keinen andern Ausweg haben, so werden sie durch die Röhre hindurchgetrieben, wo sie sich in dem Wasser verdichten. Das Feuer darf dabei nicht zu stark seyn, sonst kommt das Erz in Fluß und fließt durch die Röhre herunter. Bei Goslar wird es als Nebenprodukt beim Ausschmelzen zinkhaltiger Blei- und Kupfererze in Schachtöfen gewonnen; indem man das oberhalb dem Schmelzraum auf einer schief gestellten Platte (Zinkstuhl) sich sammelnde Zink von Zeit zu Zeit durch eine Öffnung (Ange) abfließen läßt. Auch des Ofenbruchs d. h. jene Krusten, welche sich beim Schmelzen zinkhaltiger Blei- oder anderer Erze im Schachtofen ansetzten, bedient man sich zum Zinkausbringen. Aus der Blende gewinnt man das Zink durch ein ähnliches Verfahren, nur muß die Blende im Zustande feiner Zertheilung lange Zeit geglüht werden. — Das erhaltene Metall wird geschmolzen und in Formen gegossen. — Nach den Beobachtungen **Le Plays** wird sowohl das Zink als andere Metalle, welche in Hochöfen aus den Erzen mittelst Kohle und bei comprimirter Luft reduzirt werden, nicht unmittelbar durch diese in den metallischen Zustand übergeführt, sondern das mittelst der atmosphärischen Luft gebildete Kohlenoxydgas nimmt erst den Sauerstoff des Oxyds auf, indem es selbst dadurch in Kohlensäure übergeht. Da das Zink noch andere metallische Beimengungen enthält, so muß es durch nochmalige Umdestillation gereinigt werden. Geschieht diese Destillation in Retorten, so ist darauf zu sehen, daß der Hals derselben von dem Metall nicht verstopft werde. Gewöhnlich wird jedoch im Großen das Umdestilliren in Tiegeln vorgenommen, die denen ähnlich sind, worinnen das Ausschmelzen der Erze geschieht. In dem Boden des Tiegels ist eine Röhre von Tiegelmasse fest eingekittet, welche etwas über die halbe Höhe im Tiegel hinaufsteigt, dann durch den Rost hindurchgeht, wo sie über einem mit Wasser gefüllten Gefäß offen steht. Das Zink wird in dem Tiegel so eingelegt, daß es nach dem Schmelzen bis zur halben Röhre hinaufreicht, oben wird der Tiegel dann luftdicht verkittet. Man erhitzt den Tiegel bis zur Rothglühhitze, wobei das Metall, ins Kochen gerathend, sich in Dämpfen nach unten durch die Röhre begibt, die dabei so heiß bleibt, daß kein Zinkmetall darin erstarren und sie verstopfen kann. Sind die Zinkerze, wie dieß bei den schlesischen der Fall ist, kadmiumhaltig, so sind die ersten Antheile des übergehenden Zinks mit diesem Metall verbunden. — Man unterscheidet im Handel das ostindische und das goslarische Zink. Aber auch

in Schlesien und Österreich wird viel Zink gewonnen. Das ostindische Zink ist reiner, auch specifisch schwerer, kommt in länglich-viereckigen Blöcken von 18—20, auch 40 Pfunden Schwere vor. Das goslarische Zink dagegen erhält man in 3 bis 8 Pfund schweren gestempelten Barden; es enthält gewöhnlich Arsen, Blei, Eisen und Kupfer, auch will man darin Nickel, Kobalt, Mangan, Kadmium, Kohle und nach Schindler auch Uran, jedoch von letzterm in 2 Pfund Zink nur 2 Gran, gefunden haben. — Wackenroder konnte im schlesischen Zink kein Arsen auffinden; Kupfer ließ sich nur mit Mühe darin nachweisen; Kobalt und Nickel konnten auch in ziemlich großen Quantitäten Zink nicht, und von Mangan nur Spuren aufgefunden werden. Die von Schindler behauptete Gegenwart des Uranes ist nicht erwiesen. Die Entwicklung von etwas sehr übelriechendem Schwefelwasserstoffgas beim Auflösen des Zinks in verdünnter Salzsäure beweist die Gegenwart einer Schwefelverbindung, welche Schwefelblei zu seyn scheint, da man beim Auflösen des Zinks in Schwefels. im Rückstand Schwefelblei erhält, während die Salzsäure nur Blei hinterläßt. Kohlenstoffzink nimmt man in der Regel im Zink an; Wackenroder ist indeß nur geneigt Einmengungen von Kohlentheilchen zugegeben. Der Kadmium- und Eisengehalt des verkäuflichen, insbesondere schlesischen Zinks sind erwiesen und bekannt. — Aus der Zinkhütte von Altenberge erhielt Röggeneth Stücke von einem etwas über einen halben Zoll dicken geflossenen Kuchen von regulinischem Zink, auf der Oberfläche mit Zinkoxyd begleitet. Wittstein fand in einem aus Österreich bezogenen Zink Blei, Kadmium und Eisen.

Zum Arzneigebrauch darf nur das ostindische oder das vorher von den fremden Beimischungen befreite deutsche Zink verwendet werden. Zu diesem Zweck schmelze man das Zink in einem Tiegel und trage unter beständigem Umrühren desselben mit einem eisernen Stabe ganzen Schwefel und Talg in kleinen Quantitäten hinzu, wo bei Anwesenheit fremder Metalle Schlacken entstehen werden. Man nimmt diese hinweg und setzt von Neuem Schwefel und Talg hinzu, dieses so oft wiederholend, bis eine neu zugesetzte Menge desselben unverändert bleibt. Der Schwefel (von dem ein Theil sich entzündet) verbindet sich mit den das Zink verunreinigten Metallen zu Schwefelmetallen, welche auf dem unter diesen Umständen nur schwierig und in geringer Menge mit dem Schwefel sich vereinigenden Zinke schwimmen und mittelst eines eisernen Löffels abgenommen werden können. Fengler (Pharm. Zeit. Nr. 1) stellt Zink auf die Art rein dar, daß er die gewöhnliche Destillation nach 2 Stunden, wenn er der Entfernung alles Kadmiums sicher ist, unterbricht, die Vorlage wechselt und so lange fortdestillirt, bis zu befürchten steht, daß bei nur noch wenig Rückstand Eisen und Blei mit übergerissen werden könnten. Das Metall in der zweiten Vorlage wird nun in einer besondern Muffel rectifizirt und so völlig rein erhalten. Wittstein (B. Rep. B. XI. S. 221) gibt zur Reinigung des Zinks mittelst der Destillation folgende Anweisung: In eine Retorte von 24 bis 30 Unzen In-

kalt aus hessischer Schmelztiegelmasse werden 4 Pfund 1—2 Unzen schwere Stücke Zink eingetragen. Da das Zink in der Kälte ziemlich zähe ist, so thut man am besten, diese Zerkleinerung durch einen Schmid oder Schlosser vornehmen zu lassen. In Ermanglung dieser Hülfe schmelze man das Zink in einem Tiegel und gieße es in einem dünnen Strahl in kaltes Wasser. Ein Beschlagen der Retorte ist nicht nöthig. Die Retorte wird in einen inwendig beschlagenen Windofen so eingesetzt, daß sie entweder auf ein paar eisernen Stangen oder am hintern Theil des Bauchs auf einem Stück Backstein ruht. Dee Hals ragt am besten durch eine möglichst enge Seitenöffnung hervor, weil er dann nicht so heiß wird. Als Vorlage dient eine irdene mit Wasser gefüllte Schüssel, welche etwa ½ Fuß tiefer als die Mündung des Halses steht, um die Reinigung des letztern nicht zu hindern. Jetzt werden in den Ofen einige glühende und dann so viel todte Kohlen eingelegt, daß er ganz voll ist und ein (wo möglich noch mit 6—12′ langen eisernen Röhre versehener) inwendig beschlagener Aufsatz aufgesetzt. Ohne Anwendung eines Aufsatzes wird die Destillation nur selten gelingen. Sind die Kohlen in voller Gluth, so muß man wenigstens alle 5 Minuten mit einem gebogenen starken Eisendraht in den Retortenhals fahren, damit er sich nicht verstopfe. Sollte letzteres doch geschehen, so bleibt nur übrig, die Destillation zu unterbrechen oder ein Stück des Halses abzuschlagen um das dicht an einander liegende Metall mit einer Zange fassen und hervorziehen zu können. Die Destillation beginnt etwa nach 1—1½ Stunden und geht ununterbrochen fort, wenn man den Ofen durch eine Seitenöffnung des Aufsatzes immer voll Kohlen erhält. Das Metall fällt in glühenden Klumpen in die Vorlage, was einen schönen Anblick gewährt. In 3 Stunden sind 4 Pfund bearbeitet und das Destillat beträgt über 3½ Pfund. In der Retorte bleibt ein schmutziggrüngelbes Pulver, welches aus den fremden nicht flüchtigen, dem Zink beigemischten Metallen und Zinkoxyd besteht. Das destillirte Zink ist ganz rein, höchstens enthält es etwas Kadmium, was sich durch besonderes Auffangen der ersten Portionen wahrscheinlich auch beseitigen läßt.

Das Zink hat eine glänzend blaulichweiße Farbe, starken Glanz, strahlig blättriges Gefüge und schießt unter langsamer Abkühlung in Gruppen von vierseitigen oder flachen sechsseitigen Prismen an. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Zinks ist 6,862. Es läßt sich kaum biegen, kann aber leicht unter dem Hammer in größere Stücke zerschlagen werden, die einen krystallinischen Bruch mit ausgezeichnetem Metallglanz zeigen; es hält gleichsam zwischen den dehnbaren und spröden Metallen das Mittel. Bei der gewöhnlichen Temperatur kann man es durch behutsamen Druck zu dünnen Blechen ausdehnen, ohne daß es in den Kanten zerreißt; das mit andern Metallen verunreinigte Zink ist aber nicht so geschmeidig, sondern bricht bei der gewöhnlichen Temperatur leicht. Bei einer Hitze von 80° bis zu + 120° R. wird es so geschmeidig und dehnbar, daß es zu sehr dünnem Blech gewalzt und zu sehr feinem Draht ausgezogen werden kann. Bei + 163° R. wird es

jedoch wieder so spröde, daß man es in einem erhitzten Mörser zu Pulver zerstossen kann. Die Dehnbarkeit des Zinks soll, wenn es aufs neue mit Kohlenstaub vermengt der Destillation unterworfen wird, sehr vermehrt werden. In noch höherm Grade ist dieß nach Kranz (s. Crell's neueste Entd. Th. V. S. 94) der Fall, wenn man etwas weniges Quecksilbersublimat auf das schmelzende Metall trägt und dieses ausgießt, wenn jener verdunstet ist. Das Zink ist minder leichtflüssig als Zinn und Blei, kommt aber doch noch vor dem Glühen bei + 288 in Fluß. In der Weißglühhitze geräth es in Kochen, dabei in geschlossenen Gefäßen überdestillirend, bei Zutritt der Luft sich aber entzündend und mit blendend weißer Flamme und dickem Rauch verbrennend. Es hat einige Weichheit, indem es in den Feilen und an der Schneide der Meißel, womit es bearbeitet wird, sitzen bleibt, welches bei dem weit weichern Blei nicht stattfindet. Es leitet die Electrizität und bildet im Contakt mit andern Metallen, z. B. mit Kupfer, Gold, Silber, Platin u. s. w. die wirksamsten elektrischen Ketten. Es zeigt nach Boutigny nebst dem Kadmium das bekannte Geschrei beim Biegen wie das Zinn. Die Ursache dieses Phänomens, krystallinische Struktur, ist allen 3 Metallen gemeinschaftlich. Legt man, wie Hirschmann (s. Poggend. Ann. XXXXIII. S. 405) fand, dicke Zinkscheiben auf glühende Kohlen, so lassen sie bei der Temperatur des schmelzenden Siegellacks vernehmbare Töne hören, welche aufhörten als die Scheiben sehr heiß wurden. Strehlke hat diesen Versuch über das Tönen des Zinks durch Temperaturdifferenz an einer mehrere Linien dicken Kreisscheibe und an einer gegossenen Stange 2 Fuß lang, 16 Linien breit, 4, 5 Linien dick wiederholt. Wenn man die in mehreren Punkten unterstützte Scheibe und die auf zwei prismatischen Stegen ruhende Zinkstange durch eine darunter gestellte Alkohollampe erhitzt, so vernimmt man schon nach einigen Minuten einzelne hohe, ziemlich schnell aufeinanderfolgende, entferntem Schlittengeläute nicht unähnliche Töne. Man kann diese Töne, die fast durchweg dieselbe Tonhöhe haben, auch durch Erniedrigung der Temperatur hervorbringen. Wird das erwärmte Zink plötzlich durch aufgelegte Eisstücke, oder noch besser durch eine Kälte erregende Mischung abgekühlt, so vernimmt man die bezeichneten Töne fast augenblicklich in rascher Folge. — An der Luft bedeckt sich das Zink bekanntlich schnell mit einer dünnen grauen Haut, die sehr fest anliegt und die weitere Veränderung des darunterliegenden Metalls abhält. In trockner Luft hält sich das Zink unverändert; unter der Wasserglocke läuft es an, verliert stellenweise den Glanz, allmählig matt und weißgrau werdend. Bei genauerer Untersuchung zeigt sich, daß dieß von feinen condensirten Wassertheilchen herrührt und auf Hydratbildung beruht, während sich Zink in einer kohlensäurefreien, mit Wasse gesättigten Atmosphäre rein erhält, sobald eine solche Condensation nicht stattfindet. Man kann diese Condensation vermeiden, wenn man suboxydirte Bleistücke um das Zink herum unter die Wasserglocke legt. Wirkt neben der Luft und Wasser auch Kohlensäure ein, so bedeckt sich das Zink bald mit einer weißen, erdigen Substanz, welche ein Hydrocarbonat ist. Daß beim Anlau-

laufen des Zinks an der Luft auch die Kohlensäure einwirkt, scheint daraus hervorzugehen, daß eine Zinkplatte, die vor einem Jahr rein gescheuert und nachher angelaufen war, im zerkleinerten Zustande in einem Entbindungsapparat mit verdünnter Schwefelsäure übergossen ein Gas entwickelte, das, in eine Bleioxydauflösung geleitet, die dem Bleihydrocarbonat eigne, gleichsam fettglänzende Fällung hervorbrachte. In Berührung mit lufthaltigem Wasser verwandelt sich das Zink in Zinkoxydhydrat, welches jedoch, wenn die Kohlensäure nicht vollkommen ausgeschlossen wird, bald in Hydrocarbonat übergeht. Bringt man spiralförmig gebogene Streifen von Zink in eine Flasche mit Wasser und verschließt diese mit den die Kohlensäure abhaltenden Pfropfen, so erhält man mit der Zeit Zinkoxydhydrat in Flocken oder Nadeln, welches, wie das auf anderm Wege erhaltene 7 p. c. Wasser enthält. Läßt man dagegen die Luft frei zutreten, so bedeckt sich die Zinkspirale allmählig mit einem rauhen weißen Pulver von derselben Zusammensetzung, wie das natürliche Zinkhydrocarbonat (Zinkblüthe). — Unter luftfreiem Wasser läßt sich Zink Jahre lang, ohne das Wasser zu zersetzen, aufbewahren. Streichen Wasserdämpfe über rothglühendes Zink, so wird das Wasser schnell zersetzt und Oxyd gebildet; dieselbe Zersetzung des Wassers erfolgt auch bei Auflösung des Zinks in verdünnten Säuren. Die meisten Metalloxyde schlägt das Zink aus ihren Auflösungen metallisch nieder. Mehrere von den Metallen, die vom Zink nicht reduzirt werden, fällt es als Oxyde, während das Zink auf Kosten des Wassers und der Luft oxydirt wird, und das Zinkoxyd als die stärkere Base das vorher aufgelöste Oxyd niederschlägt.

Das reine Zink muß sich ohne Rückstand in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auflösen. Bleibt die Auflösung des Zinks in Salpetersäure, wenn sie bis zum Sieden erhitzt wird, klar, so ist das Zink frei von Zinn, denn dieses geht bei Behandlung mit Salpetersäure in ein weißes unauflösliches Oxyd über. Man prüfe alsdann einen Theil der Auflösung mit Schwefelwasserstoff. Bleibt die Flüssigkeit, wenn in der Zinkauflösung die Säure vorwaltet, klar, oder bildet sich blos, wenn dieselbe möglichst neutral ist, ein weißer Niederschlag, so ist das Zink frei von andern Metallen. Erfolgt aber ein gelber oder ein brauner Niederschlag, so enthält es im ersten Fall Arsenik oder Kadmium, im letzten Fall Kupfer oder Blei. Um die beigemischten Metalle näher zu erkennen, neutralisire man den andern Theil der Auflösung mit reinem kohlensaurem Natrum, vertheile dieselbe in mehrere Theile und prüfe sie 1) mit einer Auflösung von Glaubersalz auf Bleioxyd, welches dadurch weiß niedergeschlagen wird; 2) mit Silbersalpeter a) auf arsenige Säure, welche mit demselben einen blaßgelben Niederschlag bildet und b) auf Arsenikſäure, welche damit einen braunen Niederschlag erzeugt; 3) mit einem blanken Eisenstäbchen auf Kupferoxyd, welches von demselben reduzirt und metallisch niedergeschlagen wird; 4) nach der Fällung des Bleis und Kupfers mit einem blanken Zinkstäbchen auf Kadmiumoxyd, welches von demselben desoxydirt und metallisch in grauweißen Blättchen gefällt wird

und 5) mit einer Auflösung des Blutlaugensalzes auf Eisenoxyd, welches davon blau präcipitirt wird. Der dem Zink etwa beigemischte Kohlenstoff bleibt bei der Auflösung in Salpetersäure zurück. Ist im Zink Schwefelzink (Schwefelblei) enthalten, so reagirt das bei seiner Auflösung in Salzsäure sich entwickelnde Wasserstoffgas auf die Geruchsorgane und Bleisolution wie Schwefelwasserstoffgas.

Das Zink hat zum Sauerstoff eine große Verwandtschaft und geht darin den meisten andern Metallen vor. Es verbindet sich mit ihm in 3 Verhältnissen, zu einem Suboxyd, Oxyd und Hyperoxyd. Das Suboxyd ist die vorerwähnte graue Haut, welche das metallische Zink, wenn es mit der Luft in Berührung steht, allmählig überzieht, und welche sich schneller bildet, wenn man das Zink bis zum Schmelzen erhitzt. Bei anhaltender Hitze geht aber dieses Suboxyd schnell in weißes Oxyd über. — Erhitzt man das Zink bis zum Glühen bei Zutritt der Luft, so entzündet es sich, mit einer blendend blaulichweißen Flamme brennend, und dabei einen Geruch verbreitend, der mit dem Geruch des brennenden Phosphors Ähnlichkeit hat. Die Flamme ist glühender Zinkdunst; der Dunst oxydirt sich in dieser Erhitzung zu Oxyd, und so gehen aus der Flamme sehr lockere, leichte, theils in der Luft fortfliegende, theils aber an der Mündung des Tiegels und auf dem schmelzenden Zink sich wie Spinnwebe anhängende Flocken hervor, welche zusammengedrückt einen weißen Staub geben. Man erhält das Oxyd auch durch Auflösen des Zinks in Säuren und Ausfällen aus dem gebildeten Zinksalz durch Alkalien. Ferner wird oxydirtes Zink gebildet beim Rösten der Zinkerze oder beim Schmelzen des Galmeis mit Kupfer zu Messing; das sich verflüchtigende Oxyd legt sich an den obersten Theilen der Öfen und Gefäße als ein weißer feiner Überzug an, welcher den Namen Nihilum album, Pompholyx, weißes Augennicht erhalten hat, unter welchen Namen man aber in den Apotheken gewöhnlich weißen Vitriol verabreicht. (Es soll auch jetzt in den Apotheken statt des eigentlichen Nihilum album blos gepulverter und wieder zusammengebackener Gyps vorkommen.) Etwas tiefer im Ofen setzt sich bei derselben Arbeit ein anderes Sublimat ab, welches man mit dem Namen Tutia oder Ofenbruch bezeichnet. In den Öfen der Rothgießer wurde sie ebenfalls erzeugt, indem man Walzen hineinstellte, an welchen sie sich anlegte. Vor Zeiten brachte man sie aus Alexandrien, daher sie auch noch die Bezeichnung Tutia alexandrina führt. Die Tutia besteht aus halbcylinderförmigen Stücken, die im Bruche gelblich sind. Nach Wackenroder (Ann. der Pharm. XI. S. 180) existirt jedoch dieß Mittel nur noch dem Namen nach, da die Bedingungen zu seiner Erzeugung, bei den jetzt üblichen verbesserten Processen der Messingbereitung gegenwärtig nicht mehr so wie früher vorhanden sind. Daher findet man im Handel der Tutia mancherlei Dinge substituirt, die bisweilen kaum eine Ähnlichkeit mit jenem alten Hüttenprodukte zeigen. Gewöhnlich findet sich statt derselben entweder Kalksinter (Osteocolla) oder Stinkkalk und Steinmergel, dann eine graue, aus Asche und Sand zusammengebackene, zuweilen auch gefrit-

tete, harte und klingende Masse in kurzen halben Röhren und Röhrenstücken. Auch ist schon ein kieselhaltiges Fossil und ein bleyisches Hüttenprodukt statt der wahren Tutia vorgekommen. Der Galmei, welcher ebenfalls ein Zinkoxyd ist, meistens jedoch auch Kohlensäure und Kieselerde in chemischer Verbindung enthält, in Schlesien, Polen, Böhmen und vielen andern Ländern vorkommt, stellt einen mehr oder weniger harten, festen, bald hellbraunen, bald röthlichen oder rothgelben Körper dar. Nur selten kommt jetzt ächtes Galmei in Apotheken vor. Zum medizinischen Gebrauch stellt man das Zinkoxyd (Zinkblumen) entweder auf trocknem oder nassem Wege dar. 1) Man schmelze ostindisches oder nach den obigen Angaben bereitetes reines Zinkmetall in einem Schmelztiegel, stelle denselben aber so, daß er eine etwas schiefe Lage erhält und erhitze den geschmolzenen Zink bis zum Glühen. Das schmelzende Zinn bedeckt sich durch Aufnahme von Sauerstoff mit einer Lage von Oxyd, wird nun diese Lage mit einem Spatel entfernt und zugleich das glühende Metall damit berührt, so entzündet sich dasselbe, dabei alle die Erscheinungen darbietend, die schon oben angegeben worden sind. Dem Theil des Zinkoxyds, der sich dabei in leichten wolligen Flocken in die Luft erhebt, jagte man sonst mit einer Klappe nach und bezeichnete sie mit dem besondern Namen: Philosophische Wolle (Lana philosophica). Größtentheils legt sich aber das Oxyd als eine weiße lockere Masse im Tiegel an, die man mit dem Spatel herausnimmt und zum Erkalten auf ein reines Blech legt. Durch dieses von Zeit zu Zeit stattfindende Herausnehmen des gebildeten Zinkoxyds kommt die Oberfläche des schmelzenden metallischen Zinks wieder von neuem mit der atmosphärischen Luft in Berührung und entzündet sich beim Berühren abermals. Man wiederhole nun dieses Verfahren so oft, bis das Zink sämmtlich in Oxyd verändert ist. Das mit dem Oxyd zugleich herausgenommene Metall ist nach dem Erkalten in den Tiegel zurückzugeben, damit es ebenfalls oxydirt werde. Trägt man das auf diese Weise gebildete Oxyd sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine geraume Zeit mit einem bläulichen Schein. Das sämmtlich erhaltene Zinkoxyd trenne man von den mechanisch beigemengten Zinktheilchen durch Schlämmen, d. h. man reibe es in einem Serpentinmörser zu wiederholtenmalen mit einer hinreichenden Menge reinen Wassers ab, gieße die dadurch entstehende milchige Flüssigkeit von den zu Boden liegenden schweren Theilen ab, lasse sie durch ein feines Haarsieb laufen und verfahre auf diese Art mit dem Rückstand so lange, als sich aus demselben noch weiter Oxyd auf- und abschlämmen läßt. Man lasse dann das Oxyd aus der Flüssigkeit durch Ruhe sich absetzen, trenne es von dieser, trockne es auf Fließpapier und bewahre es in gut verschlossenen Gläsern, vor dem Zutritte der atmosphärischen Kohlensäure geschützt, auf. — Wird, wie es meistens geschieht, käufliches Zink zur Darstellung des Zinkoxyds benützt, so sind Verunreinigungen desselben mit Eisen-, Blei- und Kadmiumoxyd häufig, und schon durch die röthlichgelben Flecken und Punkte an dem von dem fließenden Metall abgenommenen Zinkoxyde erkennbar. Deckt man bei der Bereitung des Oxyds noch einen andern

Tiegel über, jedoch so, daß der Zutritt der atmosphärischen Luft so wenig wie möglich abgehalten werde, so setzen sich darin die Flocken an, welche aber ebenfalls nicht reines Zinkoxyd sind, sondern nach Wackenroder viel Kadmiumoxyd, aber kein Bleioxyd noch andere fremde Oxyde enthalten. Die graulich Farbe, die dieses sublimirte Oxyd zeigt, rührt von etwas beigemengtem metallischem Zink her, da sie bei neuem Durchglühen des Oxyds völlig verschwindet, wo statt derselben eine weiße, etwas ins Bräunliche geneigte Farbe eintritt. Durch Schlämmen des von dem Metalle abgenommenen Oxyds mit Wasser bewirkt man besonders bei größern Mengen von Zinkblumen nur sehr schwierig die vollständige Trennung der beigemengten metallischen Theile, die wohl auch von sublimirtem Zink herrühren mögen. Bloßes Schlämmen und Trocknen des Zinkoxyds reicht daher nicht aus, sondern das Oxyd muß aufs Neue durchgeglüht werden, wo es alsdann, ohne cohärenter zu werden, eine weiße, nur noch schwach ins Graue geneigte Farbe annimmt. Das nicht wieder durchgeglühte Oxyd hinterläßt beim Auflösen in sehr verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure mehr oder weniger feine schwarze Körner, welche von der gewöhnlichen stärkern Salpetersäure oder Salpetersalzsäure völlig aufgelöst werden. Das von Schindler empfohlene längere mäßige Erhitzen der Zinkblumen auf dem schmelzenden Zink dürfte die Einmengung von metallischem Zink nicht verhindern. Nach neuem Durchglühen erscheinen die Zinkblumen ungeachtet ihres Gehalts an Blei- und Kadmiumoxyd niemals gelblich, dagegen beigemengtes Eisenoxyd der weißen Farbe oft einen Stich ins Röthliche ertheilt. In der Rothglühhitze geschmolzenes Zink, vom Feuer entfernt, verbrennt vollkommen, wenn man seine Berührung mit der Luft durch beständiges Rühren befördert und das gebildete Oxyd immer entfernt. Dieses Oxyd unterscheidet sich durch graue Farbe, durch sein größeres specifisches Gewicht und andere Eigenschaften vom bekannten Zinkoxyd.

2) Darstellung des Zinkoxyds auf nassem Wege. Die nach 1. B. S. 247 von fremden Beimischungen befreite Zinkvitriollauflösung wird nach Wackenroder (s. Annal. der Pharm. X. S. 49) mit so viel Wasser verdünnt, daß der durch kohlensaures Natrum bewirkte Niederschlag die Flüssigkeit nicht verdickt, sondern noch Flüssiges absondern läßt, wozu wenigstens 20 bis 30 Theile Wasser erforderlich sind. (Eine stärkere Verdünnung schadet nichts, sondern ist selbst vortheilhaft). Hierauf wird so viel von aufgelöstem kohlensaurem Natrum unter beständigem Umrühren hinzugefügt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral reagirt und das Curcumäpapier erst beim Trocknen an der Luft braun wird, zum Beweis der Gegenwart von zweifach kohlensaurem Natrum in der Flüssigkeit, durch welches Salz die Bildung von basisch schwefelsaurem Zinkoxyd verhindert wird. Das krystallinisch erscheinende basisch kohlensaure Zinkoxyd sondert sich schnell ab und kann auf einem leinenen Tuch durch Ausdrücken mit den Händen ausgewaschen werden, wobei man so verfährt, daß man den Präcipitat in kleinen Portionen auf das Tuch legt und nach Zusammenschlagen des Tuchs mit der Hand gelind

auspreßt, ganz so wie die Pflanzenauszüge colirt zu werden pflegen, indem die Leinwand so gut wie gar nichts durchgehen läßt. Wird das ausgepreßte kohlensaure Zinkoxyd 3 bis 4mal mit frischem Wasser übergossen und zugleich in einer Reibschale oder mit der Hand möglichst fein wieder zertheilt und jedesmal nicht allzu stark gepreßt, wodurch der Niederschlag sehr fest zusammenballen würde, so ist derselbe in kürzester Zeit so vollständig ausgewaschen, als überhaupt zu erreichen möglich ist. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält nur noch unbedeutende Mengen von Zinkoxyd. Das kohlensaure Zinkoxyd wird bei etwa + 16° R. getrocknet, wo es ziemlich compakt erscheint und hierauf in einem bedeckten Schmelztiegel bei gelinder Rothglühhitze so lange geglüht, bis eine aus der Mitte des Tiegels genommene Probe nicht mehr mit Säuren aufbraust, folglich alle Kohlensäure daraus entfernt ist. Es ist in verstopften Gläsern gegen den Zutritt der Luft geschützt aufzuheben. Das nach dieser Vorschrift bereitete Zinkoxyd, wo sowohl die Auflösung des Zinkvitriols als die des kohlens. Natrums kalt zusammen gemischt wurden, erscheint ungemein locker, von weißer, sehr schwach ins Gelbliche sich ziehender Farbe von kaum merklich alkalischer Reaktion auf nasses Curcumäpapier und höchst geringem Rückhalt von Schwefelsäure und kaum merklicher Spur von Kalk. Setzt man der in einer Porzellänschale bis zum Kochen erhitzten Auflösung des Zinkvitriols unter Umrühren kohlensaure Natrumauflösung bis zu entschieden alkalischer Reaktion zu und kocht die Flüssigkeit noch einige Minuten, so senkt sich der Niederschlag unter Entweichen der meisten Kohlensäure leicht und kann schon in der Schale etwas mit Wasser ausgewaschen werden. Er liefert gleichfalls nach dem Trocknen in der angegebenen Temperatur und nachherigem mäßigem Glühen ein lockeres weißes Oxyd mit nur schwachem Stich ins Zitronengelbe, welches aber viel dichter wird, wenn das kohlensaure Salz allzustark gepreßt und nicht vor dem Glühen, so weit es geht, vollkommen ausgetrocknet ist. Abgesehen von dem geringen Rückhalt an Natrum und Schwefelsäure, so wie von einer Spur Kalk, ist auch dieß Oxyd ganz tadellos. Setzt man dasselbe einem heftigen Glühfeuer aus, so vermindert sich seine Lockerheit nur in sehr geringem Grade. Fällt man die (schwefelsaure, salzsaure, salpetersaure oder essigsaure) Zinkauflösung statt mit kohlens. Natrum mit kohlens. Ammoniak, so ist die Entwicklung von Kohlensäure hier stärker, während das niederfallende kohlensaure Zinkoxyd eben so voluminös und krystallinisch erschien, wie bei Benützung jenes Fällungsmittel. Nach dem Auswaschen auf dem Seihtuch, Trocknen und Glühen war das Zinkoxyd aus allen 4 Auflösungen fast ganz dasselbe. Das aus der schwefelsauren Auflösung erhaltene kohlensaure Zinkoxyd steht der kohlensauren Bittererde kaum in weißer Farbe und Lockerheit nach, das daraus dargestellte Oxyd selbst ist ungemein locker, weiß, kaum mit einem Stich ins Gelbliche, von ganz unmerklich alkalischer Reaktion und blos noch durch höchst geringe Spuren von Schwefelsäure verunreinigt. Aus der salzsauren Zinkauflösung erhielt Wackenroder das lockerste, weißeste Oxyd kaum mit einem Stich

ins Gelbliche, dessen kaum wahrnehmbare alkalische Reaktion auf nasses Curcumäpapier als eine Eigenthümlichkeit des sehr fein zertheilten Oxyds selbst anzusehen ist. Es ließen sich darin blos Spuren von Chlor und kaum merkliche von Schwefelsäure nachweisen. — Frederking (Repert. 6. B. S. 72) fällt die saure Auflösung von Zink in Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff filtrirt, versetzt die saure Flüssigkeit mit einer frischbereiteten Lösung von chlorigs. Natrum (Chlornatrum s. 1. B. S. 596) und digerirt damit 24 Stunden lang unter öfterm Umrühren, fällt darauf das Eisenoxyd vorsichtig durch kohlensaures Natrum, filtrirt und schlägt dann die eisenfreie Lösung bei + 40 vollständig durch kohlens. Natrum nieder, wodurch ein blendend weißes kohlensaures Zink gefällt wird, welches nach dem Glühen ein völlig reines Zinkoxyd liefert. — Das Wesentliche der Methode liegt in dem Zusatz des Chlornatrums zur sauren Lösung. — Zu einer Lösung von 8 Pfund Zink brauchte Frederking eine Lösung von 8 Unzen kohlens. Natrum, wodurch die nöthige Menge Chlor geleitet worden war. — Geisler (s. Archiv der Pharm. 8. S. 65) beobachtete, daß man, wenn eine Auflösung von Bleizucker so lange mit Stangen von gewöhnlichem schlesischen Zink behandelt wird, bis Schwefelwasserstoff kein Blei mehr in der Lösung anzeigt, durch Fällung der filtrirten Auflösung mit kohlensaurem Natrum und Glühung des abfiltrirten, ausgewaschenen und geglühten Niederschlags ein chemisch reines Zinkoxyd erhält, welches ungefähr 20 p. C. des angewandten Bleizuckers beträgt. — Zur Darstellung des officinellen Zinkoxyds möchte jedoch diese Methode nicht zu empfehlen seyn. — Die pr. Pharmacop. läßt den zur Abscheidung des Oxyds bestimmten Zinkvitriol, da er immer etwas Eisensalz beigemengt enthält, vorher mit Salpeter glühen, um das Eisenoxyd auszuscheiden, allein daß dadurch kein ganz eisenfreier Zinkvitriol, mithin auch daraus kein eisenfreies Oxyd gewonnen werden kann, ist schon oben im 1. B. S. 248 bemerkt worden. Dulk (d. Übers. d. pr. Pharmac. 3te Aufl. S. 878) gibt folgende Vorschrift zur Darstellung eines völlig eisenoxydfreien Zinkoxyds: Eine beliebige Menge käufliches metallisches Zink wird in einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung mit metallischem Zink mehrere Wochen in Berührung gelassen, wozu Dulk Zinkstreifen, von gewalztem Zinkblech geschnitten, anwendet, die so in die Auflösung gestellt werden, daß der obere Theil derselben aus der Flüssigkeit herausragt. Hierdurch werden alle fremdartigen Metalle bis auf etwas Eisen niedergeschlagen, wenn die Einwirkung des metallischen Zinks nicht zu früh unterbrochen worden. Hierauf wird die Zinkauflösung klar filtrirt und in dieselbe zur größern Sicherheit, wenn sie noch etwas Kadmium enthalten sollte, Schwefelwasserstoff geleitet. Entsteht ein gelber Niederschlag, so wird die Flüssigkeit abfiltrirt und jetzt mit einer Auflösung von Galläpfeln präcipitirt. Je geringer der Eisengehalt ist oder wird, desto längere Zeit bedarf es zur Entstehung und Ablagerung des Niederschlags, und mit diesem Zusetzen des Gallusabsuds ist nun so lange fortzufahren, bis derselbe im Überschuß in der Flüssigkeit enthalten ist, wodurch

man die Gewißheit erlangt, daß durchaus alles Eisen abgeschieden worden ist. Die mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit wird durch ein Filtrum von dem Niederschlag geschieden, zur Trockne verdampft und in einem Tiegel zur Zerstörung der vegetabilischen Stoffe geglüht. Der kohlige Rückstand wird mit destillirtem Wasser aufgeweicht und die Auflösung auf ein Filter gegeben, durch welches sie völlig farblos abgeht. Aus dieser reinen Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyds kann nun, wie oben angegeben worden, durch Niederschlagung mit kohlensaurem Natrum oder Ammoniak kohlensaures Zinkoxyd und aus diesem durch Glühen reines Oxyd dargestellt werden. — Herberger (Rep. 48 S. 385) wendet den käuflichen Zinkvitriol zur Ausscheidung des Oxyds an, nachdem er ihn vorher durch Behandlung mit Chlornatrum, Chlorwasser und Gallusaufguß vom Eisen befreit hat. Da aber dem käuflichen Zinkvitriol auch erdige Salze beigemengt sind, so wird dann auch das daraus geschiedene Oxyd mit Erden verunreinigt seyn.

Wenn zur Auflösung des Zinkvitriols ein kohlensaures Alkali gesetzt wird, so verbindet sich das Alkali wegen näherer Verwandtschaft mit der Schwefelsäure des Vitriols, und das Oxyd desselben mit der Kohlensäure des kohlens. Alkalis fällt als unauflöslich nieder, während das neu gebildete schwefelsaure Alkali in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Während des Fällens entsteht aber auch Aufbrausen, weil nicht alle Kohlensäure von dem Zinkoxyd aufgenommen wird. Das in der Kälte gefällte kohlens. Zink ist halbkohlensaures Salz; das in der Wärme gefällte dagegen ⅔kohlens. Zinkoxyd. Ersteres geht aber beim Trocknen in einer 80° R. nicht übersteigenden Wärme in das letztere ⅔kohlens. Salz über, welche Umwandlung es ebenfalls schon durch längeres Liegen an der Luft erleidet. Der Wassergehalt des in der Kälte gefällten Oxyds ist auch größer, (beträgt 24 At.) als bei dem in der Wärme gefällten; es verliert aber schon einen Theil desselben beim Auswaschen mit kaltem Wasser, besonders beim starken Auspressen, wobei es sich auch verdichtet. Durch das Glühen des kohlensauren Zinkoxyds wird die Kohlensäure und das Hydratwasser verflüchtiget, so daß reines Oxyd gewonnen wird.

Das mit einem mäßigen Überschuß von kohlens. Natrum in der Wärme aus dem Zinkvitriol gefällte kohlensaure Zinkoxyd enthält jedoch noch 0,284 p. C. Schwefelsäure und 0,288 p. C. Natrum; das durch eine genau ausreichende Menge von kohlens. Natrum in der Kälte gefällte 0,506 p. C. Schwefelsäure ohne Natrum; das aus salpeters. Zinkoxyd durch eine genau ausreichende Menge von kohlens. Natrum in der Kälte niedergeschlagene etwas Natrum ohne andere Salze und endlich das aus Zinkvitriol durch eine genau ausreichende Menge von kohlens. Ammoniak in der Kälte gefällte kohlensaure Zinkoxyd 0,178 p. C. Schwefelsäure.

Das auf nassem Wege dargestellte Zinkoxyd ist ein weißes, lockeres, zartes Pulver von 5,6 spec. Gew., wird beim Erhitzen gelb, verliert aber während des Erkaltens diese Farbe in so weit wieder, daß es nur einen Stich ins Gelbliche zeigt. Man schrieb diese gelbliche Schattirung verschie-

denen Umständen zu; Firnhaber leitete sie von einer theilweisen Zersetzung der Kohlensäure beim Glühen des kohlensauren Zinks her und Schindler glaubte sie bei Abwesenheit des Eisenoxyds einem Mangangehalt zuschreiben zu müssen. Aber weder die lebhafte zitronengelbe Farbe des Oxyds in der Glühhitze, noch die gelbliche Farbe desselben in Temperaturen, die nahe unter der Rothglühhitze liegen, noch der sehr schwach gelbliche Farbenschein des übrigens ganz weißen Oxyds bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich von einer Aufnahme oder einem Rückhalt von fremdartigen metallischen Beimengungen oder von einer höhern Oxydationsstufe ableiten, sondern sind der natürlichen Beschaffenheit des Oxyds beizumessen. Wackenroder macht übrigens über die Farbe und den Aggregatzustand des Zinkoxyds noch folgende Bemerkungen: Das basische kohlensaure Zinkoxyd hinterläßt, sobald dasselbe weder fremde färbende Metalloxyde, noch Alkali, noch größere Antheile von Schwefelsäure, als oben angegeben worden, beigemischt enthält, jedesmal ein lockeres Oxyd von weißer, nur sehr wenig ins Zitronengelbe geneigter Farbe, sowohl wenn dasselbe einer mäßigen, als auch wenn es einer sehr heftigen Rothglühhitze ausgesetzt wird. — Der Aggregatzustand des Oxyds wird dichter, nach Verhältniß des beigemischten Natrums, und kann selbst bis zu einer ziemlichen Härte des Oxyds gesteigert werden, während das reine Oxyd in Ansehung seiner Lockerheit der gewöhnlichen Magnesia usta kaum nachsteht, sondern beim Schütteln in einem Glase stäubt und, auf Wasser geworfen, zwar größtentheils untersinkt, aber zugleich zu einem feinen Pulver zerfällt. Das durch Calcination dargestellte und geschlämmte Oxyd ist weniger locker und sinkt daher auch ohne Trübung zu erregen im Wasser unter. Je mehr das Oxyd durch Säure oder ein Alkali cohärenter geworden ist, desto weniger leicht zertheilt es sich in Wasser, und es kann selbst so hart werden, daß ein ziemlich starkes Zerreiben nothwendig wird, dasselbe in Pulver zu verwandeln. Auch wird nur dieses Oxyd durch Glühfeuer merklich dichter, während dieser Vorgang dem Augenschein nach bei dem reinen Oxyd nicht stattfindet. — Die Lockerheit des Oxyds richtet sich jedoch nach dem Grade der Dichtigkeit des zum Glühen angewandten basisch kohlensauren Salzes. Glüht man Stückchen desselben, so behalten dieselben bei ihrem Übergang in Oxyd ganz ihre Form. Nun aber liefert das halbkohlensaure Zinkoxyd mit 24 At. Wasser durch Trocknen an der Luft und in der Wärme das leichteste und lockerste drittelkohlens. Zinkoxydhydrat, daher sich dieses am meisten zur Darstellung des leichtesten und lockersten Zinkoxyds empfieht. Selbst das noch nasse halbkohlens. Zinkoxyd liefert beim Glühen ein lockeres Oxyd, kann aber, anderer Unbequemlichkeiten dabei nicht zu gedenken, durch langsam vermehrte Hitze in Fluß kommen und am Tiegel sich festsetzen. Das in der Wärme gefällte drittelkohlens. Zinkoxyd (mit 12 At. Wasser), so wie dasjenige, welches man durch Hinlegen des halbkohlens. Zinkoxyds in bedeckten Gefäßen und durch mehrmals erneuertes Auspressen erhält, liefert beim Austrocknen an der Luft und in der Wärme ein cohärentes drittelkohlensaures Zinkoxyd und natürlich deßhalb auch ein

weniger lockeres Oxyd durch Glühen. Hiermit steht nun auch die Farbe des Zinkoxyds im Zusammenhange. Abgesehen von den im metallischen Zink vorhandenen fremden Metallen, von denen eigentlich nur das Eisenoxyd einen merklichen Einfluß auf die Farbe ausübt, sind nur 2 Fälle zu bemerken. Entweder ist das Oxyd dicht und ganz weiß, oder es ist locker und von weißer, ins Zitronengelbe geneigter Farbe. Die oben angeführten Ursachen der mindern Lockerheit des Oxyds, Beimengungen von Säuren, Alkalien und vermehrte Cohärenz des basischen Salzes, sind es auch, durch welche das Oxyd seinen eigenthümlichen zitronengelben Farbenschein verliert. Es ist bekannt, daß das basisch kohlens. Zinkoxyd viel weißer ist, als das Oxyd selbst, und obgleich darin nur ½ At. Kohlensäure enthalten ist, so sieht man doch daran, daß auch diese schwache Säure gleichfalls die Farbenveränderung hervorbringt. Selbst ein noch kleinerer Antheil von Kohlensäure in dem Oxyd verändert den zitronengelben Schein desselben. Man bedient sich dieses Umstandes wohl auch hie und da, ein weißes Oxyd zu produziren, da doch das reine Zinkoxyd stets eine schwache zitronengelbe Farbennüance von Weiß besitzt, die ihm offenbar eigenthümlich und um so mehr eigen ist, je lockerer das Oxyd ist. Die gelbliche Farbe des Zinkoxyds kann eben so wenig in etwas Fremdartigem gesucht werden, als die graue Farbennüance bei andern Oxyden, z. B. des Kaliums und Baryums. Die meisten Oxyde erscheinen, wenn sie auf verschiedene Weise dargestellt werden, in ihrer Farbe etwas modifizirt, wie sich dieses auch bei dem auf trocknem und auf nassem Wege gewonnenen Zinkoxyd zeigt. Das erstere erscheint nach dem Schlämmen und Trocknen gewöhnlich grauweiß, in Folge des beigemengten metallischen Zinks, wird aber durch Glühen weißer. Auch sieht man an dem aufs neue durchgeglühten Oxyd offenbar die Hinneigung zur zitronengelben Farbe, die aber niemals so deutlich auftritt, als bei dem feiner zertheilten Zinkoxyd aus dem basischen kohlens. Salz. Man muß sich hier aber zugleich an die Verunreinigung der gewöhnlichen Zinkblumen mit Eisenoxyd und an die dadurch bewirkte Modifikation der weißen Farbe erinnern. Die schwächere gelbliche Färbung derselben rührt augenscheinlich von größerer Verdichtung her, indem dieses Oxyd zu dem aus dem basischen Salz dargestellten sich ungefähr so verhält, wie die schwere kohlensaure Bittererde zur leichten. — Die zitronengelbe Farbe des Zinkoxyds in der Rothglühhitze ist in gleichem Verhältniß auch lebhafter, je lockerer das Oxyd ist. Selbst durch Sonnenlicht wird sie wenig geschwächt, während sie bei Kerzenlicht, wie alle blaßgelben Farben, kaum wahrnehmbar ist. Fast alle gefärbten Metalloxyde verändern in der Hitze ihre gewöhnliche Farbe, z. B. das Quecksilberoxyd. Von einer höhern Oxydation kann man wohl nicht füglich die zitronengelbe Farbe des Zinkoxyds herleiten, denn man sieht beim Erhitzen des Oxyds auf einem Platinblech über der Alkoholflamme ganz deutlich die Farbe momentan verschwinden, so wie die Oberfläche des erhitzten Oxyds durch einen kalten Luftstrom nur ein wenig abgeglüht und die Temperatur derselben auf Augenblicke unter den Grad einer schwachen Rothglühhitze herab-

sinkt. Dann tritt auch die zitronengelbe Färbung ein, wenn das Oxyd unter einem Strom von kohlens. Gas geglüht wird. Selbst unter Wasserstoffgas tritt sie auf kurze Zeit hervor, während jedoch sehr bald die Oberfläche des Oxyds grau wird, von reduzirtem Zink, welches sich weiter sublimirt. Hier findet offenbar das Gegentheil von dem statt, was man beim Glühen des Oxyds an der Luft, nemlich eine höhere Oxydation, vermuthen möchte. Erhitzt man das theilweise reduzirte Oxyd in der an beiden Enden offenen Glasröhre an der Luft, so nimmt das Oxyd seine frühere Farbe wieder an und das sublimirte Zink verbrennt wieder zu Zinkoxyd, dessen zitronengelbe Farbe in der Glühhitze zwar deutlich, der feinen Zertheilung des Oxyds auf dem Glase wegen aber nicht intensiv ist. Wird das Oxyd während des Glühens in einer unten verschlossenen Glasröhre durch Zuschmelzen der Röhre so viel als möglich in einen luftverdünnten Raum gebracht, so erscheint gleichwohl die zitonengelbe Farbe des Oxyds jedesmal wieder, so oft es erhitzt wird. Die langsame Abkühlung des Glases gestattet auch, zu bemerken, wie das durch Calcination des Zinks dargestellte Oxyd vermöge seiner größeren Verdichtung schneller seine, übrigens auch schwächere, zitronengelbe Farbe verliert, als das leichtere und mehr lockere Oxyd, das aus leichtem bas. kohlens. Zink entstanden ist.

Das natürliche Zinkoxyd findet sich krystallisirt, gerade rhombische Säulen von rother Farbe (welche von Eisen und Mangan hervorgebracht wird) darstellend, ist durchscheinend und hat Demantglanz. Das künstliche officinelle Zinkoxyd ist, wie schon erwähnt wurde, ein weißes, eine schwachgelbliche Nüance besitzendes, lockeres Pulver, welches in starker Glühhitze zu einem gelben Glase schmilzt und sich in heftiger Weißglühhitze verflüchtigt. In Wasser ist es unauflöslich, verbindet sich aber damit zu einem Hydrat, das aus den Auflösungen der Zinksalze auf Zusatz von Ätzalkalien als ein weißes Pulver niederfällt, jedoch etwas Alkali gebunden hält und deßhalb nicht zum Arzneigebrauch geschickt ist. Auch mittelst galvanischer Electrizität (durch eine Kette von Eisen und Zink in Salmiakgeist) wird dasselbe erzeugt, wo es kleine, durchsichtige, stark glänzende rhombische Säulen darstellt. In den Säuren ist es leicht auflöslich, auch selbst in dem geglühten Zustande. Mit Kobaltauflösung befeuchtet und erhitzt, färbt es sich schön grün. Schon in der äußern, besser in der innern Flamme, wird es langsam reduzirt und gibt einen von der Probe entfernten gelben, nach dem Erkalten weißen Beschlag. Von Borax und von Phosphorsalz wird es leicht zu klaren farblosen Gläsern aufgelöst, welche gesättigt, beim Erkalten milchweiß werden und auf der Kohle in der innern Flamme Zinkoxyd-Beschlag geben. Es besteht aus 1 At. Zink und 1 At. Sauerstoff.

Das reine Zinkoxyd muß sich in Säuren ohne Aufbrausen auflösen und die durch Säure angesäuerte schwefels. Auflösung darf durch Schwefelwasserstoff weder gefärbt noch gefällt werden. Wirkt das damit gekochte und filtrirte Wasser auf Curcumäpapier alkalisch, so ist das Oxyd nicht gehörig ausgesüßt worden. Ein Gehalt an Eisenoxyd gibt sich durch die schwärzliche

Farbe zu erkennen, welche wasserstoffschwefelsaures Schwefelammonium in der Auflösung hervorbringt, welches Reagens die reine Zinkauflösung weiß präcipitirt, oder der Eisengehalt kann auch auf die weiter unten angeführte Probe erkannt werden. Bringt Chlorbaryumauflösung in der Auflösung des Oxyds in Salzsäure einen weißen Niederschlag hervor, so ist es mit Schwefelsäure verunreinigt; geringe Antheile dieser Säure machen jedoch das Präparat nicht verwerflich. Ätzammoniak wird die salzsaure oder schwefelsaure Auflösung des Oxyds weiß niederschlagen, welcher Präcipitat bei überschüssig zugesetztem Ammoniak völlig wieder verschwindet, ist aber das Oxyd mit erdigen Theilen, als Kreide, Magnesia, Gyps verunreinigt, so bleiben diese ungelöst zurück.

Das auf trocknem Wege dargestellte Zinkoxyd fand Wackenroder bei Apothekervisitationen mehreremale bleihaltig, und da das käufliche Zink auch öfters noch Kadmium enthält, so wird es auch mit diesem verunreinigt vorkommen. Da nun das Bleioxyd auch aus sehr sauren, aber verdünnten Auflösungen in Salpetersäure oder auch Salzsäure durch viel Schwefelsäure vollständig gefällt wird, so darf man zu einer Zinkauflösung, welche Blei und Kadmium zugleich enthält, nur reichlich Schwefelsäure hinzusetzen, und wenn der pulvrige Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd nach und nach entstanden ist, hierauf einige Blasen Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit hindurchtreten lassen, um das Kadmium an seiner gelben Farbe sogleich zu erkennen, da eine geringe Menge des weißen Pulvers die Farbe des Schwefelkadmiums nicht beeinträchtigt. In der salpetersauren oder salzsauren Zinkauflösung lassen sich demnach Spuren von Bleioxyd durch Schwefels. nachweisen, doch kann eine geringe Trübung dem nicht in Übung erhaltenen Auge leicht entgehen; die Probe ist aber unzweideutig, da man hier weder Baryt noch Strontian zu beachten haben mag. Mehr ins Auge fallend ist die durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas entstehende schwarze Fällung, doch ist diese nicht immer rein schwarz, sondern sie ist vom Anfange an oder wird erst später grau, indem auch aus ziemlich stark sauren Auflösungen des Zinks in Salpetersäure oder Salzsäure durch längere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs eine geringe Menge Schwefelzink mit niederfällt; auch scheidet sich aus der salzsauren Auflösung das Schwefelblei nur langsam aus. Eine schnelle und leichte Prüfung der Flores Zinci auf Bleioxyd ist folgende: Man kocht dieselben mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natrum eine Weile, wobei ein Theil des Natrums in ätzenden Zustand übergeht und das Bleioxyd auszieht, während von dem Zinkoxyd nichts aufgelöst wird. Die alkalische Lauge wird alsdann von Schwefelwasserstoff schwarz gefärbt und läßt auf Zusatz von Säure bis zum Überschuß Flocken von Schwefelblei fallen. Diese schnelle und sichere Prüfung kann auch mit einfach- oder zweifachkohlensaurem Kali vorgenommen werden. Das Bleioxyd wird auf diese Weise ziemlich gut und bis auf einen geringen Rückhalt von Blei, welcher in metallischem Blei bestehen möchte, aus den Flor. Zinc. ausgezogen, so daß man sich dieses Verfahrens

selbst zur Reinigung derselben von Bleioxyd würde bedienen können. Kohlensaures Kali dürfte aber in diesem Fall nicht angewendet werden, weil sich Zinkoxydkali bilden würde. Nach dem Kochen der Flor. Zinci mit kohlensaurem Natrum wird sich nun durch Auflösen derselben in Salpetersäure und Hineinleiten von Schwefelwasserstoff auch Kadmium und Kupfer leichter entdecken lassen. Was die Nachweisung des Eisens in dem Zinkoxyd betrifft, so kann man sehr geringe Mengen desselben wohl übersehen, wenn man eine andere Prüfung als die mit überschüssigem Ammoniak anwendet. Das Ammoniak löst nemlich das Zinkoxyd auf, und die Eisenoxydflocken setzen sich nach und nach ab, kenntlicher werdend, da sie in ihrer Suspension, wohl nur in Folge eines Rückhaltes von Zinkoxyd oder Manganoxydul, oftmals weißlich gefärbt sind. Ganz deutlich erscheinen sie, wenn man etwas kohlensaures Natrum der Auflösung hinzusetzt und das gefällte Zinkoxyd durch Hineinleiten von Chlorgas wieder auflöst. Dieses letztere Verfahren zeigt ausser dem Eisen auch Mangan, Kobalt und Nickel an, die von Chlor ungelöst bleiben.

Das Zinkhyperoxyd wird durch Digeriren des frisch gefällten gallertartigen Zinkoxydhydrates mit oxygenirtem Wasser gebildet, ist ein gelatinösweißes Pulver, das sich schnell zersetzt und von Säuren unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd aufgelöst wird.

Das Zink ist in den Säuren vorzüglich leicht auflöslich, die dadurch gebildeten Salze enthalten das Zink als Oxyd. Die Affinität des Zinkoxyds zu den Säuren ist überhaupt sehr groß. Die Zinksalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; sie sind meistens in Säuren auflöslich und haben einen widrig herben adstringirenden, metallischen Geschmack; sie wirken brechenerregend. Aus den in Wasser gelösten Zinksalzen schlagen reine Alkalien das Oxyd als Hydrat weiß nieder, welches sich im Überschuß von Alkalien leicht wieder auflöst, da hingegen der durch kohlensaure Alkalien bewirkte Niederschlag in kohlensaurer Kali- und Natrumauflösung fast unauflöslich und in kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit schwer auflöslich ist. Schwefelwasserstoff fällt die Auflösungen der Zinksalze nicht, wenn die Säure stark vorwaltet, säuert man aber dieselbe nicht hinreichend an, oder ist das Oxyd an eine schwache Säure gebunden, so fällt ein Theil des Zinks als Schwefelzink nieder, bis die Säure stark vorwaltet. Schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium fällt aber auch aus sauren Zinkauflösungen Schwefelzink. Blutlaugensalz erzeugt in den Zinkauflösungen einen weißen, in Salzsäure schwer löslichen, in Kalilauge leicht löslichen Präcipitat. Galläpfeltinktur und schwere Metalle zeigen keine Einwirkung auf die Zinksalze; aus den Auflösungen des Zinks in schwachen Säuren scheidet aber die Gerbstofflösung einen graulichweißen Präcipitat aus. Bei Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Stoffen in der Zinkauflösung wird oft die Reaktion des zugesetzten Reagens verhindert. Vor dem Löthrohr mit Natrum in der innern Flamme erhitzt, beschlagen sie die Kohle weiß, welcher Beschlag beim Erhitzen phosphorescirt; mit Kobaltsalpeterauflösung befeuchtet, nehmen sie

eine grüne Farbe an. Das Zinkoxyd bildet mit Alkalien gerne Doppelsalze, welche in Wasser meistens schwerlöslich oder ganz unauflöslich sind.

Als Arzneimittel werden von den Zinksalzen angewendet: das schwefelsaure Zinkoxyd (s. 1. B. S. 246), das essigsaure Zinkoxyd (s. 1. B. S. 38) und das Cyaneisenzink. Letzteres wird am besten durch Wechselzersetzung kochendheißer Auflösungen von 83 Theilen Zinkvitriol und 60 Th. kryst. Cyaneisenkalium erhalten. Ist der Zinkvitriol nicht gänzlich von Eisen befreit gewesen, so hat dasselbe einen blaulichen Schimmer, der nach langem Auswaschen mit kalkhaltigem Wasser in eine röthliche Färbung übergeht. Wird man eine bläuliche Färbung gewahr, so muß man noch etwas Zinkvitriol zusetzen und digeriren, bis der Niederschlag vollkommen weiß erscheint. Es stellt ein weißes, unlösliches, fast geruchloses Pulver dar, welches in stärkern Säuren etwas löslich ist, ohne damit in der Kälte Blausäuregeruch zu geben; beim Kochen mit denselben wird langsam Blausäure entbunden und, hat man keine Salpetersäure angewandt, Berlinerblau ausgeschieden. Beim Erhitzen verliert es mehr als die Hälfte seines Wassergehalts, wobei etwas Geruch nach Blausäure verspürt wird; stärker erhitzt gibt es blausaures und kohlensaures Ammoniak und läßt nach heftigem Glühen Kohleneisen, Kohlenzink und Cyanzink-Zinkoxyd zurück. Beim ersten Erhitzen scheint nur das Cyanzink sein Wasser abzugeben, während das Cyaneisen dasselbe bis zur gleichzeitigen Zersetzung des Cyans behält. — Bei den hier zur Fällung angegebenen Verhältnissen wird weder Kali noch Schwefelsäure, aber alles Zink und Eisen gefällt. Bei angewandtem Überschuß von Cyaneisenkalium nimmt der Niederschlag bedeutend davon auf und geht dann trübe durchs Filter. Durchs Kochen kann er zwar in der Lauge unlöslich gemacht werden, geht aber beim Auswaschen wieder trüb durch; die trübe Flüssigkeit hellt sich nicht durch Säuren, aber sogleich durch Ammoniak auf. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag riecht während und nach dem Trocknen sehr stark nach Blausäure, stellt kein lockeres Pulver dar und gibt mit Säuren augenblicklich Blausäure.

Auch das einfache Cyanzink ist schon als Arzneimittel zuweilen angewendet worden. Seine Bereitung geschieht durch Fällung eines auflöslichen Zinksalzes mit Cyancalcium (s. 1. B. S. 60) oder von kohlens. Kali freiem Cyankalium (s. 1. B. S. 59). Bei Anwendung des erstern muß man salzsaures oder salpetersaures Zinkoxyd gebrauchen; bei Anwendung des letztern kann man sich auch des Zinkvitriols bedienen. Je nach dem Verdünnungsgrade der Laugen wird ein in der Zusammensetzung verschiedener Niederschlag erhalten. Schindler (Geig. Mag. 36 S. 43) schlägt zur Erlangung eines leichten und lockern Präparats, welches zugleich eine bestimmte Verbindung darstellt, vor, jedes der sich zersetzenden Salze in 40 Theilen Wasser aufgelöst anzuwenden und lieber das Zinksalz nicht ganz auszufällen, als einen Überschuß des Fällungsmittels anzuwenden, um eine Verunreinigung des Präcipitats damit zu vermeiden. Den so erhaltenen Niederschlag wäscht man, nachdem er sich gesondert, auf einem Filter so lange

aus, bis die Waschflüssigkeit durch Reagentien keinen Zinkgehalt mehr zeigt. Ein zu lange fortgesetztes Auswaschen entzieht dem Präcipitat Blausäure und ändert denselben in eine basischere Verbindung um. Nach dem Trocknen stellt das Cyanzink ein blendend weißes, zartes, geschmackloses Pulver dar, das nicht mehr nach Blausäure riecht, deren Geruch sich aber während des Trocknens verbreitet. Das so erhaltene Cyanzink enthält, schnell getrocknet, keine Kohlensäure, im Fall nicht das zur Präcipitation angewandte Cyankalium solche enthielt. Es ist als ein basisches Salz anzusehen und besteht nach Procenten aus 29,90 Zink, 24,50 Cyan, 37,32 Zinkoxyd, 8,28 Wasser. Durch Hitze kann die Blausäure nicht unzersetzt abgetrennt werden. Es muß trocken und mit aller Vorsicht aufbewahrt werden, die überhaupt bei Cyanverbindungen zu beobachten ist. Wendet man bei der Bereitung geringere Verdünnung der sich zersetzenden Lösungen an, so wird das Salz minder basisch erhalten. Ein ganz neutrales Salz dürfte wohl nur dann entstehen, wenn man den concentrirten Lösungen vor der Zersetzung freie Blausäure zusetzte. Gegentheils entsteht ein noch mehr basisches Salz, wenn man die Lösungen noch mehr verdünnt, als oben bei Bereitung des offizinellen Salzes angegeben wurde, wobei sich das Bemerkenswerthe zeigt, daß je basischer der Niederschlag ist, er um so mehr gebundenes Wasser enthält, gleichsam als ob dieses die Blausäure vertrete. Bereitet man das Cyanzink mittelst eines großen Überschußes von Cyancalcium, so entsteht eine Verbindung, die nicht unbedeutend löslich ist. — Bei einem großen Überschuß von Cyankalium löst sich der zuerst entstandene Niederschlag mit Leichtigkeit wieder auf. — Man kann auch Cyanzink durch Einwirkung von verdünnter Blausäure auf aufgelöstes essigsaures Zinkoxyd, wodurch alles Zink als Cyanzink ausgefällt wird, darstellen. — Es erleidet mit der Zeit eine Zersetzung; ein von Schindler aus einer 20fachen Verdünnung gefälltes und möglichst ausgetrocknetes Cyanzink war nach 4 Monaten fest zusammengebacken, so wie kohlensaures Zink, wenn es kalihaltig ist, nach dem Trocknen erscheint; es roch stark nach Ammoniak und schmeckte süßlich, ähnlich dem Cyanzinkkalium, doch mit metallischem Nachgeschmack. Bei Erhitzung gab es an 5 p. C. kohlensaures Ammoniak. Zugleich schien sich etwas Cyanzinkammonium gebildet zu haben.

Aus der Auflösung des Cyanzinks in Cyankalium krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz in glänzend weißen, regelmäßigen Oktaedern, die kein chemisch gebundenes Wasser, wohl aber 2 bis 3 p. C. Verknisterungswasser enthalten, das sich bei mäßiger Hitze unter Zerspringen der Krystalle entbindet. Nach Schindler dürfte sich dieses Salz vorzüglich zum medizinischen Gebrauch eignen.

Chlorzink entsteht, wenn Chlorgas zu erhitzten Zinkspähnen geleitet wird, auch wenn man Zinkfeile mit Quecksilbersublimat destillirt, oder die Auflösung des Zinks in Salzsäure zur Trockne verdunstet und die erhaltene Salzmasse der Destillation unterwirft. Es ist eine weißlichgraue, halbdurchsichtige, oft in prismatischen Nadeln krystallisirte, wie Wachs weiche Sub-

stanz von unangenehmem zusammenziehendem Geschmack, welche einige Grade über dem Siedpunkt des Wassers flüssig wird und sich bei einer Temperatur, welche noch unter der Rothglühhitze liegt, sublimirt. Sie wirkt zerstörend auf die Haut, zerfließt an der Luft und ist in Wasser leicht löslich. Die wässerige Auflösung kann nicht zur Krystallisation gebracht werden. Auch in Alkohol ist sie sehr leicht auflöslich, 2 Theile Salz in 0,7 Alkohol; aus dieser gesättigten zähen Auflösung krystallisirt das mit Alkohol verbundene Chlorzink. Wird die wässerige Auflösung des Chlorzinks mit Zink gekocht, so bildet sich ein basisches Salz. Mit kaltem Vitriolöl übergossen, entwickelt es rasch alles Chlor als Salzsäure. — Die Salzsäure löst das Zink leicht unter Entbindung von Wasserstoffgas zu Chlorzink auf. Die Auflösung gibt durch Abdampfung und Abkühlung keine Krystalle, wegen Entwicklung von Salzsäure; setzt man jedoch der bis zur Syrupsdicke abgedampften noch warmen Auflösung concentrirte Salzsäure zu, so setzt sich salzsaures Chlorzink beim Erkalten auf dem Boden in kleinen Krystallen ab, die aber so zerfließlich sind, daß es kaum möglich ist, sie zu trocknen. Möglichst zwischen Papier getrocknet, schmelzen sie beim Erwärmen unter 18 p. C. Gewichtsverlust, der von entweichender Salzsäure und Wasser abhängt. Die Auflösung des Chlorzinks in Äther wird als Arzneimittel angewendet und zu diesem Zweck wird die gesättigte Auflösung des Zinks in Salzsäure bis zur Trockne verdunstet und das bräunlich gallertartige Salz mit Äther in kalte Digestion gesetzt. Nach Schindler existiren noch mehrere basische Chlorzinksalze, welche theils krystallinische, theils zarte, lockere, weiße Pulver darstellen. Mit Chlorkalium und Chlorammonium gibt das Chlorzink sehr ausgezeichnete Doppelsalze, die man am leichtesten erhält, indem man 1 At. Zinkoxyd in Salzsäure auflöst, dann 1 At. Digestivsalz oder Salmiak zusetzt und mit der Vorsicht abdampft, die entweichende Salzsäure durch neue zu ersetzen, so daß ein wenig freie Säure vorherrscht. Wird eine Kochsalzauflösung mit Chlorzink rasch abgedampft, so setzen sich sechsseitige Blättchen von sehr scharfem Geschmack und leichter Löslichkeit ab; verdünnt man aber die Lauge mit Wasser und verdampft sie langsam, so erhält man das Kochsalz für sich krystallisirt.

Mit dem Jod vereinigt sich das Zink in 2 Verhältnissen. Das einfach Jodzink entsteht wenn ein Überschuß von Metall mit Jod und Wasser digerirt und die Auflösung verdampft wird. Es bildet eine weiße Masse, die unangenehm metallisch schmeckt und sich, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, in 4seitigen Nadeln sublimirt. Es zerfließt an der Luft, ist in Wasser leicht auflöslich und wird beim Rösten in Jod und Zinkoxyd zersetzt. Die concentrirte Auflösung des Jodzinks in Wasser nimmt beim Digeriren noch mehr Jod auf und geht in zweifach Jodzink über. Brom und Fluor gehen gleichfalls mit dem Zink Verbindungen ein.

Schwefelzink, welches sich natürlich als Blende findet, läßt sich durch die Kunst nur schwierig darstellen. Man erhält es auf trocknem Wege durch Erhitzen des Zinkoxyds mit Schwefel, oder des wasserfreien schwefel-

sauren Zinkoxyds mit Kohle. Auch durch rasches Erhitzen von Zink mit Zinnober oder fünffach Schwefelkalium entsteht Schwefelzink, was aber mit Explosion geschieht. Leichter erhält man es auf nassem Wege durch Fällen einer möglichst neutralen Zinkauflösung mit Schwefelwasserstoffgas. Das auf trocknem Wege erhaltene Schwefelzink ist eine gelbbraune Masse, das auf nassem Wege dargestellte ein blaßgelbes Pulver. Es schmilzt bei sehr hoher Temperatur im luftleeren Raum und wird nur langsam beim Rösten oxydirt. In Salzsäure löst es sich langsam unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, in Sulfhydraten und Ätzalkalien ist es aber unlöslich. Es ist eine starke Schwefelbase. — Mit dem Phosphor läßt sich das Zink unmittelbar verbinden; das Phosphorzink ist metallisch glänzend, minder weiß, als reines Zink, fast bleifarbig und gibt den Geruch von Phosphor von sich, wenn es gehämmert oder gefeilt wird.

Von Ätzkali- und Ätznatrumlauge wird das Zink langsam unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst; das Zinkoxydhydrat ebenfalls leicht, das geglühte Oxyd aber nur schwierig. In den kohlensauren Alkalien, mit Ausnahme des kohlens. Ammoniaks, ist es aber unlöslich. Die Auflösung des Zinkoxydhydrats in Ammoniak liefert nadelförmige Krystalle; auch von kohlens. Ammoniak wird dasselbe aufgelöst. Vermischt man eine Auflösung von Zinkoxydhydrat in Ammoniak, erhalten durch Eintropfen von Chlorzink in überschüssiges Ammoniak, mit kohlensaurem Ammoniak und läßt sie an der Luft stehen, so entstehen beim Verdampfen des Ammoniaks schöne sternförmig gruppirte, prismatische Krystalle, welche in Wasser auflöslich sind. — Der Salmiak wird vom metallischen Zink und Zinkoxyd auf dem trocknen und nassen Wege zersetzt. — Metallisches Zink, mit Kochsalzauflösung besprengt und der Luft ausgesetzt, überzieht sich nach einigen Tagen mit einem weißen Überzug; es wird aber weniger angegriffen, wenn man dasselbe mit der Salzauflösung anhaltend kocht. — Mit dem Salpeter verpufft das Zink heftig und gibt dabei eine röthlichweiße Flamme. Wird der verpuffte Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, so erhält man eine Auflösung von Zinkoxydkali. Auch der Alkohol soll das Zink angreifen und oxydiren, wenn er darüber abgezogen wird; Succow (s. Crell's neueste Entd. in d. Ch. VII. S. 1) glaubt jedoch, daß dieses nur dann der Fall sey, wenn der Alkohol (wie Weinhefenbranntwein) Säure enthält.

Das Zink geht mit den meisten übrigen Metallen Verbindungen ein. Die Legirungen des Zinks waren zum Theil früher als das Zink bekannt. Mit dem Arsenik gibt das Zink einen spröden Metallkönig, welcher beim Auflösen in Salz oder Schwefelsäure Arsenwasserstoffgas entwickelt. — Der Verbindung des Zinks mit Kupfer zu Messing und andern ähnlichen gelben Gemischen ist schon im 1. B. S. 621 Erwähnung geschehen. Eine Verbindung von Zink mit wenig Blei und Zinn, die den Namen „nicht oxydirbares Zink" erhalten hat, widersteht weit besser als das reine Zink der Einwirkung der Säuren und salinischen Stoffe und soll sich in Wasser, an der Luft, im Meerwasser, ja selbst in Schwefelsäure von 20° unverändert erhal-

ten. — Man hat auch das Zink statt des Zinns zur Überziehung kupferner und eiserner Gefäße empfohlen; aber schon Proust (Gehl. Journ. 1804 S. 146) zeigte, daß es sich hierzu nicht eignet und daß selbst eine Legirung von Zink und Zinn unfähig ist, sich in Formen gießen zu lassen oder zur Verzinnung des Kupfers anwendbar zu seyn.

Beim Schluß dieses Artikels wird es nicht am unrechten Ort seyn, noch kürzlich derjenigen Metalle zu gedenken, die zwar nicht Gegenstände der Pharmazie sind, die aber doch von dem Apotheker gekannt seyn müssen. Es sind folgende:

1) **Cerium.** Dieses Metall ist als Oxyd von Berzelius und Hisinger fast gleichzeitig mit Klaproth entdeckt worden, welcher es für einen Zwischerkörper zwischen den Erden und Metallen ansah und Ochroiterde nannte. Die Ceriumoxyde kommen sehr selten im Cerit, Ytterocerit, Gadolinit, Orthit, in dem basisch flußsauren Cerium und dem flußsauren Yttererde-Cerium vor. Das Ceriummetall ist von Mosander am reinsten auf folgende Art dargestellt worden. Man erhitzt Chlorcerium mit Kalium, die Zersetzung erfolgt plötzlich mit heftiger Wärmeentwicklung. Die erhaltene braune Masse wird mit Alkohol von 0,850 sp. G. so schnell als möglich ausgewaschen und der Rückstand im luftleeren Raum getrocknet. Es stellt dann ein chokoladebraunes, durch Reiben stahlgraues Pulver dar, das schon durch die Feuchtigkeit der Luft oxydirt wird, und deßhalb beständig nach Wasserstoffgas riecht. (Göbel stellte das Cerium aus dem ameisens. Ceroxydul durchs Glühen dar, wo es als ein stahlgraues Pulver zurückbleibt, welches durch Druck Metallglanz annimmt. Es enthält etwas Oxydul, welches sich durch Salzsäure ausziehen läßt. Es weicht aber das auf diese Weise gewonnene Cerium von dem eben beschriebenen in seinen Eigenschaften sehr ab). Das Cerium oxydirt sich in Wasser und löst sich in vielen wässerigen Säuren, selbst in Essigsäure unter Wasserstoffgasentwicklung auf. In trockner Luft wird es erst beim Erhitzen oxydirt, wo es mit Lebhaftigkeit verbrennt. Es gehört zu den strengflüssigen Metallen. Mit dem Sauerstoff verbindet es sich in 2 Verhältnissen zu Oxydul und Oxyd. Das Oxydul, welches aus dem Chlorür durch Alkalien als Hydrat gefällt wird, ist weiß, beim Trocknen bräunlich werdend und zum Theil in Oxyd übergehend, hat bis jetzt auch noch nicht in wasserfreiem Zustande dargestellt werden können. In den Säuren ist es leicht auflöslich, mit denselben süßschmeckende meist farblose Ceroxydulsalze darstellend, die durch Blutlaugensalz und Galläpfelaufguß weiß präcipitirt werden. — Das Oxyd erhält man, wenn das Oxydul in freier Luft lange geglüht oder salpetersaures Ceroxydul durch Glühen zersetzt wird. Es besitzt eine ziegelrothe Farbe und wird aus seinen Auflösungen durch Alkalien als dunkelgelbbraunes Hydrat gefällt. Sowohl das Oxyd als auch das Hydrat ist, nur ersteres langsamer als letzteres, in den Säuren auflöslich; die entstehenden Oxydsalze besitzen eine gelbe Farbe. Mit Salzsäure entwickelt es beim Erwärmen Chlor. Das Hydrat ist in geringer

Menge in kohlensauren Alkalien — nicht in kaustischen — mit gelber Farbe auflöslich. Borax gibt mit Ceroxyd ein schön rothes, beim Erkalten gelbes Glas; Phosphorsalz mit vielem Ceroxyd ein schön rothes, beim Erkalten und in der innern Flamme farbloses Glas. Soda löst dasselbe nicht auf, gibt aber auf der Kohle weißes Ceroxydul. Mit dem Chlor verbindet es sich in 2 Verhältnissen zu Chlorür und Chlorid. Das erstere bildet eine poröse farblose Masse, die schnell feucht wird und deren Auflösung in Alkohol mit grüner Flamme brennt. Es wird beim Erhitzen des Schwefelceriums in trocknem Chlorgas erhalten. Das Chlorid, durch Auflösen des Oxyds in kalter Salzsäure dargestellt, ist flüssig, rothgelb und in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. — Bromcerium entsteht durch Auflösen des Oxyduls in Bromwasserstoffsäure; Fluorür durch Einwirkung der Flußsäure auf das Oxydul, und Fluorid, welches sich als Mineral krystallisirt findet, durch Einwirkung der Flußsäure auf das Oxyd. — Schwefelcerium erscheint als eine poröse Masse oder in glänzenden Schuppen von rother oder gelber Farbe, das mit dem Musivgold Ähnlichkeit besitzt. Ferner geht das Cerium auch mit dem Phosphor und der Kohle Verbindungen ein.

2) Titanium, Titan, Menakan. Das Titan wurde zuerst von Gregor im Menakanit wahrgenommen; aber Klaproth hat es eigentlich bei seiner Analyse des sogenannten rothen Schörls entdeckt. Es findet sich als Oxyd im derben Titanerz, dem Rutil u. s. w., mit Kiesel- und Kalkerde verbunden im Titanit und mit Eisen im Titaneisen. Pfaff fand es in manchen Sorten Schwefelsäure, auch in den hessischen Schmelztiegeln ist es nachgewiesen worden. Seit einiger Zeit hat man es noch an mehreren Orten in Hochofenschlacken in England und Deutschland angetroffen, und zwar in Gestalt äußerst harter, kupferfarbiger, fast unschmelzbarer Würfel, die man schon früher bemerkt, aber für Kupferkies gehalten hatte, und von denen Wollaston zeigte, daß sie reines Titan von 5,3 sp. Gew. sind. Röggerath (n. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 385) beschreibt ein ausgezeichnetes Stück Titanmetall, welches sich zu Düren in der Sammlung des Bergmeisters Schulze befindet. Seine Herkunft ist unbekannt; es scheint aus einem Hochofen herzustammen. Es wiegt 6 Unzen, wovon wenigstens 4 Unzen metallisches Titan sind; dieses ist glänzend kupferroth, theils derb, theils mit glänzenden Krystallfacetten. Es scheint ein Theil eines noch größern Stücks zu seyn. Auch im Glimmer, im Sande des Plattensee's, in vielen Feldspath- und Serpentinarten soll es öfter in geringer Menge vorkommen. Es ist schwer zu reduziren. Aus dem rothen Schörl wird es erhalten, wenn man diesen im gepulverten Zustande mit dem 6fachen Gewicht kohlens. Kali schmilzt, die geschmolzene Masse zerreibt und mit heißem Wasser aufweicht. Das Titanoxyd scheidet sich als ein weißes Pulver aus, dem man durchs Auslaugen mit Wasser das anhängende Kali entzieht und es dann mit Kohle oder Öl vermengt in einem verschlossenen Kohlentiegel in dem heftigsten Essenfeuer reduzirt. Liebig gibt in Pogg. Ann. (XXI. 159) ein auf Rose's Angaben gegründetes Verfahren an, das Titan in jeder beliebigen

Quantität leicht darzustellen. Man leitet zu diesem Behuf Ammoniakgas durch eine horizontal in einem Ofen liegende, halb und locker mit Chlortitanammoniak angefüllte, 2—3′ lange und ½″ breite Glasröhre. Nach allmähligem Erhitzen bis zum Weichwerden der Röhre reduzirt sich das Titansalz vollkommen und erscheint, nach dem Erkalten herausgeschüttet, als dunkelviolettes Pulver, oder in kupferglänzenden Blättchen. Heiß an die Luft gebracht, verbrennt dasselbe gerne. Clarke will aus Titanoxyd vor dem Knallgasgebläse ein silberweißes Metall erhalten haben.

Das Titan besitzt eine kupferrothe Farbe, vielen Glanz, den es aber im gepulverten Zustande verliert. Es ist spröde, doch in kleinen Blättchen etwas dehnbar, läuft, wenn es der Luft ausgesetzt wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur an und verwandelt sich in der Glühhitze, anfangs schwarz werdend, zuletzt in weißes Oxyd. Von den Säuren wird es nicht aufgelöst; das fein zertheilte Titan wird aber von Salpetersäure oder Königswasser in Oxyd verwandelt. In einem erwärmten Gemisch von Salpetersäure und Flußsäure ist es jedoch auflöslich. Durch Schmelzen mit Salpeter (am besten mit etwas kohlensaurem Natrum und Borax) wird das halbgeschmolzene oder krystallisirte (kupferrothe) Titan oxydirt und dann von der Salzsäure aufgelöst.

Das Titanoxyd (Titansäure) kommt natürlich als Rutil vor und bildet sich, wie vor erwähnt worden, beim Erhitzen des Metalls an der Luft, vorzüglich leicht wird das fein zertheilte Titan in Oxyd verwandelt. Aus dem Titanchlorid wird es als Hydrat durch Alkalien gefällt, ebenso durch anhaltendes Kochen der Auflösung des Titanchlorids in Wasser. Dasselbe ist weiß, im frischen Zustande flockig und geht beim Auswaschen als eine Milch durchs Filter, welches aber nicht stattfindet, wenn das Wasser ein Salz enthält. Durchs Erhitzen verliert es das Hydratwasser. Das künstlich dargestellte Oxyd erscheint als ein weißes, geschmackloses Pulver, welches beim jedesmaligen Erhitzen eine gelbe Farbe annimmt, beim Erkalten aber wieder weiß wird. Es kommt in der Hitze nicht in Fluß. Das durch Ammoniak gefällte bildet nach Rose nach dem Glühen eine bräunliche, feste, demantglänzende, dem Rutil ähnliche Masse. Letzterer schmilzt vor dem Knallgebläse zuerst zu einer Schlacke und reduzirt sich hierauf zu Metall. Das Titanoxyd gibt mit Borax ein klares farbloses, bis gelbes, nach dem Erkalten farbloses und bei großem Zusatz emailweißes Glas, welches in der innern Flamme erst allmählig gelb bis dunkelgelb und braun wird, auch blangeflattert erscheint. Mit Phosphorsalz gibt es leicht (auch das metallische Titan) ein klares farbloses oder beim Glühen auch schwachgelbes Glas. Von Kobaltsolution wird es schwarz oder dunkelgrau gefärbt. Das natürliche und das geglühte Oxyd ist in Säuren (die Flußsäure und erhitzte Schwefelsäure ausgenommen) unauflöslich, das Hydrat löst sich dagegen in den Säuren auf. Das geglühte Oxyd wird in den Säuren auflöslich durchs Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natrum, wo es nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Alkali verbunden (als saures titans. Alkali) hinter-

bleibt und von mäßig verdünnter Salzsäure farblos oder mit schwach gelblicher Farbe vollkommen aufgelöst wird. Das Titanoxyd ist geschmacklos; das künstliche röthet selbst nach dem Glühen denjenigen Theil der Lakmustinktur, den es in sich saugt. Die Auflösungen des Titanoxyds in den Säuren sind theils gelb, theils farblos, sie schmecken herb und sehr sauer; beim Abdampfen liefern sie einen nicht krystallinischen Rückstand, der, wenn beim Abdampfen Säure entwichen ist, sich nicht mehr völlig in Wasser löst. Reine und kohlensaure Alkalien fällen daraus Titanoxydhydrat, welches sich in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht wieder auflöst, aber in Salzsäure auflöslich ist. Schwefelwasserstoffsäure bringt in den Titanoxydlösungen keinen Niederschlag hervor, schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium fällt blos Titanoxydhydrat, welches von Eisen oft grün oder schwarz erscheint. Mit Kaliumeisencyanür entsteht ein gelblichgrüner, mit Galläpfeltinktur ein gelbrother oder bräunlichrother Präcipitat. Zink, Eisen und Zinn ertheilen den sauren Lösungen des Titanoxyds zuerst eine violette, dann blaue (Zinn jedoch mehr eine amethystrothe) Färbung, und schlagen dann ein bei Zinn bräunlichrothes, bei Zink und Eisen bläulich, später bläulichgraues Pulver (von Titanoxydul) nieder, welches nach einigen Tagen wieder zu weißem Oxyd wird.

Mit Salzbasen vereinigt sich das Titanoxyd (Titansäure) zu den titansauren Salzen, die theils natürlich vorkommen, theils durch Zusammenschmelzen und zum Theil auch auf nassem Wege dargestellt werden können. Sie sind meistens in Wasser unauflöslich und werden durch Salzsäure zersetzt. Mit Phosphorsalz geben sie in der Reduktionsflamme, besonders beim Zusatz von Zinn, ein purpurfarbnes Glas, welches beim Erkalten dunkler, fast schwarz wird. Gegen Zinn, Eisen und Zink beim Zusatz von Salzsäure verhalten sie sich wie die vorerwähnten Auflösungen des Oxyds in Säuren. — Chlortitan wird erhalten, wenn man entweder über gepulvertes und glühendes Metall oder über ein glühendes Gemenge von Titansäure und Kohlenpulver einen Strom von Chlorgas leitet. Es ist eine dem Libav'schen Geist sehr ähnliche Flüssigkeit, die dicke weiße Dämpfe ausstößt, Feuchtigkeit an der Luft anzieht und krystallisirt. Mit Wasser vereinigt sie sich unter starker Erhitzung; die Auflösung wird durchs Erhitzen milchig, indem sich Titanoxyd abscheidet. Mit Ammoniak bildet das Chlortitan ein braunrothes Pulver (Chlortitan-Ammoniak.) Mit dem Phosphor und Schwefel verbindet sich das Titan gleichfalls. In der Flußsäure ist das Titanoxyd zu Fluor-Titan löslich, das mit vielen Fluormetallen eigenthümliche Doppelsalze darstellt.

3) Tantalum, Tantal. (Columbium). Dieses Metall ist äusserst selten und wurde von Hatchet im Jahr 1801 in einem amerikanischen Foßil gefunden und mit dem Namen Columbium bezeichnet. Später fand es Eckberg in 2 schwedischen Fossilien, dem Tantalit und Yttertantalit, und nannte es Tantal, welcher letzterer Name allgemein angenommen wurde. Es kommt nur im oxydirten Zustande in den genannten Fossilien

in Verbindung mit Yttererde, Eisenoxydul, Manganoxydul ꝛc. vor. — Man erhält das Metall, wenn man die Erze mit dem Hydrat des feuerbeständigen Kali glüht und die alkalische Auflösung mit Salpetersäure sättigt, worauf ein weißes Pulver (Tantalsäure) zu Boden fällt. Wird dasselbe im Kohlentiegel vor das Gebläsfeuer gebracht, so erzeugt sich Tantaloxyd, welches mit einer dünnen Lage von Metall überzogen ist. Am besten wird es durchs Erhitzen des getrockneten Fluor-Tantalkalium mit Kalium gewonnen, wo es nach dem Ausziehen des gebildeten Fluorkaliums mit Wasser zurückbleibt. Es erscheint als ein schwarzes Pulver, welches nach dem Trocknen unter dem Polirstahl einen deutlichen Metallglanz annimmt, die Electrizität nur sehr schwierig leitet, im Ofen noch nicht, aber nach Childern durch eine galvanische Batterie zu röthlichgelben Körnern geschmolzen worden ist. Es wird von Salpetersäure und Königswasser, so wie von Ätzlauge nicht angegriffen; ist überhaupt nur in der Flußsäure unter Wasserstoffgasentwicklung löslich, oxydirt sich aber beim Schmelzen mit reinen und kohlensauren Alkalien zur Säure auf Kosten des Wassers, die sich mit dem Alkali verbindet. An der Luft entzündet es sich noch weit unter der Glühhitze und verglimmt mit großer Lebhaftigkeit vollständig zu Tantalsäure. — Die Tantalsäure ist ein weißes, unschmelzbares, geruch- und geschmackloses, in Säuren (mit Ausnahme der Flußsäure) und Alkalien auf nassem Wege unauflösliches Pulver; aus den auf trocknem Wege bereiteten tantalsauren Alkalien durch Säuren niedergeschlagen, stellt sie aber eine weiße, aufgequollene Masse (Tantalsäurehydrat) dar. Mit doppelt schwefelsaurem Kali gibt sie beim Schmelzen eine im Glühfeuer klare Flüssigkeit, aus der erstarrten Masse scheidet Wasser gleichfalls Tantalsäurehydrat aus. Dasselbe reagirt sauer, aber nicht mehr nach dem Glühen; ist in Flußsäure vollständig, in Vitriolöl ein wenig auflöslich, reichlich auf nassem Wege in zweifachsauerkleesaurem Kali, aus welcher Auflösung sie durch Alkalien wieder als Hydrat, durch Kaliumeisencyanür gelb und durch Galläpfeltinktur orangefarbig gefällt wird. Die tantalsauren Salze sind theils in Wasser löslich, theils darin unlöslich. Aus der Auflösung des tantalsauren Kalis wird die Tantalsäure nur zum Theil gefällt. Die saure Flüssigkeit hinterläßt aber beim Abdampfen zur Trockenheit die Tantalsäure als ein in Wasser und Salzsäure unauflösliches Pulver. Es ist wahrscheinlich, daß die Tantalsäure, gleichwie die Kieselsäure, in zwei isomerischen Modifikationen auftritt. — Das Tantaloxyd wird aus der geglühten Tantalsäure enthalten, wenn man diese in einem Kohlentiegel stark glüht, wobei nur die äußere Hülle der zusammengesinterten Masse zu Metall, das Innere dagegen zu Oxyd reduzirt wird. Es ist eine feste, dunkelgraue, im Strich glänzende Masse, die beim Glühen verglimmt und von keiner Säure aufgelöst wird, mit Kalihydrat zusammengeschmolzen aber in Tantalsäure übergeht. Das Pulver ritzt Glas. — Chlortantal entsteht beim Erhitzen des Metalls in Chlorgas mit lebhafter Entzündung desselben. Es erscheint als ein mehlartiges unkrystallisirbares Pulver, von schwachgelblichweißer Farbe, das sich in der Hitze sublimirt und

durch Wasser unter heftigem Zischen und Erhitzung in sich abscheidende Tantalsäure und in wässerige Salzsäure, die nur wenig Tantalsäure gelöst behält, zerlegt wird. — Fluortantal entsteht, wenn Tantal oder Tantalsäurehydrat in Flußsäure aufgelöst wird. Verdampft man diese Auflösung bei 30° Wärme, so scheiden sich daraus Krystalle ab, welche eine Verbindung von Fluortantal und Flußsäure sind, die sich ohne Rückstand im Wasser auflösen. Wenn aber diese Krystalle an der Luft verwittern, oder wenn die Auflösung zur Trockne verdampft wird, so verflüchtigt sich die freie Säure und man erhält das emailartige Fluortantal, welches weder schmelzbar noch sublimirbar ist und auch beim Glühen unzersetzt bleibt. Dasselbe bildet mit Basen eigene Salze. — Im Schwefeldampf verbrennt das Tantal mit Lebhaftigkeit zu Schwefeltantal. Mit dem Phosphor scheint es keine Verbindung einzugehen.

4) Wolframium. Wolfram, Scheel, Tungsteinmetall. Das Wolframmetall findet sich in geringer Menge oxydirt (als Wolframsäure) und mit Kalkerde verbunden im Tungstein und etwas häufiger mit Eisen und Mangan verbunden im Wolfram, dann auch als wolframsaures Bleioxyd. Scheele und Bergmann haben es als unreine Säure in dem Tungstein zuerst entdeckt, daher es den Namen Scheel (Scheelium) erhalten hat. Von den Brüdern d'Elhuyart wurde das Wolframmetall zuerst dargestellt. Man kocht den feingepulverten Wolfram eine Zeitlang mit starker Salzsäure, scheidet die klare Auflösung von dem entstandenen gelben Pulver (Wolframsäure), wäscht dieses mit Wasser aus, löst es in Ammoniak auf, verdunstet die Auflösung zur Trockne, mischt den Rückstand mit feingepulverter Kohle und setzt das Gemenge 20 Minuten lang einem sehr heftigen Feuersgrade in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel aus. Nach dem Erkalten des Tiegels finden sich beim Öffnen desselben am Boden kleine Körner des Wolframmetalls. Leitet man über glühende Wolframsäure, welche Kali enthält, Wasserstoffgas, so lange dieses Sauerstoff entzieht, so wird die Säure reduzirt und das erhaltene Metall ist dann zur Entfernung des beigemengten wolframs. Kali mit schwacher Ätzlauge auszukochen. Nach Berzelius läßt sich die Wolframsäure auch auf der Kohle unter kohlensaurem Natrum durch die innere Löthrohrflamme leicht reduziren.

Das Wolfram hat im vollkommen metallischen Zustande die Farbe des Eisens, ist sehr hart, spröde und zugleich eines der schwersten Metalle, denn sein spez. Gew. beträgt 17,63—17,6. Es gehört ferner zu den strengflüssigsten und feuerbeständigsten Metallen, daher man es nur sehr selten als glänzendes Metallkorn erhält. Erst in der stärksten Weißglühhitze kommt es in Fluß und hält dieselbe aus, ohne sich zu verflüchtigen. Bei einer Temperatur, die nicht bis zum Rothglühen des Metalls steigt, bemerkt man auf seiner Oberfläche Regenbogenfarben, wie beim Eisen. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird es von der atmosphärischen Luft kaum verändert, aber beim Glühen an derselben oxydirt es sich zu Wolframsäure, besonders im pulverförmigen Zustande, in welchem es beinahe wie Zunder verbrennt.

Das Verhalten der Säuren zu dem Wolframmetall ist noch nicht genau gekannt. Vom Königswasser wird es zur Säure oxydirt. Mit dem Sauerstoff verbindet es sich in 2 Verhältnissen und stellt eine Säure und ein Oxyd dar.

Die Wolframsäure wird durch Glühen des nach obiger Angabe aus dem Wolframerz dargestellten wolframsauren Ammoniaks erhalten, oder, nach Berzelius, wenn man das Wolframerz mit 2 Th. kohlens. Kali schmilzt, die geschmolzene Masse in Wasser auflöst, durch Salpetersäure präcipitirt und die unreine Wolframsäure mit schwefelwasserstofs. Schwefelammonium digerirt, welches die Wolframsäure auflöst, die Auflösung filtrirt, durch Salpetersäure Schwefelwolfram präcipitirt, dieses mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auswäscht, trocknet und durch gelindes Rösten in Wolframsäure verwandelt. Aus dem Tungstein kann man durch Salpetersäure die Wolframsäure unmittelbar abscheiden. Die Wolframsäure, welche aus 1 At. Sauerstoff besteht, ist ein blaßgelbes oder röthlichgelbes, nach dem Glühen grünlichgelbes Pulver; sie ist geschmacklos, unschmelzbar und röthet kaum befeuchtetes Lakmuspapier. In Wasser ist sie unauflöslich. Von Salzsäure oder Flußsäure wird sie nur in unbedeutender Menge aufgelöst, in den übrigen Säuren ist sie ganz unlöslich. Vor dem Löthrohr auf der Kohle wird sie schwarz und zu Oxyd reduzirt. Mit Borax gibt sie auf Platin ein farbloses bis gelbes, nach dem Erkalten farbloses bis emailweißes Glas, welches in der innern Flamme und leichter noch auf der Kohle gelb bis dunkelgelb, nach dem Erkalten gelblich bis gelblichbraun wird. Mit Phosphorsalz gibt sie auf Platin ein farbloses bis gelbliches Glas, welches in der innern Flamme und auf der Kohle sehr schön blau wird. Bei Gegenwart von Kiesel- oder Alaunerde entsteht die blaue Farbe schwierig und erst auf Zusatz von Zinn. In ätzenden Alkalien ist sie sehr leicht, in kohlensauren aber weniger gut auflöslich; nach dem Glühen ist ihre Auflöslichkeit in Alkalien nur gering. Wird sie mit Salpeter, mit ätzendem und kohlensaurem Kali geglüht, so entsteht leicht auflösliches wohlframsaures Kali. Auch mit den übrigen Basen geht sie Verbindungen ein. Die wolframsauren Salze sind gewöhnlich weiß, zeigen ein sehr beträchtliches specifisches Gewicht und sind feuerbeständig, wenn die Basis fix ist. In Wasser sind sie größtentheils unauflöslich, nur die Salze der Alkalien, der Bittererde und Kalkerde sind auflöslich. Sie werden von den Säuren, besonders von der Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser und Schwefelsäure sämmtlich zersetzt, wobei unauflösliche Doppelsäuren niederfallen, welche Kali und einige andere Basen zurückhalten, wenn keine Siedhitze angewendet wird. Nach Anthon (J. f. prkt. Ch. IX. 6) soll durch Präcipitation aus einem Alkalisalz mittelst einer verdünnten Säure, oder durch fortgesetztes Waschen der wasserfreien gelben Säure Wolframsäurehydrat erhalten werden, das gelblichgrau und durchscheinend, oder schwarz und glänzend ist. Es besteht nach demselben aus 1 At. Säure und 18 At. Wasser.

Das Wolframoxyd, aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff bestehend, entsteht bei gelindem Glühen der Wolframsäure unter Wasserstoffgas, oder beim Glühen des wolframsauren Kalis mit Salmiak. Es besitzt eine braune Farbe, bleibt an der Luft unverändert, verbrennt aber schon in mäßiger Hitze zu Wolframsäure. Es gibt mit Säuren keine Salze, oxydirt sich bei Einwirkung concentrirter Kalilauge auf Kosten des Wassers und bildet wolframsaures Kali. Mit Natrum geht es eine merkwürdige Verbindung ein, die krystallisirt, eine goldgelbe Farbe hat und weder von Säuren — Flußsaure ausgenommen — noch von Alkalien zersetzt wird. — Ein blaues Wolframoxyd, das man als wolframsaures Wolframoxyd ansieht, entsteht aus der mit Salzsäure vermischten Wolframsäure durch Zink, und wird nach Malaguti stets von gleicher Beschaffenheit erhalten, wenn man reine Wolframsäure in einer an eine Barometerröhre geblasenen Glaskugel mit trocknem Wasserstoffgas bei einer Hitze reduzirt, welche die Flamme einer gewöhnlichen einfachen Alkohollampe hervorbringt, womit so lange fortzufahren ist, als sich noch Wasserdämpfe bilden. Auch beim Glühen des wolframsauren Ammoniaks in einer Retorte entsteht das blaue Wolframoxyd. Dasselbe besitzt eine indigblaue Farbe, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft und beim Kochen mit Ätzkali leicht zu Wolframsäure, und besteht nach Malaguti aus 2 At. Wolfram und 5 At. Sauerstoff. Er läßt es aber unentschieden, ob dieses blaue Oxyd als wirkliches intermediäres Oxyd oder als ein basisches wolframsaures Wolframoxyd zu betrachten sey. — Mit dem Chlor verbindet sich das Wolfram in 3 Verhältnissen. Das Chlorür, sich beim Erhitzen des Metalles in Chlorgas bildend, krystallisirt in Nadeln, hat eine dunkelrothe Farbe, schmilzt leicht, ist sublimirbar und wird von Wasser zersetzt in Salzsäure und in sich abscheidendes violettes Oxyd. — Weißes Chlorid wird beim Erhitzen von Wolframoxyd in einem Strom von Chlorgas erzeugt; das Oxyd entzündet sich, es entsteht Wolframsäure und Chlorid, wobei letzteres sublimirt. Das Chlorid erscheint schuppig, wie die Borarsäure, ist schwach gelblichweiß gefärbt und verflüchtigt sich in der Wärme ohne vorher zu schmelzen. Durch Wasser wird es schnell in Wolframsäure und Salzsäure zerlegt. Ein rothes Chlorid, welches der Zusammensetzung des blauen Oxyds entspricht, hat Wöhler durchs Erhitzen des Schwefelwolframs in einem Strom von Chlorgas dargestellt. Es krystallisirt in langen Nadeln von schöner rother Farbe als das Chlorür, ist leicht schmelzbar und flüchtiger als das weiße Chlorid; als Gas hat es die Farbe des salpetrigsauren und wird durch Wasser, gleich dem vorhergehenden, vollkommen in Wolfram- und Salzsäure zersetzt. — Fluorwolfram wird beim Auflösen der frisch gefällten Wolframsäure in Flußsäure erhalten. Die Auflösung ist farblos und trocknet bei gelinder Wärme zu einer anfangs gelben und dann grünlichen Masse ein. — Mit dem Schwefel vereinigt sich das Wolframmetall zu einem Sulfid und Sulfuret. Das erstere wird aus der Auflösung der Wolframsäure in einem Sulfohydrat durch eine im Überschuß zugesetzte Säure gefällt, hat eine leberbraune

Farbe und ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. Das Wolframsulfuret wird erhalten, entweder wenn Wolframsäure mit Zinnober in einem Tiegel mit Kohlenpulver bedeckt, stark geglüht, oder wenn Schwefelgas oder Schwefelwasserstoffgas über weißglühende Wolframsäure geleitet wird. Es besitzt eine schwarze Farbe und ist in Wasser unlöslich. — Mit dem Phosphor geht es ebenfalls eine Verbindung ein.

5) Molybdaenum, Molybdän, Wasserblei. Das Molybdänerz (Wasserblei) wurde lange Zeit mit dem Graphit verwechselt, mit welchem es auch im Äußern große Ähnlichkeit hat. Es enthält aber in Verbindung mit Schwefel ein eigenthümliches Metall, das sich ausser dieser Verbindung nur noch mit Sauerstoff verbunden als molybdänsaures Bleioxyd findet. Das Metall läßt sich aus dem Schwefelmolybdän darstellen, wenn man dasselbe so lange mit Salpetersäure erhitzt, bis es sich in ein weißes Pulver (Molybdänsäure) verwandelt hat, das man mit Wasser auswäscht und trocknet. Man bringt dann dasselbe in einen Tiegel, umgibt es mit Kohlenpulver und setzt den Tiegel dem Gebläse aus. Gelingt die Reduktion noch nicht vollkommen, so wiederholt man dasselbe Verfahren in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel noch einmal. Gewöhnlich wird das Molybdän als ein graues metallisches Pulver erhalten, das beim Drucke Metallglanz annimmt. Im geschmolzenen Zustande hat es eine silberweiße Farbe und einen Glanz, der das Mittel zwischen Zinn- und Silberglanz hält, auch besitzt es eine solche Härte, daß es 12löthiges Silber ritzt. Es ist zwar spröde, zeigt aber etwas Duktilität und ist strengflüssiger als Mangan, so daß es erst im heftigsten Essenfeuer in Fluß kommt. Das spez. Gew. ist 7,5—8,6. Es bleibt in trockner Luft unverändert, oxydirt sich aber bei feuchter Luft, in Berührung mit Wasser, so wie beim Erhitzen unter Zutritt der Luft, so daß es schon beim Dunkelrothglühen sich entzündet. Auch brennt es, wenn man es auf eine glühende Kohle legt und einen Strom Sauerstoffgas darauf leitet, wobei es einen weißen Dampf ausstößt, welcher sich zu kleinen nadelförmigen Krystallen verdichtet. In der Rothglühhitze zersetzt es die darüberstreichenden Wasserdämpfe, sich zu Säure oxydirend. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und selbst Flußsäure lösen das Metall nicht auf; von Vitriolöl wird es jedoch beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure in eine braune Masse verwandelt. Salpetersäure und Königswasser lösen es aber leicht auf. Durch erhitzten Salpeter oxydirt es sich mit Heftigkeit; durch erhitztes Kalihydrat nur unvollkommen unter Wasserstoffgasentbindung. — Das Molybdän hat 3 Oxydationsstufen, von denen die zwei niedrigen Salzbasen sind, die höhere aber eine Säure darstellt, die jedoch gegen stärkere Säuren sich basisch verhält. Das Molybdänoxydul, aus gleichen Atomen Metall und Sauerstoff bestehend, wird erhalten, wenn man das molybdänsaure Ammoniak, abgeschlossen von der Luft, einige Zeit stark glüht, oder wenn man die Auflösung eines molybdänsauren Salzes in Salzsäure, die mit Zink so lange digerirt worden ist, bis die Flüssigkeit schwarz erscheint, mit Alkali fällt, wo das Oxydul als Hydrat ausgeschieden wird. Das Oxydul so wie das Hydrat

besitzt eine schwarze Farbe, verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in Molybdänsäure, muß also im luftleeren Raum getrocknet werden und zeigt als Hydrat beim Glühen ein Verbrennen. In Wasser ist es unauflöslich und hat keine Wirkung auf blaue Pflanzenfarben. In Säuren ist es schwer auflöslich, doch wird es von Salzsäure ziemlich leicht aufgelöst, damit eine sehr dunkelschwarze, bei stärker Verdünnung braune Auflösung liefernd, die einen adstringirenden nicht metallischen Geschmack besitzt und, mit Ammoniak gesättigt, mit Schwefelammonium einen gelbbraunen, mit Blutlangensalz einen röthlichbraunen Niederschlag erzeugt. Schwefelwasserstoff bringt darin anfangs keine Fällung, später aber eine schwarze, von Schwefelmolybdän, hervor. Das geglühte Oxyd ist unauflöslich; in Alkalien, kaustischen wie kohlensauren, ist auch das Hydrat unauflöslich, dagegen ist es in kohlensaurem Ammoniak auflöslich, wenn dieses zu der Oxydulsalzauflösung im Überschuß gesetzt wird. Vor dem Löthrohr ertheilt es dem Phosphorsalz eine grüne, dem Borax eine braunrothe Farbe. Das Molybdänoxydul liefert mit flüchtigen oder im Feuer zersetzbaren Säuren in der Glühhitze in Molybdänsäure sich verwandelnde Salze; übrigens haben alle Molybdänoxydulsalze eine mehr oder weniger dunkelbraunrothe Farbe. — Das Molybdänoxyd (1 At. Metall 2 At. Sauerstoff) erhält man auf trocknem Wege, wenn man ein molybdänsaures Alkali mit Salmiak erhitzt und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, als ein kupferfarbenes metallglänzendes Pulver. Als Hydrat fällt es nieder, wenn die Auflösung der Molybdänsäure in Salzsäure auf Molybdän-Metallpulver, oder auch auf Kupfer einwirkt und dann die dunkelrothe Auflösung durch Ammoniak gefällt wird, oder wenn man Molybdänchlorid durch Ammoniak niederschlägt. Das Hydrat ist, frisch gefällt, voluminös, braun oder rostgelb, schmeckt schwach metallisch, während das reine Oxyd keinen Geschmack besitzt, und verliert beim Erwärmen das Hydratwasser. Das noch feuchte Hydrat wird an der Luft grün und blau, indem molybdänsaures Molybdänoxyd (blaues Molybdänoxyd) entsteht. Getrocknet bleibt es an der Luft unveränderlich, wird es aber beim Zutritt derselben geglüht, so geht es in Molybdänsäure über. In Wasser ist es unauflöslich und hat keine Wirkung auf die Pflanzenfarben. Von den Säuren äußert nur die concentrirte Vitriolsäure einige Wirkung auf dasselbe, dagegen ist das Hydrat leicht in den Säuren auflöslich. So ist das Hydrat auch in bedeutender Menge auflöslich in Wasser, damit eine bräunlichgelbe Flüssigkeit gebend, die an der Luft durch Oxydation grün oder blau gefärbt wird; es ist aber darin unlöslich, wenn das Wasser Salze aufgelöst hält. Auch in Alkohol ist es in geringer Menge löslich. Obwohl das Hydrat das Lakmus schwach röthet, so kann es doch nicht zu den Säuren gezählt werden, da es sich nicht in ätzenden Alkalien auflöst oder damit Verbindungen eingeht; in kohlensauren Alkalien ist es aber löslich. Die Molybdänoxydsalze entstehen, wenn man das Oxydhydrat in den Säuren auflöst, oder wenn man überschüssiges Molybdän mit der Säure, in welcher man es lösen will, digerirt und so lange Schwefelsäure hinzutröpfelt,

bis die andere Säure mit Molybdänoxyd gesättigt ist. Sie sind schwarz oder roth und lösen sich nach der verschiedenen Menge des Wassers mit schwarzer, brauner oder gelber Farbe auf. Durch Alkalien wird daraus das Oxyd gefällt, welches sich in einem Überschuß der kohlensauren Alkalien vollständig wieder auflöst. Gegen Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoff verhalten sie sich wie die Auflösung des Oxydulsalzes. Vor dem Löthrohr ertheilen sie dem Phosphorsalz in der innern Flamme auf Platindraht geschmolzen, eine schöne grüne Farbe, welche sich besonders gut beim Erkalten ausnimmt. Dem Borax ertheilen sie in der innern Flamme eine braunrothe Farbe; auf Kohle mit Natrum geglüht, erfolgt Reduktion. — Die Molybdänsäure, welche aus den vorigen Oxydationsstufen durch fortgesetztes Erhitzen oder, wie schon oben erwähnt worden, durch Behandeln des Schwefelmetalls oder des reinen Metalls mit hinreichender Salpetersäure entsteht, erscheint als eine weiße Masse oder in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, ist leicht zu einer gelben Flüssigkeit schmelzbar, beim Zutritt der Luft auch leicht sublimirbar, und bildet dann entweder eine blaßgelbe krystallinische Masse oder lange, glänzende Nadeln und Schuppen. In Wasser ist sie in nur geringem Grade auflöslich, indem sie 870 Theile davon erfordert. Sie verbindet sich nicht chemisch mit Wasser zu Hydrat. Feuchtes Lakmus wird von ihr geröthet. Ungeglüht ist sie in Säuren auflöslich, mit welchen sie Verbindungen bildet, in denen sie gleichsam die Basis vorstellt; geglüht ist sie unauflöslich, ausgenommen in doppeltweinsaurem Kali, in welchem sie sich auch dann erst durch Kochen auflöst. Vor dem Löthrohr auf der Kohle wird sie von der Kohle absorbirt und zum Theil als graues Metallpulver reduzirt. Mit Borax gibt sie auf Platin ein farbloses bis gelbes, auch dunkelgelbes bis dunkelrothes, nach dem Erkalten farbloses, auch opalartiges bis bläulichgraues, unklares Glas. Mit Phosphorsalz erzeugt sie auf Platin ein gelbgrünes, nach dem Erkalten fast farbloses Glas, welches in der innern Flamme oder auf Kohle dunkelschmutziggrün wird. Beim Kochen mit sehr concentrirter Salzsäure entwickelt die Molybdänsäure Chlorgas und wird zum Theil in Molybdänchlorid verwandelt. Mit den Alkalien verbindet sie sich auf trocknem und nassem Wege zu molybdänsauren Salzen. Diese sind farblos oder gelblich; in Wasser meistens schwer oder gar nicht auflöslich; die neutralen Alkalisalze sind leicht, die sauren weniger leicht auflöslich, die Auflösungen schmecken schwach alkalisch; die Salze mit starken Salzbasen werden beim Glühen nicht zersetzt; das molybdänsaure Ammoniak hinterläßt aber bei gelindem Glühen an der Luft reine Molybdänsäure. Die Auflösungen der molybdänsauren Salze werden von den Säuren gefällt und der Niederschlag — die Molybdänsäure — durch einen größeren Zusatz Säure — die Salpetersäure ausgenommen — wieder aufgelöst. Von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden die Salzauflösungen bei Zusatz von Säure braun und von Blutlaugensalz rothbraun gefällt. Zink und Zinn, auch Eisen, färben die Flüssigkeit blau (auch wohl grün) und dann schwarzbraun. Beim Kochen der molybdänsauren Salzauflösungen mit Molybdän, Molybdänoxydul oder

Oxyd und Zusatz von Salzsäure entsteht molybdänsaures Molybdänoxyd von blauer Farbe. Man erhält diese Verbindung (blaues Molybdänoxyd), wenn man einen Theil gepulvertes Molybdän und 2 Theile Molybdänsäure in kochendem Wasser zusammenreibt, die Auflösung filtrirt und in einer Temperatur, welche 40° R. nicht übersteigt, verdunstet, wo dann das sogenannte blaue Oxyd im Zustand eines feinen Pulvers zurückbleibt. Es ist in Wasser weit auflöslicher als die Molybdänsäure und röthet Lakmus. — Mit dem Chlor verbindet sich das Molybdän in mehreren Verhältnissen. Das Chlorid entsteht, wenn über das erhitzte Metall Chlor geleitet wird, wo es sich auf dem kältern Theil des Apparats in Krystallen condensirt. Es ist von dunkelgrauer oder schwarzer Farbe, zusammenziehend metallisch schmeckend, leicht schmelzbar, läßt sich sublimiren, raucht etwas an der Luft und wird nach längerer Zeit zersetzt. Vom Wasser wird es mit solcher Heftigkeit aufgelöst, daß die Flüssigkeit kocht und braust, als wenn ein Gas sich entwickelte, was nicht der Fall ist. Das Chlorür wird dargestellt, wenn man über gepulvertes und fast bis zum Glühen erhitztes Metall Molybdänchlorid leitet; es erscheint als eine zusammengebackene, nach dem Erkalten dunkelrothe Masse, die zusammenziehend, nicht metallisch schmeckt und selbst im kochenden Wasser nur unbedeutend löslich ist. Bei Ausschluß der Luft läßt es sich sublimiren, wird aber, bei Zutritt derselben erhitzt, zersetzt. Wird eine gesättigte Auflösung des Oxydulhydrats in Salzsäure zur Trockne verdunstet, so erhält man ein schwarzes in Wasser auflösliches Salz, salzsaures Molybdänchlorür. Ein Superchlorid entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Molybdänoxyd in Chlorgas. Das Salz sublimirt und Molybdänsäure bleibt zurück. Es ist gelblichweiß, krystallisirt in Schuppen, schmeckt zusammenziehend, hintennach säuerlich, sublimirt erst in starker Hitze und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — Jod und Molybdän verbinden sich zu Jodür und Jodid; beide erscheinen in fester Gestalt und sind in Wasser leicht löslich. Eben so geht es mit Fluor mehrere Verbindungen ein. — Das Molybdänsulfuret, welches sich im Mineralreich als Molybdänerz (Wasserblei) findet, bildet sich künstlich, wenn Schwefelwasserstoff auf feuchte Molybdänsäure oder auf die Auflösung derselben in Salzsäure einwirkt. Es ist bleigrau, abfärbend, metallglänzend, ohne Geruch und Geschmack, in verschlossenen Gefäßen unschmelzbar und unveränderlich, wird aber beim Erhitzen unter Zutritt der Luft zersetzt, wobei schweflige Säure entsteht und Molybdänsäure im Rückstand bleibt. Von Salpetersäure wird es, wie schon erwähnt worden, leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, von Königswasser zugleich aufgelöst. Schwefelsäure löst es im Kochen unter Entwicklung von schwefliger Säure mit blauer Farbe auf. Von Ätzlauge wird es im Kochen kaum angegriffen, beim Schmelzen findet eine Verbindung mit dem Kali statt, die sich mit brauner Farbe im Wasser auflöst. Das Molybdän bildet ferner mit dem Schwefel noch zwei andere Schwefelungsstufen, nemlich ein Molybdän-Sulfid und ein Molybdän-Supersulfid. — Phosphor und Molybdän vereinigen sich zu Phosphor-Molybdän, das noch nicht

näher untersucht worden ist. Auch mit den übrigen Metallen bildet das Molybdän Legirungen, die ebenfalls noch nicht genau erkannt sind.

6) Uranium, Uran. Das Uran wurde von Klaproth im Jahre 1789 entdeckt, und zwar in der aus Uranoxydul größtentheils bestehenden Pechblende. Es findet sich ferner als Uranoxyd im Uranocker und als phosphorsaures Uranoxyd im Uranit. Es wird aus der Pechblende dargestellt, indem man dieselbe röstet, dann in Königswasser auflöst, die filtrirte Auflösung verdunstet und sie unter Umrühren ½ Stunde lang so stark erhitzt, bis sie salpetrigsaure Dämpfe ausstößt. Der Rückstand wird mit destillirtem Wasser aufgenommen, die Auflösung filtrirt, mit Ammoniak im Überschuß versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung zum Krystallisiren gebracht. Man löst dann das erhaltene salpetersaure Uranoxyd in Wasser auf und scheidet daraus durch Ätzlauge das reine Oxyd aus. Die Reduktion desselben zu Metall gelingt am besten, wenn man es mit Kohlenpulver genau vermengt, in einen kleinen Tiegel eindrückt, das Gemeng mit Kohlenpulver überdeckt, den Tiegel in einen größern stellt und nun das heftigste Gebläsefeuer einwirken läßt. Leichter erfolgt jedoch die Reduktion des Uranoxyds, nach Berzelius, aus dem kleesauren Uranoxyd durch Glühen desselben für sich bei abgehaltener Luft, oder durch Zerlegen des Chlorurankaliums durch Wasserstoff in der Glühhitze. — Das nach der ersten Methode dargestellte Uran hat eine eisengraue Farbe und bildet ein sehr poröses Haufwerk von feinen, metallischglänzenden Nadeln; das auf letztere Art reduzirte Uran erscheint dagegen nach dem Auswaschen mit Wasser in kleinen octaedrischen, stark metallischglänzenden, beinahe schwarzen Krystallen, die im Sonnenlichte unter der Loupe durchsichtig und dunkelbraun erscheinen und durch Reiben in ein dunkelrothes, nicht metallischglänzendes Pulver verwandelt werden. Richter erhielt jedoch aus dem von Eisen befreiten Oxyd einen Metallkönig von spiegelglatter Oberfläche, der schönsten Stahlfarbe und einem Korne, welches das Korn des besten Stahls übertraf. Das Uran ist sehr strengflüssig, noch strengflüssiger als das Mangan, und sehr feuerbeständig. An der Luft und im Wasser bleibt es unverändert; läßt man aber über das in einer Porcellanröhre glühende Metall Wasserdämpfe streichen, so findet eine Wasserzersetzung statt. Wird es bis zur anfangenden Glühhitze erhitzt, so verbrennt es gleich einer Kohle unter Feuerentwicklung. In Salpetersäure ist es auflöslich und ist aus seiner Auflösung im reguliniſchen Zustande noch nicht ausgeschieden worden. Durch Schwefel- und Salzsäure wird es selbst in der Glühhitze nicht oxydirt. — Mit dem Sauerstoff geht es zwei Verbindungen ein. Das Oxydul findet sich als Pechblende und wird aus dem Oxyd durch Glühen erhalten; es stellt eine schwarze feste Masse oder ein schwärzlichgrünes Pulver dar, das sich mit Wasser zu einem Hydrat verbindet, in welchem Zustande es aus den Oxydulsalzen mittelst Fällen durch Ätzalkalien gewonnen wird. Es hat eine graugrüne Farbe, die aber durch Aufnahme von Sauerstoff bald in Gelb übergeht. Erhitzt man es einige Stunden mit

der Flüssigkeit, aus der es gefällt wurde, so geht es unter Wasserverlust zu einem schwarzen Pulver zusammen. Das Uranoxydul enthält unter allen Salzbasen die geringste Menge Sauerstoff. Das geglühte Oxyd löst sich in den Säuren schwierig, das durch Verbrennen des Metalls erhaltene leicht darin auf. Noch leichter löst sich das Hydrat in den Säuren. Die Uranoxydulsalze sind grün, herbschmeckend, ihre Lösungen werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien graugrün gefällt, im Überschuß der letztern sind sie wieder mit grüner Farbe löslich. Durch schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium entsteht ein graugrüner in kohlens. Ammoniak auflöslicher, durch Blutlaugensalz ein braunrother und durch Galläpfeltinktur ein rothbrauner Niederschlag. Durch Aussetzen der Auflösungen an die Luft gehen die Oxydulsalze in Oxydsalze über. Mit den Glasflüssen gibt das Oxydul ein schwarzes Email, daher es auch in der Porzellanmalerei als schwarze Farbe Anwendung findet. Nach Wackenroder soll das Uranoxydul grüne Gläser geben, welche auf Kohle grün bleiben. Das Uranoxydul besteht aus gleichen Atomen Metall und Sauerstoff. — Das Uranoxyd findet sich in der Natur, wiewohl selten, als Uranocher; es entsteht aus dem Oxydul durch Einwirkung der Luft und bei Behandlung des Metalls und des Oxyduls mit Salpetersäure. Aus seinen Salzen kann es nicht rein abgeschieden werden, sondern der durch Alkalien erhaltene Niederschlag ist eine Verbindung des Oxyds mit der Base, so daß das Oxyd sowohl die Rolle einer Base als die einer Säure übernehmen kann. Es besitzt eine gelbe Farbe, entwickelt beim Glühen Sauerstoff, zu Oxydul zurückkehrend, und bildet mit den Säuren die Uranoxydsalze, welche gelb gefärbt und in Wasser leicht auflöslich sind. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien fällen die Auflösungen der Uranoxydsalze hellgelb, die durch kohlens. Alkalien erhaltenen Niederschläge lösen sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder auf, besonders leicht in doppeltkohlensaurem Alkali. Blutlaugensalz bewirkt in den Auflösungen einen rothbraunen Niederschlag, Schwefelwasserstoff wirkt nicht, aber Schwefelammonium erzeugt einen braunen Niederschlag von Schwefeluran. Die in Wasser unlöslichen Salze sind leicht in Salzsäure löslich. Vor dem Löthrohr ertheilen sowohl die Oxyd- als Oxydulsalze dem Borax oder Phosphorsalz auf Platindraht geschmolzen, in der äussern Flamme eine gelbe, in der innern eine grüne Farbe. Bei dem Phosphorsalz geht die gelbe Farbe der äußern Flamme schon beim Erkalten in die grüne über. Das Uranoxyd bildet gerne Doppelsalze. Es besteht aus 2 At. Uran und 3 At. Sauerstoff. — Durch Auflösen des Oxyduls in Salzsäure und Abdampfen zur Trockne wird Uranchlorür als eine grüne, pulverförmige, unkrystallisirbare, an der Luft zerfließende Substanz erhalten. Das Uranchlorid bildet sich durch Auflösen des Oxyds in Salzsäure, durch Abdampfen und scharfes Erhitzen des Rückstandes. Es erscheint in pomeranzengelben Nadeln, zerfließt und wird an der Luft zersetzt, ist in Wasser, nicht völlig entwässertem Alkohol und Äther mit gelber Farbe auflöslich und letztere Auflösung geht, dem Sonnenlicht ausgesetzt, sich entfärbend in Chlorür über. — Schwefel-

uran kann auf trocknem Wege nur dadurch erhalten werden, daß man über in einer Porzellänröhre glühendes Uranoxyd Schwefelkohlenstoffdampf leitet. Auf nassem Wege läßt es sich durch Niederschlagen der Uransalze mit Schwefelalkalimetallen darstellen. Es ist pulverförmig, schwarz, wird beim Erhitzen oxydirt, von Salzsäure kaum, aber von Salpetersäure schon in der Kälte unter Zurücklassung von Schwefel aufgelöst. Mit Jod, Brom und Fluor geht das Uran ebenfalls Verbindungen ein, die sämmtlich gelb gefärbt und in Wasser leicht auflöslich sind. Die Legirungen des Urans, welche durch Reduktion der Uranoxydsalze mittelst Wasserstoff erhalten werden, sind sämmtlich Pyrophore.

7) Tellurium, Tellur. Dieses Metall, welches sich im Mineralreich ziemlich selten als gediegenes Tellur in Verbindung mit Gold, Silber, Kupfer ꝛc. als Schrifterz, Gelberz, Tellurwismuth findet, wird, nach Berzelius (Jahresb. 12 S. 101), am zweckmäßigsten aus dem kürzlich bei Schemnitz in Ungarn aufgefundenen Tellurwismuth auf folgende Weise dargestellt: Das Erz wird zerrieben, zur Befreiung von den fremden Stoffen gewaschen, das Pulver mit dem Doppelten seines Gewichts an kohlens. Kali vermengt, mit Olivenöl zu einem steifen Teige angerührt, dieser in einen Tiegel gelegt, der mit einem Deckel wohl verschlossen werden kann, hierauf der Tiegel anfangs vorsichtig, zuletzt bis zum vollen Rothglühen erhitzt und, wenn sich zwischen dem Tiegel und seinem Deckel keine Flammen mehr zeigen, derselbe vom Feuer abgehoben und erkalten gelassen. Die erkaltete Masse, welche porös und dunkelbraun ist, wird zu Pulver zerrieben, auf ein Filter gebracht und darauf mit zuvor wohl ausgekochtem und erkaltetem Wasser ausgelaugt. In die durchgelaufene, Tellurkalium enthaltende, purpurrothe Flüssigkeit bläst man vermittelst eines Blasrohrs Luft ein, wodurch das Kalium oxydirt und das Tellur gefällt wird. Das gefällte Metall ist mit siedendem Wasser zu waschen, zu trocknen, zu schmelzen, dann in einem ovalen Porzellangefäß, welches in ein Porzellanrohr gesetzt wird, bis zum Glühen zu erhitzen und während demselben ein Strom Wasserstoffgas darüber zu leiten. Das sonst schwer zu verflüchtigende Tellur läßt sich auf diese Weise leicht verdampfen und sammelt sich in dem kältern Theil des Rohrs, das kaum merklich geneigt seyn darf, so daß das Metall von der Stelle fließt, wo es zuerst condensirt wird. In dem Porzellangefäß bleibt dann ein kleiner Regulus zurück, der meist aus Tellurgold besteht, mit einem Gehalt von Tellurkupfer, Tellureisen und Tellurmangan, welche Metalle sämmtlich mit dem im Wasser aufgelösten Tellurkalium vereinigt waren.

Das Tellur hat eine zinnweiße, ins Bleigraue sich neigende Farbe, metallischen Glanz, ein blättriges Gefüge, ist spröde, von 6,25 sp. Gew., leitet die Electrizität wie die übrigen Metalle, schmilzt etwas schwerer als Blei, aber leichter als Antimonium, entzündet sich, etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, und verbrennt mit lichtblauer, am Rande grünlicher Flamme, unter Ausstoßung eines geruchlosen oder schwachsäuerlichen (bei Anwesenheit von Selen rettigartigen) riechenden weißen Rauchs, der sich an kalte Körper

als ein weißes Oxyd anlegt. In Salpetersäure und Königswasser ist es leicht auflöslich, aber nicht in Salzsäure. Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen, zu Telluroxyd (tellurige Säure) und zu Tellursäure. Die tellurige Säure, aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff bestehend, hat zwei isomerische (jedoch durch Wassergehalt verschiedene) Modifikationen. Die wasserfreie Modifikation A entsteht durch Erhitzen des Metalls an der Luft, also unter Einfluß einer erhöhten Temperatur und setzt sich aus einer salpetersauren Auflösung des Tellurmetalls mit der Zeit von selbst in Gestalt einer krystallinischen Rinde ab. Sie besitzt eine weiße Farbe, ist leicht schmelzbar und im geschmolzenen Zustande durchsichtig, dunkelgelb, nach dem Erkalten wieder weiß werdend, anfangs keinen, später einen unangenehmen metallischen, den Silbersalzen ähnlichen Geschmack zeigend und feuchtes Papier erst nach längerer Zeit röthend. Sowohl in concentrirter als in verdünnter Salpetersäure ist sie nur in höchst geringer Menge auflöslich, leicht in Salzsäure und in Ätzlauge, aber nur wenig in kohlensauren Salzen; Wasser nimmt nur bei fortgesetztem Sieden etwas weniges davon auf. — Die B tellurige Säure wird durch Einwirkung von Alkalien auf erstere gebildet und kann aus der alkalischen Auflösung durch Salpetersäure gefällt werden. Sie fällt auch auf Zusatz von Wasser aus der salpetersauren Auflösung als eine weiße voluminöse Masse nieder, wenn die Salpetersäure nur kurze Zeit auf das Metall eingewirkt hat; desgleichen wenn man die Auflösung der Modifikation A in Ätzlauge durch eine Säure neutralisirt. Sie kann auch in Krystallen erscheinen, die bei dem Übergang in die Modifikation A ohne Zerfallen schön orangegelb gefärbt werden. Die B tellurige Säure ist auf einem Filter zu sammeln, mit eiskaltem Wasser auszuwaschen und an der Luft (jedoch nicht über 12° R.) zu trocknen. Sie entwickelt sogleich einen scharf metallischen Geschmack, röthet Lakmus augenblicklich, ist in Wasser ziemlich leicht, eben so leicht in den Säuren und in den ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich und hat eine große Neigung in die Modifikation A überzugehen. Sobald nemlich die Temperatur derselben auf + 18 erhöht wird, fällt sie zu Körnern zusammen; versucht man ihre Lösung in der Wärme abzudunsten, so trübt sich die Flüssigkeit von der neugebildeten, viel schwerlöslichern Modifikation A und verliert die Eigenschaft das Lakmuspapier zu röthen. — Die tellurige Säure sublimirt in der Hitze nur wenig; vor dem Löthrohr auf der Kohle wird sie leicht und rasch zu Metall reduzirt und verflüchtigt. Von Borax und von Phosphorsalz wird sie auf Platin zu einem farblosen Glase aufgelöst, welches auf Kohle von reduzirtem Metall grau erscheint. Die tellurige Säure gibt eigene Salze (tellurigsaure Salze), von denen die mit Alkalien dargestellten in Wasser löslich, die mit den alkalischen Erden höchst schwerlöslich sind, die mit den eigentlichen Erden und Metalloxyden sind unlöslich. Mit den Alkalien und alkalischen Erden gibt die tellurige Säure Salze in drei Sättigungsgraden: neutrale, zweifach- und vierfach-tellurigsaure Salze. Die neutralen, aus 1 At. Basis und 1 At. Säure, erhält man

am besten durch Zusammenschmelzen abgewogener Quantitäten Säure und des kohlensauren Alkalis. Im Glühen wird die Kohlensäure ausgetrieben, das Salz schmilzt und schießt gewöhnlich beim Erstarren in sehr regelmäßigen Krystallen an. Die geschmolzene Quadritellurite bilden alle ein durchsichtiges Glas. Die tellurigsauren Salze sind übrigens farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, sie schmecken schwach metallisch und werden auf Kohle unter schwacher Detonation zu Tellurmetallen reduzirt, wobei eine grüne Flamme entsteht. Starke Salzsäure löst sie mit gelber Farbe auf. — Aus der Auflösung der tellurigsauren Alkalien in Wasser fällt Zink das Tellur im metallischen Zustande. Die tellurige Säure gibt mit den Säuren Salze, die als Telluroxydsalze anzusehen sind. Die Affinität des Telluroxyds zu den Säuren ist gering. Die mit den Mineralsäuren werden von Wasser zersetzt, welches basische Salze abscheidet. Mit Oxalsäure, Weinsteinsäure und Zitronensäure bildet sie krystallisirende Salze, welche beim Wiederauflösen nicht zersetzt werden. Mit zweifachweinsteinsaurem Kali (Weinstein) bildet sie ein zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknendes, in kochendem Wasser wieder lösliches Salz, welches von kaltem Wasser unter Abscheidung von telluriger Säure zersetzt wird. Die Auflösung des Telluroxyds in den Säuren wird durch Alkalien weiß, als Telluralkali gefällt, das im Übermaß des Fällungsmittels auflöslich ist. Schwefelwasserstoff präcipitirt sie schwarzbraun und Galläpfeltinktur bräunlichgelb.

Die Tellursäure hat gleich der tellurigen Säure 2 isomerische Modifikationen, die ebenfalls durch Wassergehalt verschieden sind, aber auch verschiedengeartete (isomerische) Salze geben. Die A Modifikation ist in Wasser unlöslich; die B Modifikation darin löslich. Erstere wird durch Erhitzung aus B erhalten. Die Tellursäure bildet sich auf nassem Wege durch Königswasser höchst unvollkommen, entsteht dagegen auf trocknem Wege durch Behandlung telluriger Säure mit Salpeter, und kann am besten aus dem tellursauren Baryt durch Digestion mit einem Viertel seines Gewichts Vitriolöl, das zuvor mit Wasser verdünnt worden ist, als flüssige Säure erhalten werden. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten die B Säure in farblosen, plattgedrückten, sechsseitigen Prismen mit ganz stumpfer vierseitiger Zuspitzung aus. Sie besitzt einen nicht sauren, sondern metallischen, dem Silbersalpeter ähnlichen Geschmack, röthet das Lakmus nur schwach und enthält in diesem Zustande 23,5 PC. Wasser, welche sie nicht bei + 80° R verliert. Über diese Temperatur hinaus, jedoch noch weit unterhalb der Glühhitze, verliert sie 15,6 PC. oder 2 Drittel ihres Wassergehalts, ohne daß deßhalb die Krystalle zerfallen. Jetzt löst sie sich so träge in Wasser, daß es scheint, sie sey unlöslich, allein bei langer Einwirkung des Wassers so wie beim Kochen löst sie sich allmählig. Das letzte Drittel des Wassers erfordert zu seiner Austreibung eine noch höhere Temperatur und es bleibt dann die A Säure als ein dunkelgelbes, in allen Flüssigkeiten unlösliches Pulver zurück. Erhitzt man die Säure noch höher, so zersetzt sie sich, gibt Sauerstoffgas aus und hinterläßt tellurige Säure als

schneeweißes Pulver. — Die tellursauren Salze, welche die B Tellursäure bildet, haben dieselben Sättigungsgrade wie die tellurigsauren. Sie schmecken metallisch, das Kalisalz scharf kaustisch; die alkalischen sind allein im Wasser auflöslich; die andern lösen sich in Salzsäure auf, ohne sich gelb zu färben, noch beim Verdünnen dieser Auflösung mit Wasser einen Niederschlag zu bilden, beim Erwärmen hingegen entwickeln sie Chlor und gehen in tellurigsaure über. Beim gelinden Erhitzen gehen die B tellursauren Salze in A tellursaure Salze über und nehmen eine gelbe Farbe an; bei stärkerer Erhitzung verlieren sie Sauerstoff und werden zu tellurigsauren; sie sind in Wasser unlöslich. — Die Tellursäure wird aus ihrer Auflösung nur bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Schwefeltellur verwandelt. Sie gibt mit Bleioxydsalzen einen Niederschlag und nach Sättigung mit Ammoniak auch mit Barytsalzen. Der Tellursäure fehlt gänzlich die Eigenschaft, sich mit andern Säuren in der Art, wie z. B. die Molybdänsäure, Wolframsäure, zu verbinden. Sie besteht aus 1 At. Tellur und 3 At. Sauerstoff. — Mit dem Wasserstoff bildet unter allen Metallen das Tellur allein eine gasförmige Säure, welche durch Einwirkung der Salzsäure oder der verdünnten Schwefelsäure auf Tellurkalium, Tellurzinn oder Tellurzink dargestellt wird. Dieses Gas ist ungefärbt, besitzt einen dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch, einen hepatischen Geschmack, röthet feuchtes Lakmus, verbrennt angezündet, in Berührung mit der Luft, mit bläulicher Flamme zu Wasser und telluriger Säure, bildet mit Wasser, von welchem es verschluckt wird, die wässerige Hydrotellursäure, welche durch atmosphärische Luft in Wasser und metallisches Tellur zersetzt wird und verhält sich zu den Metallsalzen wie das Schwefelwasserstoff, indem es in den Auflösungen derselben Niederschläge von Tellurmetallen hervorbringt.

Das Tellur hat dieselbe Eigenschaft, wie Selen und Schwefel, sich mit den Salzbildern (Chlor, Brom, Jod, Fluor ꝛc.) nach solchen Verhältnissen zu verbinden, daß es fast aussieht, als wäre es nicht den Gesetzen der bestimmten Proportionen unterworfen. Das Tellur kann sich im Schmelzen nach allen Verhältnissen mit Salzbildern verbinden und ist das Metall in größerem Überschuß vorhanden, so behält es sein gewöhnliches Aussehen, seinen Metallglanz, seinen krystallinischen Bruch ꝛc. Es kann dann eine Zeit lang in vollem Glühen erhalten werden, ohne den damit verbundenen Salzbilder zu verlieren, und die einzige Art, wodurch sich dieser verräth, ist, daß es feuchtes Lakmuspapier entweder sogleich oder doch nach einiger Zeit röthet. Das Tellur kann sogar mit Haloidsalzen zusammengeschmolzen werden; so gibt es z. B. mit Chlorsilber einen zähen, harten, silberweißen Regulus, der im Bruch krystallinisch ist. Diese Eigenschaften zeigen, wie Berzelius sagt, hinreichend, daß es nur die Ähnlichkeit im Aussehen ist, wodurch das Tellur mit den andern eigentlich so genannten Metallen Ähnlichkeit hat. — Tellurchlorid entsteht, wenn über gepulvertes Tellur so lange Chlorgas geleitet wird, bis die anfangs gebildete schwarze und undurchsichtige Flüssigkeit gelb und durchsichtig erscheint. Auf nassem Wege bildet es sich, wenn

tellurige Säure in Salzsäure aufgelöst wird. Diese Verbindung ist ein farbloser, krystallinischer Körper, der leicht schmilzt, dabei gelb und bei höherer Temperatur dunkelroth wird, in's Sieden geräth und destillirbar ist. Zu Wasser verhält es sich ganz wie das Antimonchlorid, gibt aber mit Wasser keine krystallisirte Verbindung, sondern zerfließt zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die zuletzt so viel Wasser aufnimmt, daß sie unklar erscheint und sich in ein basisches Salz verwandelt. Es bestehl aus 1 At. Tellur und 2 At. Chlor. — Das Tellurchlorür, welches Rose entdeckt hat, entsteht aus dem Chlorid, wenn dieses mit gleichem Gewicht gepulverten Metall vermischt und zusammengeschmolzen wird. Es ist kaum krystallinisch, von schwarzer, gepulvert gelbgrüner Farbe, leicht schmelzbar und sublimirbar, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt. Bei der Zersetzung, die es durch Wasser erleidet, bildet sich neben der Salzsäure aus der Hälfte des Metallgehalts tellurige Säure, und die andere Hälfte wird reduzirt, daher wird das durch Wasser milchweiß gewordene Chlorür beim Zusatz von Salzsäure metallisch, indem diese Säure die ausgeschiedene tellurige auflöst. Beide Chlorverbindungen können mit andern Chlorüren zu Doppelsalzen verbunden werden. Die des Chlorids sind gelb, die des Chlorürs schwarz und geben ein grünes Pulver. — Bromtellur (Tellurbromid) entsteht am leichtesten, wenn in eine in eiskaltem Wasser stehende Röhre Brom gegossen und dazu gepulvertes Tellur gesetzt und umgerührt wird, der Überschuß von Brom kann im Wasserbade abdestillirt werden. Das zurückbleibende Tellurbromid ist dunkelgelb, schmelzbar, nach dem Erstarren krystallinisch. Es sublimirt theils zu einem gelben Mehl, theils zu krystallinischen Nadeln, wird an der Luft langsam feucht, ist ohne Zersetzung in einer geringen Menge Wasser zu einer dunkelgelben Flüssigkeit löslich, die beim Verdunsten über Vitriolöl rothgelbe Krystalle von wasserhaltigem Tellurbromid gibt, welche zuletzt zu einem gelben Pulver verwittern. An der Luft zerfließen sie sehr rasch. Von mehr Wasser werden sie zersetzt und geben, je nach dem Grade der Verdünnung, krystallinisches und gelbliches basisches Salz oder tellurige Säure. Es läßt sich in allen Verhältnissen mit dem Tellur zusammenschmelzen. Wie das Chlorid und Jodid bildet es ebenfalls Doppelsalze. — Das Tellurbromür läßt sich aus dem Bromid, wie das Chlorür aus dem Chlorid darstellen, wenn das Bromid mit Tellurmetall zusammengeschmolzen und destillirt wird. Es ist schwarz, krystallinische Nadeln bildend; verhält sich übrigens in der Wärme gegen Wasser und zur Luft wie das Tellurchlorür. — Mit Jod geht das Tellur ebenfalls 2 Verbindungen ein. Das Jodid entsteht, wenn fein gepulverte tellurige Säure in einer bedeckten Flasche mit Jodwasserstoffsäure digerirt wird. Es ist ein schwarzes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches bei der Destillation zersetzt wird. Von kochendem Wasser erleidet es eine Zersetzung und löst sich dann in der gebildeten Jodwasserstoffsäure auf. Beim Verdunsten in der Wärme verflüchtigt sich allmählig Jod, und zuletzt bleibt das Jodid als schwarzes Pulver zurück. Das Jodid gibt stahlgraue, metallglänzende Doppelsalze. — Durch Erhitzen von Tellur

mit überschüssigem Jod erhält man das Tellurjodür. Zuerst geht Jod weg, welches wenig Tellur enthält, dann setzt sich das schwarze metallglänzende Jodür an. Es ist in Wasser unlöslich, von Ammoniak und Salzsäure aber wird es unter Abscheidung von Tellur zersetzt. Fluortellur ist farblos und äußerst zerfließlich. Mit Wasser gibt es eine basische krystallinische Verbindung. — Mit dem Schwefel läßt sich das Tellur verbinden; es fällt Tellursulfid zu Boden, wenn Schwefelwasserstoff längere Zeit auf eine verdünnte Auflösung der Tellursäure einwirkt. Eine andere Schweflungsstufe des Tellurs entsteht durch Zersetzung von telluriger Säure mit Schwefelwasserstoff. Beide Verbindungen besitzen eine schwarze Farbe und finden sich so wie Selentellur schon gebildet in der Natur vor. Das Tellur verhält sich gegen die übrigen Stoffe analog den entsprechenden Schwefel- und Selen-Verbindungen, so daß das Tellur eigentlich diesen Stoffen angereiht werden müßte, von welchen es sich aber dadurch unterscheidet, daß es die Elektrizität leitet. Einige Tellurpräparate wurden bereits als den entsprechenden Antimonpräparaten ähnliche Körper zum Arzneigebrauch vorgeschlagen.

8) Vanadium, Vanadin. Dieses Metall, welches von Sefström in einer Eisensorte, die sich durch außerordentliche Weichheit auszeichnete, entdeckt wurde, hat von Berzelius nach der skandinavischen Gottheit Vanadios seinen Namen erhalten. Es ist seitdem von Wöhler in einem Mineral von Zimapan in Mexiko und von Johnston zu Wanlockhead in Schottland als vanadinsaures Bleioxyd von dreierlei Art auf Gallmei gefunden worden. Sefström stellte es aus der Frischschlacke dar, welche beim Frischen des vanadinhaltigen Roheisens erhalten wird; es kann aber am leichtesten durch Reduktion aus der Vanadinsäure mittelst Wasserstoffgas bei heller Rothglühhitze dargestellt werden, oder wenn man Vanadinchlorid mit trocknem Ammoniakgas sättigt und erhitzt, besonders wenn man dabei Ammoniakgas über das Salz leitet. Das Vanadin hat eine fast silberweiße Farbe, ist metallglänzend, spröde, so daß es zu Pulver gerieben wird, wenn man es poliren will. Es ist luftbeständig und bekommt nur nach einiger Zeit einen Stich in's Röthliche und mattern Glanz. Von kochender Vitriolsäure, Salzsäure und Flußsäure wird es nicht aufgelöst, wohl aber von Salpetersäure und Königswasser; die Auflösung ist schön dunkelblau. Von Ätzlauge wird es selbst bei der Siedhitze nicht aufgelöst; es zersetzt auch das kohlensaure Kali in der Glühhitze nicht. Von Zink wird das Vanadin nicht reduzirt, weder aus alkalischen noch sauren Auflösungsmitteln. In seinen Verbindungen hat es die meiste Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Molybdäns und Chroms.

Das Vanadin hat 3 Oxyde; das erste ist ein Suboxyd, und wird erhalten, wenn man eines der höhern Oxyde in Wasserstoffgas glüht, oder wenn man bei Glühhitze die Vanadinsäure auf Kohle schmilzt. Es besteht aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff. Es ist dunkelgrau metallglänzend, unschmelzbar an der Luft; durch Erhitzen entzündlich, verbrennt es wie Zunder

zu schwarzem Oxyde; der Luft ohne Erhitzung ausgesetzt, oxydirt es sich ebenfalls und färbt alsdann das Wasser grün (vanadinsaures Vanadinoxyd). Es ist als zusammenhängende Masse ein guter Leiter der Elektrizität und gegen Zink ist es weit elektronegativer als Kupfer oder Platin. Es ist nur in Salpetersäure mit blauer Farbe unter Salpetergasentwicklung auflöslich. Als Suboxyd kann es weder mit Säuren noch mit Basen verbunden werden.

Das zweite Oxyd (Vanadinoxyd) läßt sich aus dem vanadinsauren Ammoniak durch Erhitzung in einer Retorte, bis kein Ammoniak mehr entweicht, darstellen. Auf nassem Wege wird es durch Fällung eines Vanadinsalzes mit kohlensauren Alkalien als Hydrat erhalten. Das Oxyd ist in reinem Zustande schwarz, erdig, geschmacklos, beim Schmelzpunkt des Glases noch unschmelzbar und in der Luft leicht oxydirbar, sowohl wenn man es glüht, als auch wenn man es feucht darin liegen läßt. Das Hydrat ist eine grauweiße, leichte, sich schwer in Wasser absetzende Masse, die sich äusserst schnell an der Luft oxydirt, beim Trocknen ein bläuliches, in Säuren leicht lösliches Pulver liefert, das man auch beim Aufbewahren des trocknen Oxyds in lufthaltigen Gefäßen erhält. In Wasser ist es unauflöslich; nach langer Zeit färbt sich das Wasser grün, was von der höhern Oxydation durch die Luft herrührt. Es vereinigt sich sowohl mit Säuren als mit Basen. Seine Salze mit den Säuren sind im wasserfreien Zustande mehrentheils dunkelbraun oder grün, und im wasserhaltigen eben so schön und rein blau, wie Kupfervitriol, bekommen aber durch höhere Oxydation einen Stich ins Grüne oder Grüngelbe. Sie haben einen den Eisenoxydsalzen ähnlichen Geschmack. Im Allgemeinen sind sie schwierig krystallisirt zu erhalten. Alkalien, reine wie kohlensaure, fällen grauweißes Oxydhydrat, welches im Überschuß mit brauner Farbe aufgelöst wird, ein noch größerer Überschuß des Alkali bewirkt einen braunen in alkalischem Wasser unauflöslichen Niederschlag (Vanadinoxyd-Alkali). Kaliumeisencyanür schlägt die Venadinoxydsalze gelb nieder, der Niederschlag wird an der Luft grün. Schwefelwasserstoffgas wirkt nicht darauf ein, aber Schwefelammonium fällt braunes Schwefelmetall, welches im Überschuß des Fällungsmittels mit Purpurfarbe auflöslich ist. Gallustinktur färbt die Auflösung dunkelblau, wie Tinte. Vor dem Löthrohr färben sie Borax und Phosphorsalz in der äußern Flamme gelb, in der innern grün. — Die Verbindungen des Oxyds mit Salzbasen sind auch im wasserhaltigen Zustande braun; die mit den Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber wie manche schwächere metallsaure Salze von überschüßig zugesetztem Alkali gefällt. Das Vanadinoxyd ist aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

Die dritte Oxydationsstufe ist die Vanadinsäure, die aus dem vanadinsauren Ammoniak durch Glühen an der Luft dargestellt wird. Sie erscheint als ein ziegelrothes oder rostgelbes Pulver, gerade wie Eisenocker, welcher durch Rosten von Eisen unter Wasser entsteht. Bei anfangender Rothglühhitze kommt die Säure in Fluß und krystallisirt beim Erkalten, so

daß die langsam erstarrte Masse, die bei dieser Krystallisation so viel Wärme frei werden läßt, daß sie dabei von neuem wieder aufglüht, eigentlich nur aus einer Zusammenfügung von großen durcheinander verwebt liegenden Krystallen besteht. Sie ist stark glänzend, nicht flüchtig, röthet feuchtes Lakmuspapier, bleibt an der Luft unverändert, ist in Wasser sehr schwer auflöslich, daher geschmacklos, in Alkohol ganz unlöslich und wird sehr leicht zu Oxyd reduzirt. Auf der Kohle geglüht gibt sie eine graphitartige Masse (Suboxyd), mit Phosphorsalz und Borax wie die Chromsäure ein grünes Glas. In der Oxydationsflamme wird diese grüne Farbe gelb. Salzsäure löst sie mit Orange-Farbe auf, entwickelt nach und nach Chlor und diese Auflösung löst Gold und Platin auf. — Mit den Basen bildet die Vanadinsäure eigenthümliche Salze in mehreren Sättigungsgraden. Die neutralen Salze mit Alkali oder alkalischer Erde zur Basis sind farblos, die der schwachen Basen gelb. Sie sind meistens in Wasser auflöslich; in Salpetersäure sind sie sämmtlich leicht auflöslich. Durch Schwefelwasserstoff werden sie graubraun, durch Gerbstoff schön schwarzblau gefällt. Mehrere Basen geben Neutralsalze, die isomerische Modifikationen zu seyn scheinen, denn sie sind weiß oder gelb. Die sauren Salze sind alle nach dem Verhältniß der Säure rothgelb oder rothbraun. Das vanadinsaure Vanadinoxyd ist bald purpurfarben, bald grün, bald oraniengelb (nach dem verschiedenen quantitativen Verhältniß der Säure zum Oxyd, und umgekehrt), und wird theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Verbindung von Säure und Oxyd auf trocknem und nassem Wege gebildet. — Mit den Säuren gibt die Vanadinsäure gleich der Molybdänsäure salzartige Verbindungen; sie sind besonders charakteristisch als Doppelsalze mit stärkern Basen. Mit der Kieselerde verbindet sie sich vorzüglich begierig. Eine Verbindung, die aus phosphorsaurer Vanadinsäure und phosphorsaurer Kieselerde mit Krystallwasser besteht, wird unter den Arbeiten zur Reinigung der Vanadinsäure in zitronengelben stark glänzenden Krystallschuppen erhalten. Die Vanadinsäure besteht aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff.

Mit den Salzbildern bildet das Vanadin flüssige, der Säure entsprechende, flüchtige, schwach gelbliche Verbindungen. Die dem Oxyd entsprechenden Verbindungen der Art sind bis jetzt nur auf nassem Wege zu erhalten; sie werden wie die Oxydsalze mit Wasser blau und nach dem Eintrocknen braun. Das Chlorvanadin gibt mit Ammoniak eine weiße Salzmasse, die in der Hitze durch Ammoniak zersetzt wird. — Schwefelvanadin (aus 1 At. Metall und 2 At. Schwefel bestehend) bildet sich, wenn man Vanadinoxyd in Schwefelwasserstoffgas erhitzt oder ein Vanadinoxydsalz mit überschüssigem wasserstoffschwefligen Schwefelkalium vermischt und durch Säuren präcipitirt, wo Schwefelvanadin zu Boden fällt. Es hat eine schwarzbraune Farbe und löst sich in Alkalien und Schwefelalkalien mit Purpurfarbe auf. — Fällt man eine Auflösung von Vanadinsäure in Wasser durch Schwefelwasserstoff, so besteht der Niederschlag aus einem Gemenge

von Vanadinoxyd mit Schwefel. Löst man dagegen die Säure in wasserstoffschwefligem Alkali auf und zersetzt sie nun durch Säuren, so fällt ein der Vanadinsäure proportionales Schwefelvanadin mit brauner Farbe nieder. Dasselbe verbindet sich mit Schwefelalkalien zu eigenen Schwefelsalzen, deren Auflösung in Wasser eine schön bierrothe Farbe hat.

9) Selenium, Selen. Das Selen, von Berzelius im Jahr 1817 entdeckt, reiht sich seinem Verhalten nach dem Schwefel, Bor ꝛc. an und wird zu den Metalloiden gezählt. Es findet sich nur selten und sparsam in der Natur z. B. im Selenkupfer, Eucairit, den Tellurerzen und einigen Schwefelkiesen Schwedens und sondert sich beim Verbrennen des daraus gewonnenen Schwefels mit Salpeter in den Bleikammern (bei der Schwefelsäurebereitung) als ein röthlicher Niederschlag in Verbindung mit Schwefel und mehreren Metallen ab. Einige deutsche und ungarische Schwefelkiese sind auch selenhaltig und vor Kurzem wurden mehrere Mineralien für Selenerze oder Selenschwefelerze erkannt. Wenn daher selenhaltiger Schwefel zur Bereitung der Schwefelsäure angewendet wird, so kann eine solche Säure einen Selengehalt zeigen, wie dieß schon öfters bemerkt worden ist. Landerer (B. Rep. XXXIX. S. 468) beobachtete in der Wölbung einer Retorte, aus der man während 3 Wochen Liquor anod. m. Hoffm. destillirte, nach dem zufälligen Zerspringen der Retorte einen Überzug aus metallischglänzenden röthlichgelben, spröden, leicht wegzublasenden Blättchen, die sich wie Selen verhielten. — Um Selen darzustellen, wird der rothe Niederschlag in den Bleikammern bis zur gänzlichen Entfärbung in Königswasser gekocht, aus der Auflösung die überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt, der Rückstand filtrirt, mit schweflegsaurem Ammoniak präcipitirt, der erhaltene rothe Niederschlag mit kaltem, später mit heißem Wasser gut ausgesüßt und nach dem Trocknen aus einer kleinen Retorte destillirt, wo sich das reine Selen im Hals der Retorte oder in der Vorlage ansammelt. Man kann auch den selenhaltigen Schlamm mit Chlor und schwefligsaurem Kali behandeln und den erhaltenen Präcipitat sublimiren. Um das Selen aus Selenschwefel darzustellen, löst man, nach Berzelius, denselben in der nöthigen Menge Ätzlauge auf, wo sich das Selen absondert, oder man befolgt bei der Ausscheidung des Selens aus einem wenig selenhaltigen Schwefel folgendes Verfahren: Man mengt, nach Magnus, sehr genau 1 Th. davon mit 8 Th. fein geriebenem Braunstein und erhitzt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Man erhält schweflige Säure, Schwefelmangan und ein Sublimat von Selen. Der dem Selen gewöhnlich noch beigemengte kleine Antheil Schwefel läßt sich leicht durch etwas Kalilauge entfernen. Aus dem selenhaltigen Eisenkies oder Bleiglanz stellt Wehrie (Baumg. Zeitschr. III. S. 317) das Selen auf die Weise dar, daß er diese Erze mit Pottasche schmilzt, die geschmolzene Masse in Wasser auflöst und die Auflösung der Luft aussetzt. Nach einigen Tagen scheidet sich ein mit Schwefelblättchen gemengtes rothes Pulver ab, welches Selen ist und von welchem der noch dabei befindliche wenige Schwefel auf die gewöhnliche Weise

getrennt werden kann. — Das Selen ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, spröde, dunkelbleigrau, metallglänzend, an den Kanten blutroth durchscheinend; nach Pleischl krystallisirt es durch Sublimation in den Schwefelkrystallen ähnlichen Gestalten; fein zertheilt erscheint es als scharlachrothes Pulver; aus einer Auflösung gefällt, zeigt es bei durchscheinendem Licht eine blaue Farbe. Sein spec. Gew. ist 4,3, es ist geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar, wird aber, ehe es noch schmilzt, weich und läßt sich in dünne Fäden ziehen. Unter der Glühhitze kommt es ins Sieden, verflüchtigt sich in Gestalt licht orangegelber, geruchloser Dämpfe, welche beim Erkalten oder durch Druck nach Verschiedenheit der Umstände zu rothen Nadeln oder scharlachrothen Blumen oder metallglänzenden Tropfen verdichtet werden. Es ist ein schlechter Wärmeleiter, isolirt die Elektrizität, wird aber, auffallend genug, durch Reiben nicht elektrisch. Das Selen, welches sich in 3 Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbindet, zeigt geringere Affinität gegen den Sauerstoff, als der Schwefel; beim gelinden Erhitzen an der Luft verdampft es unverändert und nur durch Berührung mit einer Flamme verbrennt es an der Luft mit röthlichblauer Flamme, wobei es einen durchdringenden, rettigartigen Geruch verbreitet, welcher einem farblosen, unsichtbaren Gas eigenthümlich ist, welches Selenoxyd ist und aus gleichen At. Selen und Sauerstoff besteht. Nebst diesem Oxyd bildet sich beim Verbrennen des Selens in Sauerstoffgas und bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure oder Königswasser die selenige Säure, welche aus 1 At. Selen und 2 At. Sauerstoff besteht. Diese Säure bildet eine dichte Masse oder krystallisirt in langen 4seitigen Nadeln, verflüchtigt sich in der Hitze, einen grünlichgelben dem Chlor ähnlichen, stechend sauren Dampf bildend, der sich in verschlossenen Gefäßen zu Nadeln verdichtet. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, ohne zu zerfließen, ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich und wird sehr leicht reduzirt, besonders durch Zink, Eisen, durch schweflige Säure, am besten durch schwefligsaures Ammoniak, aber nicht durch Salzsäure. Zum Theil erfolgt auch die Ausscheidung des Selens durch Erhitzen mit Alkohol in größerer Menge bei Mitwirkung von Säure. Sie verbindet sich begierig mit Basen zu selenigsauren Salzen, welche in Wasser meistens unlöslich sind. Die alkalischen haben wie die schwefligsauren, phosphorsauren ꝛc. einen alkalischen Geschmack und Reaktion und sind, wie die Säure selbst, sehr leicht zersetzbar. Aus ihren Auflösungen wird durch schweflige Säure und schwefligsaure Salze das Selen, bei gewöhnlicher Temperatur mit rother, beim Kochen mit grauer Farbe geschieden; mit Salzsäure versetzt, bewirkt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, der beim Trocknen roth wird. Sie detoniren auf glühenden Kohlen wie die salpetersauren Salze unter Verbreitung des Selengeruchs; mit Salmiak erhitzt entwickeln sie Selen.

Die Selensäure erzeugt sich beim Zusammenschmelzen von Selen oder einer Verbindung desselben mit Salpeter, wo sich selensaures Kali bildet, aus dessen Auflösung man durch Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd selensaures Blei niederschlägt. Durch Zersetzen des Niederschlags mittelst

Schwefelwasserstoff, Filtriren und vorsichtiges Abdampfen des Filtrats erhält man die Selensäure in reinem, tropfbarflüssigem und wässerigem Zustande. Sie besitzt die Consistenz des Vitriolöls, ist wasserhell und hat ein spec. Gew. von 2,625. So weit conzentrirt läßt sie sich ohne Zersetzung nicht weiter entwässern; wird sie aber über 280° C. erhitzt, so zerfällt sie in Sauerstoffgas und selenige Säure; eben so wirkt Salzsäure, wenn sie damit gekocht wird; es entsteht in diesem Fall Chlor und selenige Säure, welche Mischung gleich dem Königswasser Gold und Platin auflöst. Auch für sich erhitzt löst sie Kupfer, Antimon und andere Metalle auf, wobei sie zum Theil zur selenigen Säure desoxydirt wird. Von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erleidet sie keine Zersetzung. Der Geschmack der Selensäure ist sauer und ätzend wie der der Schwefelsäure. Aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, erhitzt sich bedeutend stark beim Vermischen mit Wasser und wirkt auf blaue Pflanzenfarbe wie die Schwefelsäure. Zu den Basen ist ihre Verwandtschaft sehr stark. Die selensauren Salze sind theils sauer, theils neutral. Die sauren sind größtentheils in Wasser löslich, weniger die neutralen, sie haben überhaupt die größte Ähnlichkeit mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Die selensauren Salze detoniren gleich den selenigsauren auf glühenden Kohlen unter Verbreitung des Selengeruchs; mit Salmiak erhitzt, entwickeln sie ebenfalls wie jene Selen. Mit Salzsäure gekocht, entwickeln sie Chlor, lösen Gold auf und entfärben die Indigauflösung, wobei sie in selenigsaure Salze übergehen. Die Selensäure besteht aus 1 At. Selen und 3 At. Sauerstoff.

Wasserstoff und Selen verbinden sich zu einem gasförmigen Körper, der Selenwasserstoffsäure, welche sich bei Zersetzung eines Selenmetalls durch eine wässerige Säure entbindet. Das Selenwasserstoffsäuregas ist farblos, durchsichtig, anfangs nach faulen Eiern riechend, dann aber eine stechend zusammenziehend schmerzhafte Empfindung in den damit in Berührung gekommenen Theilen erregend; es hebt auch den Geruch für mehrere Stunden ganz auf, verursacht einen anhaltenden Schnupfen, Entzündung der Augen, Husten u. s. w. ist daher sehr giftig und scheint die Schädlichkeit des Schwefelwasserstoffs noch zu erhöhen, wenn es demselben in geringer Menge beigemengt ist. Das Wasser absorbirt das Selenwasserstoffgas reichlicher als das Schwefelwasserstoffgas, damit die wässerige Selenwasserstoffsäure darstellend, welche Lakmus röthet, die Haut dauerhaft braun färbt und das Gas in der Wärme nicht so leicht fahren läßt, wie die wässerige Schwefelwasserstoffsäure. Der Luft ausgesetzt, trübt und röthet sie sich von oben nach unten und läßt unter gänzlicher Zersetzung das Selen als ein rothes Pulver fallen. Zu den Metalloxyden verhält sich das selenwasserstoffsaure Gas wie Schwefelwasserstoffgas und bildet mit den Metallsalzen Niederschläge von Selenmetallen, welche im allgemeinen schwarz und braun sind. — Mit dem Kalium verbindet sich das Selen wie mit dem Schwefel. Die Verbindung erfolgt, wenn man Selen mit Kalihydrat zusammenschmilzt, wo sich ein Gemisch aus 2 At. Selenkalium und 1 At.

selensaurem Kali erzeugt. Man kann auch Selen mit kohlensaurem Kali erhitzen, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird und Selenkalium entsteht. Schwefel und Selen lassen sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen, eben so gehen Phosphor und Selen Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen ein. — Mit Metallen kann das Selen unmittelbar zusammengeschmolzen werden, wobei oft eine Feuerentwicklung erfolgt, die jedoch nicht so lebhaft ist, wie bei der Verbindung des Schwefels mit denselben Metallen. Die Selenmetalle werden ferner aus den Auflösungen der Metalle in Säuren, wie schon oben angeführt wurde, durch Fällen mit Selenwasserstoffgas erhalten. Beim Glühen der Selenmetalle an der Luft verbrennt ihr Selen mit röthlichblauer Flamme und Rettiggeruch. In Salpetersäure lösen sie sich schwieriger als die reinen Metalle. Chlor zersetzt sie in der Hitze in Chlorselen und in Chlormetall. — Mit den fetten Ölen und mit Wachs ist das Selen ebenfalls verbindbar.