Das dritte Mal wurden genommen 2,638 Grm. $\text{AgCl} + \text{AgJ}$.
Nach der Zersetzung mit Chlor

blieben 2,022 Grm. AgCl .

Unterschied 0,616

Aus diesen Unterschieden ergibt sich aber das Verhältniss der Aequivalente des Jods und Chlors eben so wie bei der vorhergehenden Verbindung wie 1 zu 1. Das krystallisirte rothbraune Chlorjod ist also nach der Formel JCl zusammengesetzt und mit dem flüssigen Chlorjod isomer.

Da der Unterschied bei der Bereitung des krystallisirten und des flüssigen Einfach-Chlorjods einzig und allein darin besteht, dass ersteres bei heftiger Erwärmung des Jods (und schneller Einwirkung von Chlorgas) gebildet wird, so wollte ich versuchen, ob nicht vielleicht die flüssige Verbindung durch den Einfluss der Wärme in die feste übergehe. Das flüssige Einfach-Chlorjod wurde daher in einer starken zugeschmolzenen Röhre im Oelbade bis 120° und sogar bis 180° C. erhitzt, blieb aber nach dem Erkalten flüssig und war *nicht* in das krystallisirte übergegangen.

XXII.

Ueber zwei Darstellungsmethoden des Aluminium und über eine neue Form des Silicium.

Von

Henri Sainte - Claire Deville.

(*Compt. rend. XXXIX, p. 321.*)

Das Aluminium, welches ungefähr zu 25 p. C. in den gewöhnlichsten Thonarten enthalten ist, ist ein zur Anwendung ganz vorzüglich geeignetes Metall. Alles was ich früher in Folge meiner ersten Untersuchungen veröffentlicht habe, ist durch meine neuen Versuche, die ich

mit beträchtlicheren Mengen anstellen konnte, bestätigt worden. Grosse Medaillen, die ich habe schlagen lassen, und Platten, die ich fertigen liess, haben an der Luft keine Veränderung erlitten, und kleine Barren sind seit mehreren Monaten täglich angefasst worden, ohne ihren Glanz zu verlieren. Das Metall ist so wenig oxydirbar, dass es der Einwirkung der Luft in einer bis zur Temperatur der Goldprobe erhitzten Muffel widersteht. Beim Coupeliren brennt das Blei und schmilzt die Bleiglätte neben dem Aluminium, dessen Eigenschaften unverändert bleiben. Wenn es sich mit Blei legirte, so würde man letzteres unbedingt abtreiben können.

Das Aluminium leitet die Elektrizität acht Mal besser als Eisen und folglich eben so gut oder besser noch als Silber.

Sollen, indem man dem Aluminium seine Stelle unter den Metallen anweist, die Principien der Classification Thénard's beibehalten werden, so ist dies Metall nicht, wie bisher neben dem Magnesium, Zink*) und Mangan anzuführen, sondern es ist mit dem Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt zusammenzustellen. Letztere werden sämmtlich von schwacher oder concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, mit welchen sie *passiv* werden. Diese Passivität tritt bei dem Aluminium und Chrom sehr entschieden hervor, deren Protoxyde (wenn das Aluminium ein solches hat) sehr unbeständig sind, bei dem Eisen offenbart sie sich nur in dem Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure, indem dies mit letzterer kein Protoxyd bilden kann;

*) Man wird mir gestatten, das Zink neben das Magnesium zu stellen, denn Zink zersetzt bei 100° merklich Wasser, und ausserdem ist das reine Zinkoxyd, der gewöhnlichen Annahme entgegen, durch Wasserstoff nicht reducirbar, in welchem es sich unter Bildung von künstlichem Galmei verflüchtigt; letzterer bildet Krystalle, an welchen man die rhomboëdrische Zuspitzung des Zinkoxyds erkennt. Vor zwei Jahren habe ich eine analytische Methode veröffentlicht, welche auf dieser Eigenschaft des Zinks beruht. Debray hat dieselbe durch zahlreiche Versuche geprüft und ausserdem gefunden, dass das Zinkoxyd der reducirenden Wirkung des Sumpfgases widersteht, in welchem es sich vollständig verflüchtigt.

bei Kobalt und Nickel zeigt sie sich nur in geringem Grade, insofern die Sesquioxide derselben unbeständig sind und nur schwer Verbindungen eingehen. Diese beiden Metalle bilden den Uebergang zum Mangan. Ich werde später auf diese Analogien zurückkommen, welche eine neue Idee über die Passivität geben.

Das Aluminium amalgamirt sich eben so wenig wie das Eisen mit dem Quecksilber, und nimmt kaum Spuren von Blei auf. Mit Kupfer giebt es leichte, sehr harte und sehr weisse Legirungen, selbst wenn das Kupfer 25 p. C. vom Gemisch beträgt. Ganz besonders ist es durch die Fähigkeit charakterisirt, mit Kohle und besonders mit Silicium eine graue, körnige und brüchige Verbindung (Gussaluminium) zu geben, die sehr leicht krystallisirt erhalten wird. Die Spaltungsflächen scheinen sich unter rechten Winkeln zu schneiden.

Wird dieses Gussmetall mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so beweist der unangenehme Geruch des entweichenden Wasserstoffgases die Gegenwart des Kohlenstoffs. Vorzüglich aber enthält es Silicium, welches sich im reinen Zustande abscheidet, wenn man concentrirte, kochende Chlorwasserstoffsäure fortgesetzt einwirken lässt. Es scheint mir unzweifelhaft, dass das Silicium in dem Gussaluminium sich in demselben Zustande findet, als die Kohle in dem grauen Gusseisen, ein Zustand, der zwar noch wenig bekannt ist, über den jedoch meine Untersuchungen über das Aluminium, wie ich hoffe, einigen Aufschluss ertheilen werden.

Dies Silicium bildet glänzende, metallische Platten, die den Platinfeilspähnen sehr ähnlich sind, und in dieser Form unterscheidet es sich wesentlich von dem Silicium, welches Berzelius beschrieben hat. Doch halte ich das Silicium nicht für ein wirkliches Metall, ich glaube vielmehr, dass sich diese neue Form des Siliciums zu dem gewöhnlichen Silicium eben so verhält, wie der Graphit zum Kohlenstoff. Dieser Körper besitzt bei einer grösseren Unveränderlichkeit alle chemischen Eigenschaften, welche Berzelius dem bei der unvollständigen Verbrennung des gewöhnlichen Siliciums bleibenden Rückstande

zuschreibt. Um eine Idee von dieser Indifferenz gegen die Einwirkung der kräftigsten Reagentien zu geben, führe ich an, dass das neue Silicium im Sauerstoffstrome zum Weissglühen erhitzt werden kann, ohne an Gewicht zu verlieren und ohne wie das Kohlenstoffsilicium Kohlensäure zu geben; dass es der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widersteht und sich nur in einer Art Königswasser, die aus Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure besteht, auflöst. Geschmolzenes Kali verwandelt es in Kieselsäure, doch muss die Einwirkung sehr lange fortgesetzt werden, wenn die Umwandlung vollständig sein soll.

Es leitet die Elektrizität wie der Graphit.

Das Gussaluminium, aus welchem ich das Silicium abschied, enthält über 10 p. C. an demselben. Es scheint, dass sich bei Darstellung jenes Gussmetalls das Silicium im *status nascens* befinden muss; denn wird Aluminium in Thontiegeln geschmolzen, so greift es die Wände derselben an*), macht das Silicium frei, verbindet sich aber nicht mit demselben; das Metall hat seine Hämmerbarkeit unverändert behalten und man findet im Tiegel ein chocoladenbraunes Pulver, welches mit dem Silicium von Berzelius fast identisch ist. Ich werde später zeigen, dass dieses Gussmetall das erste Produkt ist, welches sich bei der Wirkung der Säule auf Chloraluminium und Chlorsilicium bildet, welche in den unreinen Stoffen, die man der Zersetzung unterwirft, immer nebeneinander vorkommen.

Ich theile hier nur zwei Darstellungsmethoden mit, die einzigen, die ich genau kenne und oft ausgeführt habe.

I. *Gewinnung mittelst Natrium.* Man bringt in eine dicke Glasröhre von 3 bis 4 Centimeter Durchmesser 200 bis 300 Grm. Aluminiumchlorür, welches man zwischen zwei Asbestpfropfen einschliesst, leitet trocknes reines Wasserstoffgas durch und erhitzt mittelst einiger Kohlen, um die Chlorwasserstoffsäure, das Chlorsilicium und den Chlorschwefel, mit welchen das Chloraluminium immer imprägnirt

*) Ich stelle mir jetzt aus geglähter Thonerde, welche mittelst gelatinöser Thonerde plastisch gemacht ist, Tiegel dar, die unschmelzbar sind und nicht angegriffen werden.

ist, zu vertreiben. Darauf bringt man in die Glasröhre möglichst grosse Schiffchen, deren jedes einige Grammen zwischen Fliesspapier getrocknetes Natrium enthält. Ist die Röhre mit Wasserstoffgas gefüllt, so schmilzt man das Natrium und erhitzt das Chloraluminium, welches destillirt und sich unter Weissglühen, das nach Belieben regulirt werden kann, zersetzt. Die Operation ist beendet, wenn alles Natrium verschwunden ist und das gebildete Chlornatrium genug Chloraluminium absorbiert hat, um mit demselben gesättigt zu sein. Das Aluminium ist dann von einem Doppelsalz von Chlor mit Aluminium und Natrium eingeschlossen, welches sehr leicht schmelzbar und flüchtig ist. Man nimmt die Schiffchen aus der Glasröhre, bringt sie in eine Porzellanröhre, welche mit einem Vorstoss versehen ist, und leitet durch diese einen Strom trocknes und luftfreies Wasserstoffgas. Darauf erhitzt man bis zum Rothglühen, das Chloraluminium-Chlornatrium verflüchtigt sich unverändert und wird in dem Vorstoss aufgefangen; nach der Operation findet man in jedem Schiffchen alles Aluminium zu einer oder höchstens zu zwei dicken Kügelchen zusammengeschmolzen. Man wäscht sie in Wasser, welches noch etwas sauer reagirendes Salz und braunes Silicium wegnimmt. Um sie zu einem einzigen Stück zusammenzuschmelzen, bringt man sie nach dem Reinigen in eine Porzellanschale und fügt etwas von dem bei der vorigen Operation destillirten Chloraluminium - Chlornatrium als Schmelzmittel hinzu. Die Schale wird in einer Muffel wenigstens bis nahe zum Schmelzpunkt des Silbers erhitzt, wobei die Kügelchen zu einem glänzenden Stück zusammenschmelzen, das man erkalten lässt und wäscht. Man muss endlich das Metall in einem bedeckten Porzellantiegel so lange geschmolzen erhalten, bis die Dämpfe jenes Doppelsalzes, mit welchen das Metall immer imprägnirt bleibt, vollkommen verschwunden sind. Das Metallstück ist mit einer schwachen Thonerdeschicht, die sich in Folge theilweiser Zersetzung des Schmelzungsmittels bildet, überzogen.

Man könnte das Natrium durch den Dampf desselben, den man leicht erhält, ersetzen; ich werde aber später auf

eine Modification des eben beschriebenen Apparats zurückkommen, welche eine Anwendung dieser Darstellungs- methode gestattet.

II. *Gewinnung mittelst der Säule.* Es ist mir nicht gelungen, das Aluminium mittelst der Säule aus wässrigen Flüssigkeiten zu erhalten, ich würde dies sogar für unmöglich halten, wenn nicht die glänzenden Versuche von Bunsen über die Darstellung des Baryums meine Ueberzeugung erschütterten.

Die Darstellung des Aluminiums mittels des elektrischen Stroms gelingt jedoch bei Anwendung des schon erwähnten Doppelsalzes: Chloraluminium-Chlornatrium ($\text{Al}_2\text{Cl}_3, \text{NaCl}$)*). Man mischt zu dem Zwecke 2 Gewichtstheile Chloraluminium mit 1 Theil trockenem gepulvertem Chlornatrium in einer ungefähr bis 200° erhitzten Porzellanschale. Bald geht die Verbindung unter Wärmeentwicklung vor sich und man erhält eine bei 200° sehr leichtflüssige Verbindung, die bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist. Man bringt sie in einen glasirten Porzellantiegel, den man mittelst einiger Kohlen nahe bei 200° erhält. Auf einem Platinblech, welches den negativen Pol bildet, schlägt sich ein Gemenge von Aluminium und Kochsalz in Form einer graulichen Kruste nieder. Der positive Pol besteht in einem vollkommen trocknen, porösen Gefässe, welches geschmolzenes Chloraluminium-Chlornatrium enthält, und in welches ein, die Elektrizität zuführender Kohlencylinder**) getaucht ist. An diesen Pol begeben sich das Chlor und ein wenig Chloraluminium, das aus der Zersetzung des Doppelsalzes hervorgeht. Dieses Chlorür würde sich verflüchtigen und verloren gehen, wenn man nicht Kochsalz

*) Diese merkwürdige Verbindung, welche einen Spinell mit Natron als Basis repräsentirt, in der Chlor an die Stelle des Sauerstoffs getreten ist, bildet den Typus einer grossen Anzahl analoger Verbindungen, die ich gegenwärtig untersuche, um sie mit den entsprechenden mineralischen Sauerstoffverbindungen zu vergleichen.

**) Die dichteste Kohle löst sich sehr schnell im Bade auf und setzt sich pulverförmig ab, daher die Nothwendigkeit eines porösen Gefässes.

in das poröse Gefäss brächte. Das nicht flüchtige Doppelsalz wird wieder gebildet und die Dämpfe entweichen. Nur eine geringe Anzahl von Elementen ist zur Zersetzung des Doppelsalzes erforderlich; schon zwei genügen.

Man entfernt das Platinblech, wenn es mit metallhaltigem Niederschlag hinreichend bedeckt ist, lässt es erkalten, zerbricht die Salzmasse schnell und bringt das Blech auf's Neue in den Strom. Die abgeblätterte rohe Masse wird in einem Porzellantiegel, den man in einen Thontiegel stellt, geschmolzen und nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; dadurch wird ein grosser Theil des Kochsalzes gelöst und man erhält ein graues Metallpulver, das man durch mehrmaliges Schmelzen unter Zusatz von dem oft erwähnten Doppelsalz zu einem Metallkönig vereinigt.

Die ersten Portionen des so erhaltenen Metalls sind in der Regel brüchig; sie sind das Gussaluminium, von welchem bereits die Rede gewesen ist. Man kann jedoch durch die Säule ein eben so reines Metall als durch Natrium erhalten, wenn man reines Chloraluminium anwendet. Und in der That entfernt man bei dieser letzten Methode mittelst Wasserstoff das Silicium, den Schwefel und selbst das Eisen, welches in Protochlorür, das bei der in Anwendung kommenden Temperatur nicht flüchtig ist, verwandelt wird, während alle diese Verunreinigungen in der Flüssigkeit, die man durch die Säule zersetzt, zurückbleiben, und mit den ersten Portionen des reducirten Metalls abgeschieden werden.

Nachschrift.

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 18. Septbr. bemerkt H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* XXXIX, pag. 535), dass Bunsen einige Tage vor dem 14. August in Poggendorff's Annalen ein Verfahren zur Darstellung des Aluminiums mittelst der elektrischen Säule angegeben habe, welches mit der obigen von ihm am 14. Aug. bekannt gemachten Methode wesentlich übereinstimmt. Er

weist darauf hin, dass er zu jener Zeit, als er seine Methode veröffentlichte, unmöglich schon in Besitz der Abhandlung von Bunsen sein konnte, erinnert daran, dass er schon im März der Akademie vorläufig angekündigt habe, es sei ihm gelungen, das Aluminium ohne ein alkalisches Reductionsmittel zu isoliren, und beruft sich auf das Zeugniß vieler in der Wissenschaft wohl bekannter Männer, in deren Gegenwart er um dieselbe Zeit seine Versuche ausgeführt habe.

Sein Wunsch, der Akademie zugleich durch ihr Volumen interessante Proben vorlegen zu können, habe die Veröffentlichung seiner Methode verzögert.

XXIII.

Verbesserungen in dem Verfahren, koni- plastische Abdrücke darzustellen.

Von

G. Osann.

(A. d. Verhandlungen d. Würzburger phys.-med. Gesellsch. Bd. V.)

(Vom Verf. mitgetheilt.)

In einer Abhandlung, welche in den Annalen d. Physik und Chemie von Poggendorff, Jahrgang 1841, enthalten ist, habe ich ein Verfahren bekannt gemacht, durch Compression von mit Wasserstoffgas reducirtem Kupfer auf Münzen und ähnliche Gegenstände metallische Abdrücke zu erhalten. Da man auch mit anderen Metallen dergleichen Abdrücke erhalten kann, und diese hierbei in einem äusserst feinen pulverigen Zustande angewendet werden, so habe ich dieser technischen Kunst (von $\kappaονία$ Pulver) den Namen Koniplastik gegeben.

Bei einem Verfahren, welches nicht blos den Zweck hat, einen empirischen Beweis zu liefern, sondern zugleich