

Uran.

Die Pechblende oder das Uranpecherz wurde früher als ein Zinkerz, von Werner als ein Eisenerz, von Anderen als wolframhaltig betrachtet. Klaproth entdeckte darin 1789 ein eigenthümliches Metall, welches er nach dem 1781 von Herschel entdeckten Planeten Uranus nannte. (Leonhardi schlug in seiner Uebersetzung von Macquer's chemischem Wörterbuch (1790) dafür den Namen Klaprothium vor, dem aber keine Aufnahme zu Theil wurde.) Klaproth fand denselben Bestandtheil 1790 in dem Uranglimmer (der bisher Grünglimmer genannt worden war, und als dessen Bestandtheile Bergman Salzsäure, Thonerde und Kupfer angegeben hatte, weshalb ihn Werner als Chalkolith bezeichnete) und 1797 im Uranocher.

Klaproth hielt den Körper, welchen er bei dem Glühen des gelben Urankalkes (Uranorydhydrats) mit reducirenden Substanzen erhielt, für metallisches Uran. Ihm folgten darin Richter (1792), Bucholz (1804), Schönberg, welcher (1813) die Zusammensetzung der Uranoxyde in Berzelius' Laboratorium untersuchte, Arfvedson (1822), Berzelius selbst (1823), und welche Chemiker sonst über das Uran arbeiteten, bis Péligot 1841 nachwies, daß der bisher für Uran gehaltene Körper Uranorydul sei, und das wahre Metall darstellen lehrte.

Mangan.
Braunstein; Be-
nennung desselben.

Die Entdeckung des Mangans leitete sich aus der Untersuchung des Braunsteins ab. Dieses Mineral war bereits den Alten bekannt, wurde aber von ihnen mit dem Magneteisen verwechselt. Nur durch diese Annahme läßt sich wenigstens erklären, wie Plinius, der wiederholt an giebt, daß man vorzüglich farbloses Glas zu machen suche, öfters anmerkt, man wende den Magnet zur Glasbereitung an. Auch seine Ausdrucksweise, der Magnet ziehe aus dem Glas die (verunreinigende) Feuchtigkeit an, deutet darauf hin, daß hier Braunstein gemeint ist. (Mox, ut est astuta et ingeniosa solertia, non fuit contenta nitrum miscuisse; coeptus addi et magnes lapis, quoniam in se liquorem vitri quoque, ut ferrum, trahere creditur, sagt Plinius, nachdem er über die Entdeckung des Glases berichtet hat.) Uebrigens unterscheidet Plinius mehrere Arten des Magnets, und diejenige, von welcher er sagt: magnes qui niger est et feminei sexus, ideoque sine viribus (das Eisen anzuziehen), mag vor

zugswise Braunstein gewesen sein. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit haben einige einen Stein, der bei Plinius *alabandicus* heißt und von welchem dieser sagt: *liquatur igni et funditur ad usum vitri*, gleichfalls für Braunstein erklärt. (In späterer Zeit wird deshalb *alabandicus* manchmal zur Bezeichnung des Braunsteins gebraucht; auch die Bezeichnung *siderites* oder *siderea*, die eigentlich auf den Magnet ging, wird manchmal auf den Braunstein bezogen.)

Braunstein; Be-
kanntwerden u. Be-
nennung desselben.

Ueber den Ursprung des Wortes Magnet ist nichts Sicheres bekannt. Einige der Alten geben an, es komme von *Magnesia*, dem Namen einer Stadt in Lydien; Andere, es komme von *Magnes*, als dem Namen dessen, der zuerst seine Wirkung auf Eisen beachtet habe. Gewiß ist aber, daß die früheren Benennungen für den Braunstein mit denen für den Magnet identisch waren. Später mußte man auf den Unterschied des Magnets von dem Braunstein aufmerksam werden, und in Plinius' Unterscheidung zweier Geschlechter des Magnets (des männlichen und des weiblichen) liegt vielleicht der Grund, weshalb im Mittelalter der eigentliche Magnet noch als *magnes* oder *magnesium lapis*, der Braunstein hingegen als *magnesia* bezeichnet wurde. Unter letzterem Namen spricht von diesem im 13. Jahrhundert Albertus Magnus in seinem Werke *de mineralibus*: *Magnesia, quem quidam magnosiam vocant, lapis est niger, quo frequenter utuntur vitrarii; hic lapis distillat et fluit in magno et forti igne, et non aliter, et tunc immixtus vitro ad puritatem vitri deducit substantiam*. Im 15. Jahrhundert kommt der deutsche Name Braunstein vor; Basilius Valentinus nennt in seinem letzten Testament »den Braunstein, daraus man Glas und Eisenfarb machet«, betrachtet ihn aber als ein Eisenerz (»oft verwandelt er« [der Eisenstein] seine Farb und Natur, als nach ihm erfolgen Glasflöpf, haematiten, Braunstein, Dsemmund, Bolus, mit sammt dem Rötelfstein und Eisenschaal, die alle noch des Eisens Natur an sich nehmen,« sagt er in derselben Schrift). Neuere lateinische Wörter möglichst vermeidend, bezeichnet Agricola, um die Mitte des 16. Jahrhunderts, in seiner Schrift *de re metallica* den Braunstein wie den Magnet, und hält auch beide für identisch; wo er über die Glasbereitung handelt, sagt er: *Adjiciatur minuta magnetis particula; certe singularis illa vis nostris etiam temporibus, aequae ac priscis; ita in se liquorem vitri trahere creditur, ut ad se ferrum allicit; tractum autem purgat, et ex viridi vel luteo candidum facit*. Mehrere Schrift-

Braunstein; Be-
kanntwerden u. Be-
nennung desselben.

steller, welche während des 16. Jahrhunderts lebten, nennen den Braunstein unter mehr oder weniger veränderten Namen. So Camillus Leonardus, ein italienischer Arzt, welcher in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebte, und ein *Speculum lapidum* schrieb: *Alabandicus* — — *est utilis ad vitrariam artem cum vitrum clarificet et albefacit. Reperitur in multis Italiae locis, et a vitrariis Mangadesum dicitur. Michael Mercati* (gleichfalls italienischer Arzt, geboren 1541, gestorben 1593) sagt in seiner *Metallotheca*: *Manganensis cum veteribus ignotus fuerit, modo notissimus et quotidiani usu existit; Manganese a figulis nominatur ab effectu, corrupto quidem nomine, quod scilicet vasa magnonizet* (soll heißen schwarz gläsert). — — *Cum figulis, tum vitrariis usum praebet; nam vitrum tingit purpureo colore ipsumque depurat, adeo ut si viride vel flavum snapte natura sit, ejus mistione albescat puriusque efficiatur. Hieronymus Cardanus* sagt in seiner *Schrift de subtilitate* (1553): *Syderea, quam Manganensem Itali vocant, terra est repurgando vitro aptissima, illudque tingens colore coeruleo.* So kamen in dem 16. Jahrhundert Bezeichnungen, aus welchen das heutige Manganesium hervorging, neben der älteren *Magnesia* in Gebrauch, und verdrängten allmählig die letztere (siehe unten). Ich weiß nicht, wie alt die von der früher hauptsächlichsten Anwendung des Braunsteins hergenommenen Benennungen *sapo vitriariorum*, *savon du verre* oder *des verriers*, *Glasseife* und ähnliche sind.

Ansichten über seine
Zusammensetzung.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, wie der Braunstein stets zu den Eisenerzen gezählt wurde. (Einen Irrthum, welchen selbst damals nur wenige theilten, beging Libavius in seiner Abhandlung *de natura metallorum*, wo er das Antimon mit dem Braunstein verwechselte, und selbst das aus dem ersteren zu erlangende Metall *Magnesia* nannte.) Erst Pott, welcher 1740 sein *examen chymicum magnesia vitriariorum*, *Germanis Braunstein* publicirte, zeigte, daß das Eisen nicht zu den Bestandtheilen des Braunsteins gehört. Er stellte mehrere Mangansalze dar, ohne jedoch das eigenthümliche Metall zu erkennen. Er schloß aus seinen Versuchen, der Braunstein bestehe aus einer gewissen alkalischen Erde, welche der Maunerde sehr ähnlich sei und aus den Auflösungen des Braunsteins durch Alkalien mit weißer Farbe niedergeschlagen werde (es war das Manganoxydhydrat), und aus einem zarten Phlogiston, welches sich aus der äußeren metallischen Farbe des Braunsteins und aus den Farben, die der Braunstein dem

Alkali oder dem Glase bei dem Zusammenschmelzen mittheile, erkennen lasse. Braunstein. Ansichten über seine Zusammensetzung.
 Cronstedt, welcher in dem Braunstein nichts anderes Metallisches als etwas Zinn zu finden glaubte, zählte ihn 1758 zu den Erdarten, und Sage gar zu den Zinkerzen. Zwischen diesen verschiedenen Ansichten schwankten die der anderen Mineralogen, von denen indeß der größere Theil sich übereinstimmend mit Pott aussprach. J. G. Kaim gab in seiner Dissertation de metallis dubiis 1770 davon Nachricht, daß er aus Braunstein mit schwarzem Fluß bei starkem Feuer ein blaulichweißes brüchiges Metall erhalten habe, aber seine Angaben fanden keine Beachtung.

1774 erschien endlich Scheele's Abhandlung, welche genügende Be- Entdeckung des Braunsteinmetalls.
 weise für den Gehalt des Braunsteins an einem eigenthümlichen Metall enthielt. Scheele behandelte den Braunstein mit den verschiedenartigsten Reagentien; vorzüglich hob er hervor, daß der Braunstein eine starke Anziehung zum Brennbares habe (brennbare Körper leicht oxydire oder sauerstoffreich sei), und daß der Braunstein sich mit keiner Säure zu einer farblosen Auflösung verbinden könne, ohne Brennbares aufgenommen (eine Desorption erlitten) zu haben; die Auflösungen, in welchen Braunstein ohne Brennbares aufgenommen zu haben enthalten sei, seien blau oder roth. Ueber die Grundmischung des Braunsteins blieb Scheele noch ungewiß; die in diesem Mineral enthaltene Erde (das Manganorydul) schien ihm am meisten Aehnlichkeit mit der Kalkerde zu haben, und selbst eine Umwandlung der ersteren in die letztere schien ihm möglich. Aber noch in demselben Jahre zeigte Bergman, hauptsächlich aus Scheele's Versuchen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Braunstein ein neues Metall enthalten sei; er hob besonders hervor, daß der Braunstein die Glasflüsse färbe und daß seine Auflösungen durch Blutlaugensalz gefällt werden, Eigenschaften, welche seiner Meinung nach auf einen Metallkalk und nicht auf eine Erde hinweisen. Noch in demselben Jahre konnte er auch melden, daß Gahn die Reduction des Braunsteinmetalls wirklich bewerkstelligt habe.

Das neue Metall wurde nach den abweichenden Bezeichnungen für Benennung desselben.
 Braunstein verschiedenartig benannt. Im Deutschen wurde es als Braunsteinkönig und Braunsteinmetall unterschieden, im Lateinischen durch Bergman als Magnesium. In anderen Sprachen, wo die Aehnlichkeit der Bezeichnungen für Braunstein und Bittererde (schwarze und weiße Magnesia)

Benennung des
Braunsteinmetalls.

und der Mangel an einem eigenthümlichen Namen für den ersteren leicht Verwechslungen veranlassen konnte, benannte man bereits den Braunstein ziemlich allgemein als Manganesium; so in der französischen, englischen und italienischen Sprache, und das neue Metall wurde als Manganesmetall unterschieden. In der Nomenclatur, welche die französischen Antiphlogistiker 1787 aufstellten, wurde das neue Metall Manganesium genannt, aber ihre Anhänger in Deutschland behielten alle Bergman's Bezeichnung Magnesium bei, und erst im Anfang des jetzigen Jahrhunderts findet man die Benennungen Manganes und Mangan auch im Deutschen gebraucht; die letztere abgekürzte Bezeichnung wurde 1808 von Buttmann vorgeschlagen und von Klaproth in Gebrauch gebracht.

Ueber die Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein vergl. Theil III. S. 202.

Ueber die Wirkung
des Braunsteins
auf Glas.

Das oben Mitgetheilte ergibt, wie alt die Anwendung des Braunsteins zur Bereitung farblosen Glases ist. Die aus Mercati's und Carbanus' Schriften angeführten Stellen zeigen zugleich, daß schon im 16. Jahrhundert bekannt war, der Braunstein könne nicht allein das Glas entfärben, sondern auch färben. Porta, Libavius. u. A. empfahlen ihn schon zu jener Zeit, um amethystfarbige Glasflüsse zu bereiten. Boyle wußte, daß es nur auf das Mengenverhältniß ankommt, je nach welchem der Braunstein das Glas ganz dunkel oder röthlich färbt oder farblos macht. — Die Ansichten, nach welchen man sich früher die entfärbende Wirkung des Braunsteins auf Glas erklärte, waren hauptsächlich folgende. So lange man noch den Braunstein als einen Körper, der Alaunerde enthalte, betrachtete, behauptete man, die Alaunerde habe die Eigenschaft, die Farben der Gläser wegzunehmen (so Weisfeld 1767); Scheele war der Ansicht, die Farbe des gemeinen Glases rühre von einem Gehalt an brennbaren Theilchen her, und indem er diese wegnehme, mache der Braunstein das Glas farblos und werde dadurch zugleich seiner Farbe beraubt (ebenso wie er phlogistisirt farblose Lösungen gebe). Recht künstlich war die durch einen Franzosen, Herrn von Montamy, in seinem *Traité des couleurs pour la peinture en email* 1765 gegebene Erklärung, wonach die Entfärbung des Glases durch Braunstein darauf beruhen sollte, daß dieser die dunkle Färbung des Glases vermehrt: dunkles Glas werfe aber weniger Strahlen zurück und müsse also weniger gefärbt erscheinen. Dieser Erklärung stimmten mehrere seiner Land-

leute bei; namentlich fand Macquer den Gedanken fein und sinnreich. Bei mehreren der ersten Anhänger der antiphlogistischen Theorie findet man gleichzeitig die Ansicht ausgesprochen, der Braunstein entfärbe das Glas durch Drydation der färbenden Substanzen.

Scheele gab schon in seiner Abhandlung über den Braunstein (1774) an, der Hauptbestandtheil desselben sei auch in Pflanzenasche gewöhnlich enthalten. In demselben Jahre zeigte Bergman, daß der Spatheisenstein häufig Mangan enthält, und später (1781) suchte er den Gehalt des Gusseisens, Schmiedeeisens und Stahls an Mangan genauer zu bestimmen, ohne daß er aber zu richtigen Resultaten gekommen wäre. Seine Methoden, Eisen von Mangan zu trennen, bestanden darin, entweder über das Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxyd Salpetersäure wiederholt bis zum Glühen abzuziehen, und dann mit starkem Essig oder verdünnter Salpetersäure das Mangan aufzulösen, oder die Auflösung des Eisens und Mangans durch Blutlaugensalz zu fällen und durch vieles Wasser den Manganpräcipitat von dem eisenhaltigen Niederschlag zu trennen. Richter schlug 1791 zur Trennung das neutrale weinsteinsaure Kali vor, Baumgärtel in versuchte 1799 zur Trennung beider Metalle saures kohlen-saures Kali, Klapproth brachte zuerst, nach Gehlen's Vorschlag, 1802 bernsteinsaures Natron zu diesem Zwecke in Anwendung, und Berzelius und Hisinger fanden 1806, daß auch benzoesaure Salze dazu dienen können.

Das schwefelsaure Manganoxydul stellte Scheele dar und unterschied es von den anderen Salzen, womit es frühere Bearbeiter des Braunsteins verwechselt hatten. So hielt Pott in seiner Lithoogognosie den Braunsteinvitriol für etwas dem Alaun sehr Aehnliches oder ganz Gleiches, und eben dafür hielt ihn Westfeld in seinen »mineralogischen Abhandlungen« 1767; es war hauptsächlich diese Verwechslung, welche viele Naturforscher die Alaunerde als einen Bestandtheil des Braunsteins annehmen ließ. Ganz ähnlich verwechselten mehrere Chemiker den Braunsteinvitriol mit dem Bittersalz; so findet man in Crell's Zeitschriften Abhandlungen von Ilsemann (1782) Schmeißer (1789) u. A., wo dieser Irrthum begangen und in Folge dessen die Bittererde für einen Bestandtheil des Braunsteins angenommen wurde.

Daß der Braunstein phlogistisirt (desoxygenirt) werden muß, um mit Säuren Verbindungen einzugehen, zeigte schon Scheele, und gab damit u. der Erkenntniß Anlaß, daß verschiedene Drydationsstufen des Mangans existiren. Diese verschiedenen Drydationsstufen genauer zu unterscheiden, ver-

Vorkommen des
Mangans.

Trennung desselben
vom Eisen.

Schwefelsaures
Manganoxydul.

Oxyde des Man-
gans.

suchte zunächst John (1807), genauer Berzelius (1812) und Arfvedson. Was die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff betrifft, so will ich hier nur Einiges über die früheren Beobachtungen mittheilen, welche der Entdeckung der Mangansäure und Uebermangansäure vorausgingen.

Manganfaures und
übermanganfaures
Kali (mineralisches
Chamäleon).

Glauber erwähnt bereits in dem dritten Theile seiner Schrift »Deutschlands Wohlfarth« (1659) der Schmelzung der Magnesia (des Braunsteins) mit fixem Salpeter (Kalihydrat), und giebt an, es entstehe dadurch eine Masse, welche aufgelöst zuerst purpurfarbig, dann blau, roth und grün werde. Er scheint also zunächst übermanganfaures Kali erhalten zu haben. Später nahm man mehr Alkali oder Salpeter im Verhältniß zum Braunstein, so daß die geschmolzene Masse eine anfänglich grüne Lösung gab. In einer anonymen alchemistischen Schrift vom Jahre 1705, betitelt »Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« (deren Verfasser Jacob Waiz gewesen sein soll) findet sich folgende Stelle: »Im Piemontesischen Gebürge wird magnesia piemontana gefunden, etliche ist grauschwarz, das Glas wird davon purpur- und amethystfarb. Mit Salpeter geschmolzen und ausgekocht, giebt es Purpurfarbe; die Solution verändert die Farben, ist grasgrün, wird himmelblau, violenfarben und rosenroth«. Als eine neue Beobachtung beschrieb dieselbe Erscheinung Pott in seiner Abhandlung über den Braunstein (1740), wo er angab, die Auflösung sei erst grün, dann werde sie blau und purpurroth, und sie werde wieder grün und zeige die Farbenveränderung aufs Neue, wenn man sie schüttle. Scheele machte gleichfalls bei seiner Untersuchung des Braunsteins (1774) darauf aufmerksam; er erklärte die Farbenveränderung durch die Annahme, die Auflösung des Braunsteins in Kali sei eigentlich blau, in Kali fein suspendirter Braunstein lasse die Flüssigkeit roth erscheinen, die Auflösung von Braunstein in Kali sei grün, wenn gelber Eisenkalk zugemischt sei. Die erste Lösung der Masse, die aus rohem Braunstein mit Salpeter zusammengeschmolzen ist, sei also wegen ihres Eisengehaltes grün; so wie sich das Eisen absetze, werde sie blau; präcipitire man den Braunstein, indem man die Lösung an der Luft Kohlen- säure anziehen lasse oder eine andere Säure zusehe, so müsse nun die Flüssigkeit roth erscheinen. Damals kam auch durch Scheele die Benennung »mineralisches Chamäleon« für das Product der Schmelzung von Braunstein und Salpeter in Gebrauch; schon seit längerer Zeit bezeichnete man übrigens jede unorganische Substanz, welche Farbenwechsel zeigt, als mineralisches Chamäleon, wie denn z. B. in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher von

1672 der Hydrophan von dem polnischen Leibarzt Andreas Cnoeffel unter diesem Namen beschrieben wurde.

Mangansäure und
übermangansäure
Kali (mineralisch)
Chamäleon).

Die Ursache der Farbenveränderung des mineralischen Chamäleons wird von den auf Scheele folgenden Schriftstellern sehr verschieden angegeben. Einige, wie z. B. Fourcroy (1793), gaben sehr oberflächlich an, verschiedener Gehalt an Sauerstoff, Wärmestoff und vielleicht an Stickstoff möge die verschiedene Färbung bedingen; andere, wie z. B. Bucholz (1809), meinten, in der grünen Auflösung sei eine niedrigere Drydationsstufe, als der Braunstein, enthalten, und das Rothwerden beruhe auf Sauerstoffabsorption aus der Atmosphäre. Zu richtigeren Ansichten hierüber leiteten erst die Untersuchungen von Chevillot und Edwards. Diese fanden 1817, daß sich bei dem Glühen von Braunstein mit Kali kein Chamäleon bildet, wenn aller Sauerstoff der Luft abgeschlossen ist, daß die Bildung leichter im Sauerstoffgas als in der atmosphärischen Luft erfolgt, und daß dabei stets eine Sauerstoffabsorption stattfindet. Sie beobachteten, daß sich bei Anwendung von mehr Braunstein und weniger Kali unmittelbar eine rothe Verbindung bildet, welche man krystallisirt erhalten kann, und worin das Kali neutralisirt ist. 1818 fanden sie, daß auch Natron, Baryt und Strontian mit Braunstein unter Sauerstoffabsorption Salze bilden. Sie schlossen, daß sich bei diesen Operationen der Braunstein in eine Säure, die Mangansäure, verwandle (welche sie jedoch nicht isoliren konnten), und daß die grüne Auflösung des Chamäleons sich von der rothen durch größeren Kaligehalt unterscheide. Forchhammer unterschied zuerst 1820 in dem grünen und dem rothen Chamäleon zwei verschiedene Säuren des Mangans; Mitscherlich bestimmte 1830 die richtige Zusammensetzung derselben; seine Untersuchung wurde 1832 ausführlicher bekannt.

Von den Arsenikverbindungen waren am ersten die mit Schwefel bekannt. Das gelbe und das rothe Schwefelarsenik wurden von den Alten nicht unterschieden; für beide gebrauchten die Griechen die Bezeichnungen *σινδαράχη* und *ἀρσενικόν* oder *ἀρσενικόν*; die erstere findet sich schon bei Aristoteles im 4. Jahrhundert vor Chr., die zweite bei seinem Schüler Theophrastos. Im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung giebt Dioskorides weitläufigere Nachrichten über Arsenik und Sandarach;

Arsenik.
Erste Bekanntheit
mit Verbindungen
dieselben.