



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie

Stöckhardt, Julius Adolph

Braunschweig, 1881

Metalle

[urn:nbn:de:hbz:466:1-88906](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-88906)

M e t a l l e.

I. Abtheilung.

Leichte Metalle.

Erste Gruppe: Alkalimetalle.

Kalium (K).

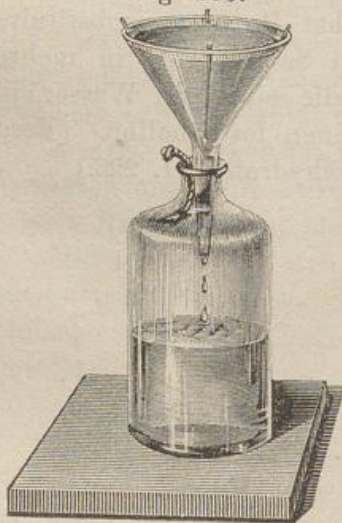
(Aeq.-Gew. = 39. [Pottaschenmetall.] — Specif. Gew. = 0,86.)

— 1807 von Davy entdeckt. —

Kohlensaures Kali oder Pottasche (KO , CO_2).

269. *Bereitung. Versuch.* Auf ein Filter von Fließpapier, welches man in einen Trichter gelegt hat, wird eine

Fig. 113.



Handvoll Holzasche gebracht und nach und nach heisses Wasser darüber gegossen; die durchgelaufene Flüssigkeit schmeckt laugenhaft und bläut rothes Probirpapier. Dampft man sie in einem Porcellanschälchen bis zur Trockne ein, so bleibt zuletzt eine graue Salzmasse übrig, die durch Glühen in einem kleinen Porcellantiegel weiss wird; man nennt sie rohe Pottasche. In holzreichen Gegenden, z. B. in Amerika, Russland etc., bereitet man sie auf ähnliche Weise im Grossen und bringt sie als eine vielgebrauchte Waare in den Handel.

In der Asche befinden sich alle die mineralischen Stoffe, welche die Pflanzen während ihres Wachstums aus dem Erd-

boden aufnehmen; sie sind nicht flüchtig und bleiben daher zurück, während die eigentliche Holz- oder Pflanzenmasse verbrennt. Das Lösliche davon wird von dem Wasser aufgenommen (Pottasche und andere lösliche Salze), das Unlösliche (Kiesel-erde, unlösliche Salze und unverbrannte Kohlenstückchen) bleibt im Filter zurück. Die Holzasche war bisher das Grundmaterial, aus welchem man alle anderen Kaliverbindungen darstellte, da die directe Gewinnung derselben aus kalireichen Mineralien, z. B. dem Kalifeldspath, zu grosse Kosten verursachte. Dies ist plötzlich ganz anders geworden, denn es hat sich in dem Salzwerke Stassfurt eine so mächtige Vorrathskammer von Kali aufgethan, dass man dieses jetzt aus dem sogenannten Abraumsalze, d. h. den oberen Schichten dieses Lagers, fabrikmässig abscheidet.

270. Reinigung der Pottasche. Versuch. 20 Grm. käufliche Pottasche werden mit 20 Grm. kaltem Wasser übergossen, öfters umgerührt und dann eine Nacht hingestellt. Die Flüssigkeit wird durch Filtration von dem Bodensatze, der hauptsächlich aus Kieselerde besteht, getrennt, bis zur Hälfte eingedampft und abermals eine Nacht hindurch der Ruhe überlassen, wobei die meisten fremden Salze herauskrystallisiren. Als solche kommen in der rohen Pottasche vor: kieselsaures und schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Chlornatrium u. a. Aus der nochmals filtrirten Flüssigkeit erhält man beim Abdampfen bis zur Trockne, wobei fortwährend mit einem Glasstabe gerührt wird, eine weisse, krümlige Salzmasse, gereinigte Pottasche.

Die Pottasche ist sehr leicht löslich, sie wird daher zuerst von dem Wasser aufgenommen und zuletzt wieder daraus abgeschieden; die anderen Beimengungen sind schwerer löslich, sie bleiben zum Theil ungelöst, zum Theil krystallisiren sie aus der Flüssigkeit heraus, ehe noch die Pottasche ans Krystallisiren denkt. Es sind dies zwei Methoden, durch welche man schwer lösliche Stoffe von leicht löslichen trennen kann.

271. Eigenschaften und Zusammensetzung der Pottasche. Versuch a. Man stelle in einem Schälchen eine Portion Pottasche in eine Stube, eine andere in einen Keller: die erstere wird feucht, die letztere zerfliesst. Beide Proben ziehen Wasser aus der Luft an, die in der trockneren Stubenluft weniger, die

in der feuchteren Kellerluft mehr. Die Pottasche ist ein sehr hygroskopisches Salz.

Lösende Kraft der Pottasche. *Versuch b.* Man koche in einem Töpfchen ein Stückchen grauer Leinwand und einige schmutzige oder fettige Kattun- oder Leinwandläppchen mit 10 Grm. Pottasche und 80 Grm. Wasser einige Zeit hindurch: die Flüssigkeit färbt sich dunkler, während die Läppchen heller und reiner werden. Was wir im gewöhnlichen Leben Schmutz nennen, ist Staub, der an Haut oder Kleidern etc. und zwar insbesondere dann festhaftet, wenn diese durch Schweiss feucht waren oder mit fettigen und anderen klebrigen Stoffen in Berührung kamen. Durch Pottasche können die letztgedachten Stoffe, wie auch der Farbstoff der rohen Leinwand, aufgelöst und entfernt werden. Hierauf beruht die vielfache Anwendung dieser Substanz zum Reinigen und Waschen.

Bestandtheile der Pottasche. *Versuch c.* Ein Theelöffel voll Pottasche wird in einem Trinkglase mit Essig übergossen: es entweicht unter lebhaftem Aufbrausen eine Luftart, in der ein brennender Holzspan auslöscht. Diese Luftart ist die bekannte Kohlensäure; sie ist in der Pottasche mit dem basischen Kaliumoxyd oder Kali chemisch verbunden. Die Pottasche ist also ein Salz, kohlensaures Kali (KO, CO_2). Die schwache Kohlensäure ist nicht im Stande, die basischen Eigenschaften des Kalis vollständig aufzuheben, daher schmeckt die Pottasche laugenhaft und färbt rothes Lackmuspapier blau. Der Essig (wie Säuren überhaupt) kann das Kali völlig neutralisiren; setzt man so viel von ihm hinzu, bis weder rothes noch blaues Probirpapier verändert wird, filtrirt und verdampft die Flüssigkeit alsdann, so erhält man eine weisse Salzmasse, essigsaures Kali.

Man könnte meinen, dass die Kohlensäure, die so gern Luftform annimmt, durch Erhitzen leicht zu verjagen wäre; auffallender Weise aber hält die Freundschaft derselben zum Kali die härteste Feuerprobe aus. Die Pottasche verliert selbst in der stärksten Glühhitze ihre Kohlensäure nicht.

272. Prüfung der Pottasche. Die Pottasche kommt von verschiedener Güte und Reinheit im Handel vor. Um dieselbe auf ihre Güte zu prüfen, oder mehrere Sorten davon mit einander zu vergleichen, wägt man sich 10 Grm. von jeder Sorte ab und

neutralisirt sie mit einer Säure. Da eine gute Pottasche mehr Säure braucht als eine schlechte, so kann man aus der

Fig. 114.



braucht als eine schlechte, so kann man aus der Menge der verbrauchten Säure einen Schluss auf den Werth der Pottasche ziehen. Wer oft Pottasche zu prüfen hat, thut wohl, sich ein Alkalimeter anzuschaffen. Ein solches Instrument besteht aus einem in Grade getheilten (graduirten) Glaszylinder, in dem man die Säuremenge, statt abzuwägen, abmisst. Hierzu muss man sich eine Probesäure anfertigen, die gerade so stark ist, dass ein Grad davon ein Decigramm reinen kohlensauren Kalis neutralisirt. Die Grade der verbrauchten Säure geben dann gleich den Gehalt der Pottasche an reinem kohlensauren Kali in Procenten an. Auf gleiche Weise ermittelt man auch die Güte der Soda.

Zweifach kohlensaures Kali ($\text{KO}, \text{CO}_2 + \text{HO}, \text{CO}_2$).

273. Leitet man in eine Auflösung von Pottasche Kohlensäure, so nimmt die erstere noch einmal so viel Kohlensäure auf, als sie schon hat, und es setzen sich Krystalle ab, in welchen auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Kohlensäure und ausserdem noch 1 Aeq. Wasser enthalten sind. Diese Verbindung gehört sonach zu den sauren Salzen. Beim Erhitzen entweicht das zweite, weniger fest gebundene Glied der Verbindung, 1 Aeq. Kohlensäure und das Wasser, ebenso bei längerem Kochen einer Lösung dieses Salzes. Dies der Grund, warum man dem Salze nicht die einfachere Formel $\text{KO}, 2 \text{CO}_2, \text{HO}$, sondern die einer Doppelverbindung (kohlensaures Kali und kohlensaures Wasser) giebt.

Kaliumoxyd oder Kali (KO).

(Aeq.-Gew. = 47; als Hydrat = 56.)

274. Aetzkalilauge. Entzieht man der Pottasche die Kohlensäure, so bleibt Kali übrig.

Versuch. Man lege 20 Grm. gebrannten Kalk in eine Schüssel, besprenge ihn mit warmem Wasser und lasse ihn so

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

lange stehen, bis er sich gelöscht hat, d. h. zu einem staubigen Pulver zerfallen ist. Dann bringe man 20 Grm. Pottasche in einer eisernen Schale mit $\frac{1}{4}$ Liter Wasser zum Kochen, und setze der Flüssigkeit nach und nach theelöffelweise die reichliche Hälfte des gelöschten Kalkes hinzu. Nachdem das Gemenge noch

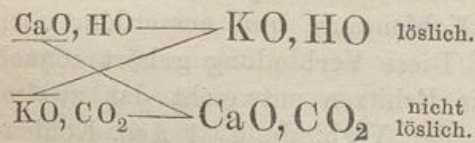
Fig. 115.



einige Zeit gekocht hat, schüttet man einen Theelöffel voll davon auf ein Filtrum von weissem Fliesspapier und giesst das Durchgelaufene in Essig. Erfolgt dabei ein Aufbrausen, so muss noch mehr Kalk zugegeben werden; erfolgt keins, so giesst man Alles in eine Flasche, verstöpselt dieses, und lässt sie einige Stunden lang ruhig stehen, damit der Satz sich am Boden ablagere. Die

klare Flüssigkeit wird vorsichtig abgegossen und in einem wohlverstopften Glase aufbewahrt. Sie besteht aus Wasser, in welchem Kali aufgelöst ist, und heisst Aetzkalilauge.

Die Kohlensäure, welche vorher mit dem Kali verbunden war, ist während des Kochens an den Kalk getreten, wie man



leicht aus dem Brausen ersehen kann, welches entsteht, wenn man Essig oder eine andere Säure auf den weissen Kalksatz giesst. Aus dem

Kalk ist kohlensaurer Kalk geworden, aus dem kohlensauren Kali aber Kali. Der kohlensaure Kalk ist unlöslich, er setzt sich als ein weisses Pulver ab; das Kali ist löslich, es vereinigt sich mit dem vorhandenen Wasser.

Es muss hiernach scheinen, als sei der Kalk eine stärkere Basis als das Kali, da er dem letzteren die Kohlensäure wegnehmen kann; dies ist aber nicht richtig, denn in allen anderen Fällen ist das Kali stärker als der Kalk. Es kann aber eine schwächere Basis einer viel stärkeren die Säure entreissen, wenn sie mit dieser ein unlösliches Salz bildet. Der Kalk entzieht also dem Kali die Kohlensäure, nicht weil er eine grössere Affinität zu der Säure hat, sondern weil er

mit derselben eine unlösliche Verbindung (Kreide) giebt. In gleicher Weise vermag auch nicht selten eine schwächere Säure eine stärkere zu überwinden.

275. Kalihydrat oder Aetzkali (KO, HO). *Versuch.* Ein Theil der Aetzkalilauge wird in einem eisernen Schälchen (Glas und Porcellan werden angegriffen) eingedampft: das Wasser entweicht bis auf 1 Aeq., und es bleibt zuletzt eine weisse Salzmasse übrig, Kalihydrat. Durch stärkeres Erhitzen kann diese geschmolzen und in Stangen oder Platten ausgegossen werden (Aetzstein oder geschmolzenes Kali).

Das Aetzkali besteht aus einem Metalle (Kalium) und Sauerstoff (187). Ausserdem enthält es aber immer noch $\frac{1}{6}$ seines Gewichts Wasser (17 Proc.), welches selbst durch starkes Glühen nicht ausgetrieben werden kann; sein vollständiger Name ist demnach Kalihydrat (KO, HO). Dieses Wasser ist chemisch mit dem Kali verbunden, gleichsam als ob es eine Säure wäre. Das indifferente Wasser kann sich gegen starke Basen wie eine Säure, gegen starke Säuren wie eine Basis verhalten (268).

276. Eigenschaften des Kalihydrats. *Versuch a.* Man lasse etwas trocknes Kalihydrat an der Luft liegen: es wird bald feucht werden, ja zerfliessen, und nach längerem Liegen aufbrausen, wenn man eine Säure hinzugiesst. Das Kalihydrat hat zwei starke Leidenschaften: 1) zum Wasser, 2) zur Kohlensäure; beide saugt es aus der Luft auf und wird dann wieder zu kohlen-saurem Kali oder Pottasche. Auch in Weingeist ist es löslich.

Kalihydrat wirkt ätzend. *Versuch b.* Man erwärme in einem Probirgläschen etwas weisses Fliesspapier, in einem andern etwas graues mit Kalilauge: beide Papiere werden zerstört und aufgelöst, die Pflanzenfaser des weissen Papiers (Leinen oder Baumwolle) sehr langsam, die Thierfaser des grauen (Wolle) sehr schnell. Das Kali wirkt sehr ätzend oder kaustisch, namentlich auf thierische Stoffe. Das schlüpfrige Gefühl beim Reiben der Lauge zwischen den Fingern rührt von einer allmäligen Auflösung der Haut her.

Kalihydrat ist eine Basis. *Versuch c.* Man neutralisire Kalilauge einmal mit Salpetersäure, dann mit Salzsäure: man er-

hält im ersten Falle ein in Säulen krystallisirendes Sauerstoffsalz, Salpeter (KO, NO_5), im zweiten Falle ein in Würfeln krystallisirendes Haloidsalz, Chlorkalium (KCl) nebst Wasser. Die hierbei stattfindende Erwärmung zeigt an, dass das Kali sich mit grosser Energie mit den Säuren verbindet. Die meisten Kalisalze sind in Wasser löslich.

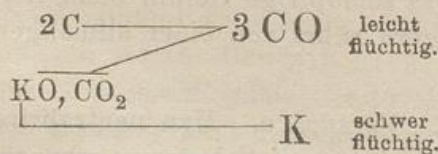
Kalihydrat ist eine starke Basis. *Versuch d.* Man löse ein Stückchen Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd) in Wasser auf und tröpfe Kalilauge hinzu. Kali ist die stärkste Basis, welche wir kennen, sie entzieht daher dem Kupfervitriol die Schwefelsäure und bildet damit schwefelsaures Kali, welches gelöst bleibt. Das Kupferoxyd fällt, da es ohne eine Säure nicht in Wasser auflöslich ist, als Hydrat, d. h. mit Wasser chemisch verbunden, in Gestalt eines zarten, blauen Pulvers zu Boden und kann auf einem Filtrum gesammelt werden. Diese Methode wird sehr häufig angewendet, um aus Metallsalzen Metall-oxyde auszuschcheiden.

Kalihydrat bildet Seife. *Versuch e.* In einem Probirgläschen wird ein wenig Talg oder Fett mit Kalilauge gekocht: es entsteht nach und nach eine Vereinigung, es bildet sich Seife. Die mit Kali bereiteten Seifen bleiben weich, man nennt sie Schmierseifen.

Kalium (K).

277. *Bereitung.* Wird dem Kali der Sauerstoff entzogen, so bleibt Kalium übrig, ein Metall, welches eine so grosse Neigung hat, sich wieder mit Sauerstoff zu verbinden, dass es nur durch Uebergiessen mit Steinöl, einer Flüssigkeit, welche keinen Sauerstoff enthält, vor dem Oxydiren geschützt werden kann.

Um Kalium zu bereiten, erhitzt man gewöhnlich kohlen-saures Kali mit Kohle in einer eisernen Flasche, die mit einem eisernen Abzugsrohr verbunden ist, bis zum heftigsten Weissglühen. Bei dieser Temperatur verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoff der Kohlensäure



und des Kalis zu Kohlenoxydgas, welches entweicht. Das freigemachte Kalium verwandelt sich gleichfalls in Dampf, den man in Steinöl leitet, worin er sich zu einer festen, jedoch knetbaren, silberähnlichen Masse verdichtet.

Bei der Kohlensäure ist gezeigt worden (201), dass bei schwacher Hitze das Kalium der Kohle den Sauerstoff entziehen kann; in hoher Hitze geschieht hier das Gegentheil. Aehnliche Verschiedenheiten kommen nicht selten bei chemischen Processen vor; sie zeigen, dass die Affinitäten der Körper zu einander durch die Temperatur sehr abgeändert werden.

278. Kalium zersetzt Wasser. Versuch. Man werfe ein erbsengrosses Stückchen von Kalium in eine Schüssel voll Wasser: es schwimmt unter lebhaftem Zischen auf dem Wasser und brennt dabei mit lebhafter, rother Flamme. Nach dem Verbrennen scheint es verschwunden, in der That aber findet es sich im Wasser, jedoch nicht mehr als Kalium, sondern als Kaliumoxyd — oder Kali (Kalihydrat), wie man leicht durch rothes Probirpapier erfahren kann, welches nun durch das Wasser gebläut wird. Es hat sich also während des Verbrennens mit Sauerstoff und Wasser verbunden; diesen Sauerstoff nahm es vom Wasser und dabei entstand eine so heftige Erhitzung, dass der zweite Bestandtheil des Wassers, das Wasserstoffgas, sich entzündete. Die rothe Farbe des letzteren rührt von Kaliumdampf her.

Zerschneidet man ein Stückchen Kalium, so erscheint es silberglänzend, es läuft aber sogleich an und verwandelt sich beim Liegen an feuchter Luft in kurzer Zeit in einen weissen Körper, in Kalihydrat. In diesem Falle entnimmt es den Sauerstoff und das Wasser aus der Luft.

Ausser dem Kaliumoxyd giebt das Kalium mit Sauerstoff noch ein gelbes Superoxyd (K O_4).

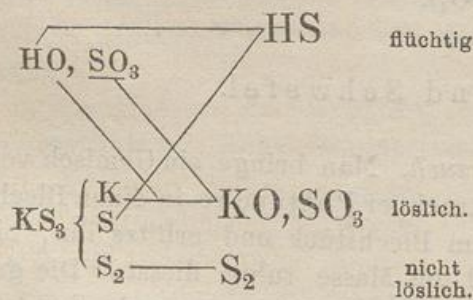
Kalium und Schwefel.

279. Schwefelleber. Versuch. Man bringe ein Gemisch von 3 Grm. Schwefel und 6 Grm. trockner Pottasche in einen Blechlöffel, bedecke diesen mit einem Blechstück und erhitze ihn, bis das Brausen aufgehört hat und die Masse ruhig fliesst. Die geschmolzene Masse sieht leberfarbig aus, und man gab ihr des-

wegen den Namen Schwefelleber; sie wird auf einen Stein gegossen und, falls sie sich entzünden sollte, mit einem Gefäss bedeckt, bis sie wieder ausgelöscht ist. Liegt sie einige Zeit an der Luft, so wird sie grünlich und feucht und entwickelt einen Geruch nach faulen Eiern. Der einfache Schwefel kann sich direct nicht mit der zusammengesetzten Pottasche verbinden, wohl aber dann, wenn diese ihre Kohlensäure und ihren Sauerstoff abgiebt. Dies geschieht. Die Kohlensäure entweicht unter Brausen, der Sauerstoff aber verbindet sich mit $\frac{1}{4}$ des Schwefels zu Schwefelsäure, die mit einem Theile des unzersetzten Kalis zu schwefelsaurem Kali zusammentritt. Die Schwefelleber ist demnach ein Gemenge von dreifach Schwefelkalium (KS_3) und schwefelsaurem Kali. Sie wird hauptsächlich zur Bereitung von Schwefelbädern angewendet. Wie man auf nassem Wege ein ähnliches Präparat erhält, ist 141 gezeigt worden.

Ausser der angegebenen Verbindung des Kaliums mit dem Schwefel giebt es noch drei andere, theils mit mehr, theils mit weniger Schwefel. Die niedrigste Schwefelungsstufe, einfach Schwefelkalium (KS), erhält man, wenn schwefelsaures Kali mit Kohle geglüht wird, welche letztere den Sauerstoff sowohl vom Kali als von der Schwefelsäure wegnimmt, indem sie damit Kohlenoxyd bildet, welches entweicht. Auf gleiche Weise werden alle schwefelsauren Salze durch Glühen mit Kohle zu Schwefelmetallen reducirt.

280. Zersetzung der Schwefelleber. Versuch. In einem Probirgläschen werden einige Stückchen Schwefelleber mit Wasser übergossen: man erhält eine gelbgrüne Lösung. Tröpfelt man zu dieser verdünnte Schwefelsäure, so entsteht eine starke Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, und die



Flüssigkeit wird milchig, weil sich $\frac{2}{3}$ des Schwefels niederschlagen (Schwefelmilch).

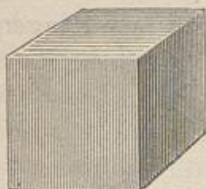
Hierbei findet eine Wasserzersetzung statt; der Sauerstoff des Wassers macht das Kalium zu Kali, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt, der Wasserstoff aber ent-

weicht mit $\frac{1}{3}$ des Schwefels als Schwefelwasserstoffgas. Aehnlich, nur langsamer, wirkt die Kohlensäure der Luft, und es erklärt sich hieraus, warum die Schwefelleber (ebenso der Rückstand beim Verbrennen des Schiesspulvers) von selbst einen Geruch nach faulen Eiern entwickelt, wenn man sie an der Luft liegen lässt. Setzt man eine Lösung derselben der Luft aus, so absorbiert das Schwefelkalium rasch Sauerstoff, und geht in unterschwefligsaures, zuletzt in schwefelsaures Kali über und Schwefel scheidet sich ab.

Chlorkalium (KCl).

281. Dieses Salz, dessen Bereitung schon 276, Versuch c angegeben worden, ist leichtlöslich und in Krystallform und Geschmack dem Kochsalz gleich. Kleine Mengen davon finden sich in dem Meerwasser und den Salzsoolen, grössere in dem Stassfurter Abraumsalz, welches als die eingetrocknete Mutterlauge eines früheren Meeresbeckens anzusehen ist. Der in diesem vorkommende Carnallit ist eine Doppelverbindung von Chlorkalium und Chlormagnesium, der Leopoldit oder

Fig. 116.



Sylvin reines Chlorkalium. In Wasser gelöst kann man das Chlorkalium auch als salzsaures Kali ansehen, denn $\text{KCl} + \text{HO}$ ist dasselbe wie KO, HCl .

Jod- und Bromkalium (KJ und KBr).

282. Diese zwei Salze krystallisiren ebenfalls in weissen Würfeln und werden theils als Arzneimittel, theils in der Photographie gebraucht. Durch Chlorwasser wird freies Jod und Brom aus denselben abgeschieden. Auch Ozon scheidet Jod aus Jodkalium ab (s. Ozonometer 160).

Versuch. Um zu zeigen, dass in dem letzteren Salze wirklich Jod enthalten sei, erhitze man ein wenig davon mit etwas Braunstein und einigen Tropfen Schwefelsäure in einem Probirgläschen: es entweichen violette Dämpfe. Behandelt man Kochsalz auf dieselbe Weise, so erhält man bekanntlich Chlor (168). Der chemische Vorgang ist in beiden Fällen gleich.

Cyankalium (KCy).

283. Ein höchst giftiges, in farblosen Würfeln krystallisirendes, nach Blausäure riechendes Salz, gewöhnlich geschmolzen als weisse Salzmasse vorkommend und dann etwas cyansaures Kali enthaltend. In der Glühhitze schmilzt es leicht und geht durch Sauerstoffaufnahme in cyansaures Kali über; hierbei kann es den meisten Metalloxyden den Sauerstoff entziehen, und wird deshalb als eins der stärksten Reductionsmittel bei Löthrohrversuchen benutzt; selbst aus vielen Schwefelverbindungen scheidet es die Metalle ab. Auf nassem Wege bildet es mit Metallen sehr gern Doppelcyanüre; so mit Eisen das gelbe und rothe Blutlaugensalz. Mit Cyangold und Cyansilber bildet das Cyankalium die Metalllösungen, deren man sich zur galvanischen Vergoldung und Versilberung bedient.

Rhodankalium oder Schwefelcyankalium wird als Reagens auf Eisenoxydsalze angewendet (250).

Schwefelsaures Kali (KO, SO_3).

284. *Versuch.* 20 Grm. Pottasche werden in 80 Grm. warmem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure neu-

Fig. 117.



tralisirt; die filtrirte Flüssigkeit dampft man ab, bis sich ein Salzhäutchen zeigt, und lässt sie einen Tag lang ruhig stehen. Die gewonnenen harten Krystalle, abgestumpfte, sechsseitige Doppelpyramiden und andere Formen, sind schwefelsaures Kali; sie sind schwer löslich im Wasser und besitzen einen bitterlichen Geschmack. Dieses Salz macht einen Bestandtheil des bekannten Alauns aus. Doppelverbindungen von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurer Talkerde (schwefelsaure Kalimagnesia) kommen im Stassfurter Abraumsalze unter den Namen Schönit und Polyhalit vor; auch der Kainit kann hierher gezählt werden.

Saures oder zweifach schwefelsaures Kali ($\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{HO}, \text{SO}_3$) wird als Nebenproduct bei der Bereitung der Salpetersäure aus Kalisalpeter erhalten (184). Es schmeckt und reagirt sehr sauer und ist als eine Verbindung von schwefelsaurem

Kali mit Schwefelsäurehydrat anzusehen. Letzteres ist so fest gebunden, dass es erst in der Glühhitze entweicht und neutrales schwefelsaures Kali zurücklässt.

Salpetersaures Kali oder Salpeter (KO, NO_5).

285. Darstellung. Versuch. 20 Grm. Pottasche werden in 40 Grm. heissem Wasser gelöst und mit Salpetersäure neutralisirt; die Flüssigkeit wird nachher bis zum Kochen erhitzt, filtrirt und zum Erkalten hingestellt: es werden sich aus derselben säulenförmige Krystalle von Salpeter absetzen, die leicht löslich in Wasser sind, kühlend schmecken und sich an der Luft nicht verändern (siehe Fig. 26).

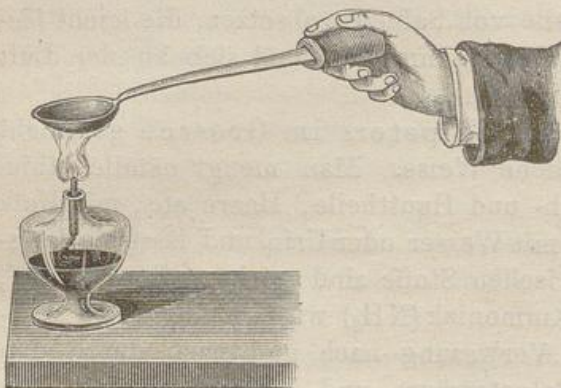
Die Darstellung des Salpeters im Grossen geschieht auf eine ganz eigenthümliche Weise. Man mengt nämlich thierische Stoffe, z. B. Fleisch- und Hauttheile, Haare etc., mit Kalk und Erde, besprengt sie mit Wasser oder Urin und lässt sie langsam verwesen. Die thierischen Stoffe sind reich an Stickstoff, der bei der Fäulniss zu Ammoniak (NH_3) wird, welches sich während der nachfolgenden Verwesung nach und nach durch den Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure und Wasser oxydirt. Die entstandene Salpetersäure wird alsbald durch den Kalk gebunden. Verwesen thierische Stoffe ohne Kalk oder eine andere starke Basis, so entsteht nur Ammoniak und etwas salpetersaures Ammoniak; die starke Basis ist es also, welche den Stickstoff dazu disponirt, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden (163). Nach Beendigung der Verwesung zieht man die Erde mit Wasser aus und erhält eine Lösung von salpetersaurem Kalk, welche durch Pottasche in lösliches salpetersaures Kali und unlöslichen kohlensauren Kalk umgewandelt wird. Man nennt solche Anlagen Salpeterplantagen; ihnen ähnlich sind die Compostanlagen der Gärtner und Landwirthe. Den meisten Salpeter bekommen wir aus Ostindien, wo er sich in manchen kalihaltigen Kalksteinen durch Verwesung stickstoffhaltiger Verbindungen von selbst bildet.

286. Eigenschaften des Salpeters. Versuch a. Man erhitzt etwas Salpeter in einem Probirgläschen: er schmilzt; giesst man ihn tropfenweise auf einen kalten Stein aus, so erhält man Salpeterkügelchen. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Sauer-

stoff, wodurch das salpetersaure Kali in salpetrigsaures Kali übergeht.

Versuch b. Man mische 2 Grm. Eisenpulver mit 1 Grm. Salpeter und erhitze die Mischung in einem Blechlöffel, dessen Stiel man in einen Kork gesteckt hat: es erfolgt ein lebhaftes Erglühen des Gemenges; das Eisen wird durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt, während der Stickstoff entweicht. Das

Fig. 118.



übrig bleibende Kali kann durch Wasser aufgelöst werden. Der Salpeter eignet sich demnach sehr gut dazu, um aus Metallen Metalloxyde zu machen.

Versuch c. Legt man einen Salpeterkrystall auf eine glühende Kohle, so sprüht er lebhaft, er ver-

pufft. Auch hierbei wird die Salpetersäure zersetzt und ihre plötzliche Verwandlung in zwei Luftarten ist die Ursache des erwähnten Sprühens. Der freiwerdende Sauerstoff findet aber in der Kohle einen Körper, mit dem er sich verbinden kann; die entweichenden Gasarten sind demnach Kohlensäure und Stickstoff. Ein Theil der gebildeten Kohlensäure vereinigt sich mit dem zurückbleibenden Kali. Aus KO, NO_3 und $2\frac{1}{2} \text{C}$ entstehen KO, CO_2 , ferner $1\frac{1}{2} \text{CO}_2$ und N . Die rückständige, auf der Kohle festgeschmolzene Salzmasse reagirt basisch und braust mit Säuren, sie ist kohlensaures Kali oder Pottasche. Körper, die leicht anbrennen sollen, werden oft mit einer Auflösung von Salpeter getränkt, z. B. Feuerschwamm, Luntten etc.

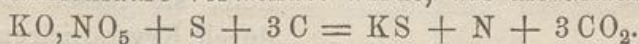
Wird Salpeter mit Schwefelsäure erhitzt, so entweicht die Salpetersäure (184).

Thierische Stoffe werden durch Salpeter vor Fäulniss geschützt; man wendet ihn deswegen zum Einpökeln des Fleisches an.

Schiesspulver.

287. *Bereitung. Versuch a.* 24 Grm. Salpeterpulver, 4 Grm. Kohlenpulver und 4 Grm. Schwefel werden in einem Mörser genau gemischt; man nennt dieses Pulver Mehlpulver. Einige Messerspitzen davon werden auf einen Stein geschüttet und durch einen glimmenden Span entzündet: es entsteht eine lebhaftere Verpuffung. Das übrige Pulver stosse man mit einigen Tropfen Wasser so lange zusammen, bis ein Teig entsteht, den man durch einen blechernen Durchschlag drückt. Die erhaltene, fadenförmige Masse wird, wenn sie halb trocken geworden, durch gelindes Reiben mit den Fingern zu kleinen Körnchen zertheilt; diese sind Schiesspulver.

Verpuffung. Versuch b. Man lege auf ein Stückchen Eisenblech etwas Schiesspulver und entzünde es: die Verpuffung erfolgt noch schneller, d. h. die Gasentwicklung noch plötzlicher, als bei dem Mehlpulver, weil das gekörnte Schiesspulver lockerer auf einander liegt und viel mehr Zwischenräume lässt als das pulverisirte. Man nahm bisher an, dass die Verbrennung des Schiesspulvers so erfolge, dass sich aus dem Kali des Salpeters Schwefelkalium erzeuge und dessen Sauerstoff auch noch zur Bildung von Kohlensäure verwendet werde, wie die Gleichung zeigt:

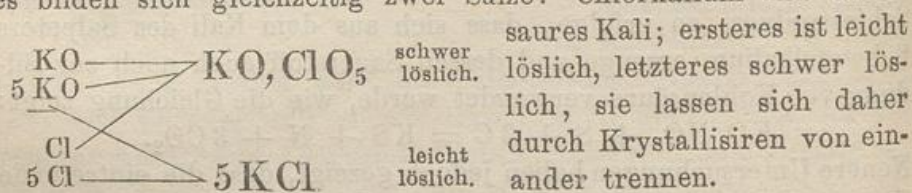


Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die eintretende Zersetzung viel complicirter ist und dass einerseits der verbleibende feste Rückstand vorherrschend aus schwefelsaurem und kohlen-saurem Kali mit nur sehr wenig Schwefelkalium besteht, andererseits aber sich neben dem Stickstoff und der Kohlen-säure aus dem in der Kohle noch vorhandenen Wasserstoff und Sauerstoff auch noch andere Gasarten, nämlich freier Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd erzeugen. Geht die Verpuffung des Schiesspulvers in einem abgesperrten Raume, z. B. in einem Gewehre, vor sich, so wird sie zur Explosion oder Detonation. Die plötzlich aus dem Pulver entbundenen erhitzten Gase befinden sich hier in einem mehrhundertfach comprimierten Zustande und äussern daher vermöge ihrer Expansivkraft einen so mächtigen Druck auf die Wände des Gewehres und der Patrone aus, dass sie im Stande sind, entweder die letztere fortzuschleu-

dern oder den Lauf des Gewehres zu zertrümmern. Der bei der Verbrennung bleibende Rückstand wird bald feucht an der Luft, denn kohlensaures Kali und Schwefelkalium sind ein Paar hygroskopische Körper; er entwickelt einen Geruch nach faulen Eiern, denn aus dem Schwefelkalium erzeugt sich Schwefelwasserstoff (280); zugleich schwärzt sich das Eisenblech, weil es, ganz so wie bei Versuch d. 148, auf der Oberfläche zu schwarzem Schwefel-eisen wird. Gleiches geschieht mit den eisernen Läufen der Schiessgewehre.

Chlorsaures Kali (KO, ClO_5).

288. Bereitung. Dieses Salz kann, wie schon seine Formel zeigt, gleichsam als ein Bruder des Salpeters angesehen werden; seine Gemüthsart aber ist im Vergleich zu diesem noch ungleich unbändiger und heftiger, da die Chlorsäure noch viel leichter zerlegt wird als die Salpetersäure. Um dasselbe zu bereiten, leitet man Chlorgas in eine heisse Auflösung von Kali. Der Vorgang dabei wird sich aus dem nebenstehenden Schema erklären: es bilden sich gleichzeitig zwei Salze: Chlorkalium und chlor-



289. Eigenschaften. *Versuch a.* Durch blosses Erhitzen zerfällt das chlorsaure Kali sehr leicht in Sauerstoff und Chlorkalium; man benutzt es daher zur Sauerstoffbereitung, wie bei Nr. 60 gezeigt wurde. — Mit Metallen erhitzt, verwandelt es diese, dem Salpeter gleich (286), in Oxyde. — Mit Salzsäure erhitzt, liefert es Chlor. Dieses kommt aber nicht aus dem chlorsauren Kali, sondern aus der Salzsäure, welcher durch den Sauerstoff der Chlorsäure, auf dieselbe Weise wie durch den Sauerstoff des Braunsteins oder der Salpetersäure, ihr Wasserstoff entzogen wird (166. 247).

Verpuffung. *Versuch b.* Auf glühende Kohle gestreut, verpufft es noch lebhafter, als Salpeter; der freiwerdende Sauerstoff verursacht eine höchst energische Verbrennung der Kohle.

Es ist deshalb ein Hauptbestandtheil der bunten Feuerwerksätze. Das weisse Schiesspulver besteht aus 49 chlorsaurem Kali, 28 Kaliumeisencyanür und 23 Zucker, woraus beim Verbrennen Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Wassergas entbunden werden.

Beim Pulvern und Mischen des chlorsauren Kalis ist die grösste Vorsicht zu beobachten, da es schon durch starkes Reiben und Stossen explodiren kann. Will man es fein reiben, so muss man es jederzeit vorher mit einigen Tropfen Wasser anfeuchten; das Mischen mit anderen Stoffen nimmt man nur mit den Fingern vor.

Feuererzeugung. *Versuch c.* Man streue einige Krümchen chlorsaures Kali in ein Becherglas und giesse ein wenig Weingeist, und nach diesem einige Tropfen Schwefelsäure hinzu: die Schwefelsäure treibt die Chlorsäure aus, welche sogleich zerfällt; dabei entsteht eine solche Erhitzung, dass sich der Weingeist entzündet.

290. Zündhölzchen. *Versuch.* Man mische einige Krümchen chlorsaures Kali zwischen den Fingern mit ungefähr der Hälfte Schwefelblumen und streue das Gemisch auf Schwefelsäure, die man in ein Bechergläschen gegossen hat: es entsteht ein lebhaftes Knistern und eine Entzündung des Schwefels. Bei den früher gebräuchlichen Tunk- oder Fixfeuerzeugen fand derselbe Vorgang statt. Die Zündhölzchen dazu bereitete man so, dass man Holzstäbchen an dem einen Ende erst in geschmolzenen Schwefel, dann in einen aus chlorsaurem Kali, Schwefel, Zinnober und Gummi arabicum zusammengemischten Brei eintauchte und trocknete. In den Zündfläschchen befand sich mit rauchender Schwefelsäure angefeuchteter Asbest. Sties man nun ein Hölzchen auf letzteren, so bewirkte die haften gebliebene Schwefelsäure eine Verpuffung der Zündmasse und eine Entzündung des Schwefels.

Bei den schwedischen Reibzündhölzchen besteht die Zündmasse aus chlorsaurem Kali und Schwefelantimon, man bringt diese aber, statt durch Schwefelsäure, durch Streichen auf einer aus amorphem oder rothem Phosphor nebst Schwefelkies, Glaspulver und Leim hergestellten Reibfläche zur Entzündung. Durch die bei der Reibung entstandene Wärme wandelt sich

etwas von dem nicht entzündlichen rothen Phosphor in leicht-entzündlichen gewöhnlichen Phosphor um, welcher die Zündmasse zur Verbrennung bringt, die sich von dieser auf das mit Paraffin getränkte Holz weiter verbreitet.

Kieselsaures Kali (Kalisilicate).

291. Das natürlich vorkommende kieselsaure Kali ($\text{K O}, 3 \text{ Si O}_2$) macht einen wesentlichen Bestandtheil vieler Mineralien, namentlich des Feldspaths und Glimmers, wie des Erdbodens, aus. Obwohl in reinem Wasser unlöslich, wird es doch durch kohlensäurehaltiges Wasser bei der Verwitterung langsam gelöst ($\text{K O}, \text{Si O}_2$) und gelangt auf diese Weise einerseits in die Quellwässer, die immer kleine Mengen davon enthalten, andererseits in die Pflanzen, die beide Bestandtheile zu ihrer Ernährung erfordern.

Versuch. Zur künstlichen Bildung von kieselsaurem Kali schmelze man auf einer Holzkohle durch die Löthrohrflamme etwas Kali mit Sand zusammen: man erhält es in diesem Falle

Fig. 119.



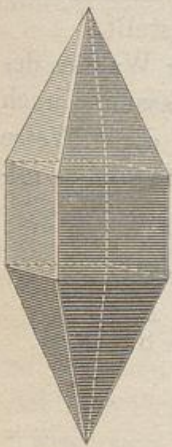
in glasartig-amorpher Form. Viel Sand mit wenig Kali giebt ein fast ganz unlösliches Glas, den Hauptbestandtheil des deutschen Flaschen- und Fensterglases (316). Viel Kali mit wenig Sand liefert dagegen das sogenannte Wasserglas, welches bei längerem Kochen mit Wasser eine dickliche Lösung giebt, welche als ein feuersichernder Anstrich für Holz, Leinwand etc.,

oder zur Herstellung eines wasserdichten Ueberzuges auf Holz- und Mauerwerk, oder zur Fixation von Frescogemälden, oder als ein billigeres Surrogat der Seife beim Reinigen der Wäsche Anwendung findet. In 235 ist die Bereitung einer solchen Lösung auf nassem Wege angegeben.

Saures weinsaures Kali oder Weinstein $\left(\begin{smallmatrix} \text{KO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix}\right), \bar{\text{T}}$.

292. Sauerampfer, Weinranken, unreife Weintrauben etc. schmecken sauer; sie enthalten ein saures Salz, Weinstein (255). Das Kali dazu nehmen diese Pflanzen aus dem Erdboden, die Wein-

Fig. 120.



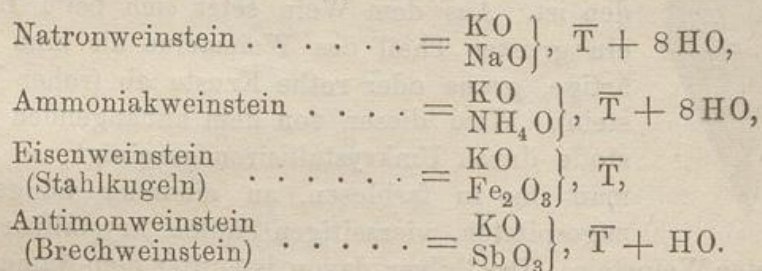
säure aber bereiten sie sich selbst in ihrem Innern auf eine uns noch unbekannte Weise. Auch die reifen Trauben enthalten Weinstein, der saure Geschmack wird aber darin durch den süßen des Zuckers verdeckt, und wir bemerken ihn daher erst dann, wenn der Zucker durch Gährung zu Weingeist, d. h. wenn der Most zu Wein geworden ist. Aus dem Wein setzt sich beim Lagern ein grosser Theil des Weinstein als eine steinartige, graue oder rothe Kruste ab (roher Weinstein). Wird dieser von dem anhängenden Farbstoffe durch Umkrystallisiren gereinigt, so erhält man ihn in farblosen, an einander hängenden, zugespitzten, vierseitigen Säulen krystallisirt (gereinigter Weinstein). Das Pulver davon ist unter dem Namen *Cre-mor tartari* bekannt genug. Die Weinsäure ist eine zweibasische Säure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$), sie ist im Weinstein, wie die Formel der Ueberschrift andeutet, mit 1 Aeq. Kali und 1 Aeq. basischem Wasser verbunden. In Nr. 255 ist seine Zusammensetzung noch nach der älteren Ansicht angegeben. Der Weinstein ist sehr schwer löslich in Wasser. Dass er beim Erhitzen zu kohlen-saurem Kali verbrennt, wurde schon bei der Weinsäure angegeben. Man stellt sich die reine Pottasche gewöhnlich aus Weinstein dar.

Neutrales weinsaures Kali $\left(\begin{smallmatrix} \text{KO} \\ \text{KO} \end{smallmatrix}\right), \bar{\text{T}} + \text{HO}$.

293. *Versuch.* Um dieses als Arzneimittel viel gebrauchte Salz zu bereiten, löse man 10 Grm. reine Pottasche in 50 Grm.

Wasser auf, setze 20 Grm. gereinigten Weinstein hinzu und lasse die Mischung unter öfterem Umrühren einen Tag lang an einem warmen Orte stehen. Die Kohlensäure der Pottasche entweicht, das Kali derselben aber tritt an die Stelle des basischen Wasseräquivalents im Weinstein. Die filtrirte Flüssigkeit giebt nach hinlänglichem Abdampfen säulenförmige Krystalle, oder beim Eindampfen bis zur Trockne ein weisses Salzpulver. Dieses Salz ist sehr leicht löslich, zugleich aber auch sehr leicht zersetzbar durch andere, selbst sehr schwache Säuren. Man vermische eine Lösung davon mit Essig: es fällt ein weisses Pulver, Cremor tartari, nieder. Das zweite Aequivalent der Basis wird nämlich durch andere Säuren überaus leicht wieder weggenommen und dadurch das schwer lösliche saure Salz (Weinstein) wieder hergestellt.

Wie in dem vorstehenden Versuche das basische Wasser des Weinstein durch Kali ersetzt wurde, so kann dasselbe auch durch andere Basen ersetzt werden. Man erhält auf diese Weise die sogenannten medicinischen Weinsteine, von denen folgende noch als Arzneimittel gebraucht werden:



Saures oxalsaures Kali oder Kleesalz.

294. Die Blätter des Sauerklees haben auch einen sauren Geschmack; sie enthalten auch ein saures Salz; die Basis desselben ist auch Kali, die Säure aber nicht Weinsäure, sondern Klee-säure oder Oxalsäure. An den Orten, wo der Sauerklee häufig wächst, presst man den Saft davon aus und erhält durch Abdampfen und Umkrystallisiren das Salz in weissen, schwer löslichen Krystallen. Von diesem Salze ist schon in Nr. 260 die Rede gewesen; man benutzt es im gewöhnlichen Leben, um Eisen- und Tintenflecke aus der Wäsche zu entfernen.

Erkennung der Kaliumsalze.

295. Die meisten Kaliumsalze sind in Wasser ziemlich leichtlöslich, von den bekannteren Salzen ist der Weinstein am schwersten (in circa 180 Thln. Wasser) löslich. Versetzt man concentrirte Kalilösungen mit überschüssiger Weinsäure, so erzeugt sich dieses Salz (saures weinsaures Kali) als ein weisser krystallinischer Niederschlag (255). Ein weit genaueres Reagens ist eine Lösung von Platinchlorid, welche selbst in sehr verdünnten Kalilösungen einen krystallinischen, schweren, gelben Niederschlag, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Platinchlorid, hervorbringt. Der Weingeist- oder Gasflamme ertheilen die Kaliumsalze eine bläulich-violette Färbung, ihr Spectrum zeigt eine charakteristische rothe und eine blaue Linie (s. Anhang).

Kaliumsalze als Düngemittel.

296. Thiere und Menschen bedürfen des Kaliums oder Kalis zum Aufbau ihres Körpers wie zur Ausübung ihrer Lebensfunctionen. Bei den Thieren finden wir das Kali immer in der reichlichsten Menge in dem Saft des Fleisches, hauptsächlich mit Phosphorsäure verbunden, bei den Pflanzen in den Blättern und Wurzeln, hauptsächlich in Verbindung mit organischen Säuren. Die Thiere erhalten ihren Kalibedarf von den Pflanzen, die Pflanzen von dem Erdboden. Enthält der letztere nicht die für eine reichliche Ernte nothwendige Menge davon in löslichem Zustande, so wird sich nur eine kärgliche Ernte ausbilden können, wenn man diesen Mangel nicht durch Zufuhr von löslichen oder doch leicht aufschliessbaren Kaliverbindungen, so z. B. durch Urin, Stallmist, Compost, Runkelrübenschempe, Holzasche, Stassfurter Kalisalze u. a. abhilft. Unter den Pflanzen selbst herrscht aber eine grosse Verschiedenheit bezüglich ihres Kalibedarfs. So finden sich beispielsweise etwa an Kali in 1000 Pfd. völlig trockner Pflanzenmasse: von Nadelholz $\frac{1}{2}$ Pfd., von Laubholz 1 Pfd., von Reisigholz 2 Pfd., von Roggenstroh 8 Pfd., von Haferstroh 10 Pfd., von Wiesenheu 18 Pfd., von Kleeheu 20 Pfd., von Kartoffelknollen 24 Pfd., von Runkelrüben 35 Pfd., von Taback 50 bis 60 Pfd. u. s. f. Es erhellt hieraus, dass die eine Pflanzenart dem Boden viel mehr Kali zu entziehen vermag als die andere, und dass ein Boden für eine Pflanzenart an Kali erschöpft sein kann, während sein Kaligehalt für eine andere noch hinreicht.

Natrium (Na).

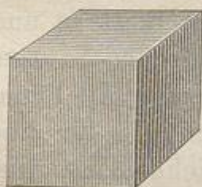
(Aeq.-Gew. = 23 [Sodametal]. — Specif. Gew. = 0,97.)

— 1807 von Davy entdeckt. —

Chlornatrium oder Kochsalz (NaCl).

297. Eigenschaften. *Versuch a.* Man schütte zu $2\frac{3}{4}$ Thln. kalten Wassers 1 Thl. Kochsalz: es wird sich beim Umrühren vollständig auflösen; man setze noch etwas Salz hinzu: es wird nichts mehr davon gelöst. Der Versuch wird wiederholt, nur mit heissem statt kaltem Wasser: der Erfolg ist genau derselbe. Das Kochsalz hat die auffallende Eigenthümlichkeit, dass es in kaltem und heissem Wasser gleich löslich ist. Von fast allen anderen Salzen löst heisses Wasser mehr auf als kaltes. Man stelle die eine dieser Auflösungen an einen warmen Ort: es bilden sich beim allmäligen Verdampfen regelmässige, durch-

Fig. 121.



sichtige Würfel von Kochsalz. Die andere Auflösung wird in einem Schälchen unter Umrühren eingekocht: sie giebt ein krümliches, undurchsichtiges Salzpulver (gestörte Krystalle). Wie zuletzt angegeben, verfährt man bei der Darstellung des Kochsalzes im Grossen; daher die krümliche Beschaffenheit des gewöhnlichen Kochsalzes.

Kochsalz mit Krystallwasser. *Versuch b.* Stellt man eine Kochsalzlösung bei starker Winterkälte ins Freie, so erzeugen sich in derselben durchsichtige, säulenförmige Krystalle, die über $\frac{1}{3}$ Wasser enthalten. Auf die Hand gelegt werden diese schnell trübe und zergehen zu einem Brei, in dem man zahllose kleine Würfel wahrnimmt. Dieser Versuch zeigt recht deutlich:

1) Wie ein und derselbe Körper bei verschiedener Temperatur verschiedene Gestalten annehmen kann; das Kochsalz krystallisirt gewöhnlich (wasserfrei) in Würfeln, in der Kälte (wasserhaltig) in Säulen.

2) Welchen grossen Einfluss die Temperatur auf die Verwandtschaften der Körper zu einander hat. Ueber dem Eispunkte hat das Kochsalz keine Affinität zum Wasser, man erhält wasserfreie Würfel; unter dem Eispunkte hat es Affinität zu ihm, man

erhält Säulen, die aus einer chemischen Verbindung von Kochsalz und Wasser bestehen.

3) Wie leicht manche chemische Verwandtschaftsbande wieder zerrissen werden können; die Wärme der Hand reicht schon hin, um die Affinität des Kochsalzes zum Wasser aufzuheben.

Verknistern des Kochsalzes. *Versuch c.* Man erhitze ein wenig Kochsalz auf einem Platinbleche: es knistert lebhaft und wird zum Theil weggeschleudert; das übrig gebliebene schmilzt, wenn das Blech stark glüht. Das Verknistern rührt von einer Spur Wasser (Verknisterungs- oder Decrepitationswasser) her, welches im Innern der Krystalle zurückgeblieben ist; beim Erhitzen dehnt sich dieses aus und sprengt die Krystalle auseinander.

Bestandtheile. Das Kochsalz wurde bei den früheren Versuchen schon zweimal künstlich dargestellt, nämlich einmal aus Natrium und Chlor, dann aus Soda und Salzsäure; seine Bestandtheile sind also schon bekannt. Es hat die Formel NaCl . Ist Wasser dabei, so kann man es auch als salzsaures Natron ansehen, denn $\text{NaCl} + \text{HO}$ ist dasselbe wie NaO, HCl .

298. Vorkommen des Kochsalzes. Erde und Meer sind reich an Kochsalz, wir haben daher keine grosse Mühe, es uns in grosser Menge zu verschaffen. An manchen Orten findet es sich im Innern der Erde in mächtigen Lagern und man hat nur nöthig, es herauszubrechen und heraufzuschaffen. Dieses Salz sieht wie ein durchsichtiger Stein aus, und man nennt es deswegen Steinsalz. Bei den Lagern in Stassfurt und Erfurt enthalten die oberen, bitteren Schichten, Abraumsalz genannt, reichliche Mengen von Kali- und Talkerdesalzen und werden auf diese verarbeitet oder als Düngemittel benutzt (281). Da, wo das Steinsalz mit Steinen und Erden gemengt vorkommt, bohrt man ein Loch bis in die Mitte des Lagers, lässt Wasser hinablaufen und pumpt es wieder heraus, wenn es sich mit Kochsalz gesättigt hat. In der Bergmannssprache heisst Kochsalzlösung Salzsoole, daher der Name: künstliche Soole. Das Wasser wird durch Abdampfen wieder vertrieben. An anderen Orten findet man Quellen, die Kochsalz aufgelöst enthalten, sogenannte natürliche Soolen. Diese entstehen jedenfalls dadurch, dass

das in die Erde einsickernde Wasser, welches an einer tieferen Stelle als Quell erscheint, unterwegs über ein Lager von Steinsalz hinwegläuft.

Salinen. Da die natürlichen Soolen gewöhnlich viel mehr Wasser enthalten, als zur Lösung des Salzes nöthig ist, so sucht man in den Salzsiedereien oder Salinen das Wasser zuerst auf eine billigere Weise als durch Feuer zu entfernen, nämlich durch Luftzug. Man pumpt das Salzwasser zu dem Ende auf ein hohes, mit Dornenreisig ausgelegtes Gerüst (Gradirhaus) und lässt es von da tropfenweise durch die Dornen herabfallen. Es breitet sich auf den Holzzweigen aus und bietet auf diese Weise der durchziehenden Luft eine sehr grosse Oberfläche dar, wodurch eine rasche Verdunstung bewirkt wird. Alles natürliche Salzwasser enthält Gyps aufgelöst; dieser sondert sich, weil er schwer löslich ist, zuerst ab und überzieht die Zweige mit einer steinartigen Rinde (Dornenstein). Ist der grösste Theil des Wassers verdunstet, so kocht man die concentrirte (starke) Soole unter stetem Umrühren in grossen Pfannen vollends ein, schöpft das ausgeschiedene, krümlige Kochsalz aus und trocknet es. Während des Abdampfens setzt sich am Boden der Pfannen eine feste Salzkruste ab (Pfannenstein), welche hauptsächlich aus Glaubersalz und Gyps (schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalk) besteht und zur Gewinnung von Glaubersalz verwendet wird. Zuletzt bleibt eine dickliche Flüssigkeit übrig, sogenannte Mutterlauge, aus der sich kein Kochsalz weiter abscheidet; sie enthält die in der Soole vorhandenen leichtlöslichen, fremdartigen Salze, z. B. Chlorkalcium, Chlormagnesium und Brommagnesium, und wird zu Bädern und zur Darstellung von Brom benutzt.

Seesalz. In warmen Ländern bereitet man sich auch Kochsalz aus dem Seewasser, welches man in flachen Teichen durch die Wärme der Sonne austrocknen lässt. Dieses Salz heisst Seesalz und hat, weil es zugleich Bittererdesalze enthält, einen bitterlichen Geschmack. 100 Pfd. Seewasser enthalten ungefähr $2\frac{1}{2}$ Pfd. Kochsalz und 1 Pfd. andere Salze.

299. Kochsalz in Thieren und Pflanzen. Kleine Mengen von Kochsalz finden sich fast in jedem Quellwasser, in jedem Erdboden, in jeder Pflanze. Sollen wir diese allgemeine Ver-

breitung des Kochsalzes für eine zufällige halten? Mit nichten. Das ist der hohe geistige Nutzen der Naturwissenschaften, dass wir durch sie in den wunderbaren Einrichtungen der Natur nicht das Spiel des Zufalls, sondern das Walten einer ewigen Weisheit erkennen lernen. Wir finden das Kochsalz überall in der Natur, weil es für das Leben der Thiere und Pflanzen unentbehrlich ist. Ohne Kochsalz erfolgt keine vollkommene Verdauung der Speisen in unserem Magen, wir halten es daher mit Recht für eine Universalwürze unserer Nahrungsmittel. Die Thiere finden es in dem Fleische und den Pflanzen, durch welche sie sich ernähren. Die Pflanzen empfangen es aus dem Erdboden, wie durch den Regen, und es ist bekannt genug, dass wir durch Düngesalz, welches ein unreines Kochsalz ist, die Tragkraft unserer Felder in manchen Fällen erhöhen können.

Vielfache Anwendung findet das Kochsalz auch zum Conserviren von Thier- und Pflanzenstoffen; es hat nämlich die Fähigkeit, die chemischen Zersetzungen, welche wir Fäulniss und Verwesung nennen, aufzuhalten. Fleisch und Häringe werden eingesalzen; das Bauholz erhält eine längere Dauer, wenn es sich mit starkem Salzwasser durchzogen hat etc.

Schwefelsaures Natron oder Glaubersalz ($\text{NaO}, \text{SO}_3 + 10\text{HO}$).

300. Verhalten gegen Luft und Hitze. Wie man die meisten Kalisalze, Kali und Kalium aus dem Stassfurter Abraumsalze (früher aus der Pottasche) darstellt, so bereitet man sich die meisten Natronsalze, Natron und Natrium aus dem Kochsalze.

Fig. 122. Hierbei sind aber oft Umwege einzuschlagen, da das Chlor nicht so leicht von dem Natrium wegzubringen ist, als die Kohlensäure von dem Kali. Zuerst verwandelt man immer das Chlornatrium in schwefelsaures Natron. Dieses Salz ist schon aus dem Vorigen bekannt, denn es bleibt bei der Salzsäurebereitung (241) in der Retorte zurück, wenn man Kochsalz mit Schwefelsäure erhitzt. Im gewöhnlichen Leben wird es unter dem Namen Glaubersalz oft als ein beliebtes Arzneimittel eingenommen. Diesen Namen erhielt es nach seinem Entdecker,



dem Arzte Glauber. Wir finden es auch in vielen Mineralwässern, z. B. in dem Carlsbader und Püllnaer Wasser, und in dem Pfannensteine und der Mutterlauge der Salinen, wie bei dem Kochsalze angeführt wurde. Es ist leicht löslich, krystallisirt in vierseitigen und sechsseitigen Säulen, und hat einen salzig-bitterlichen Geschmack.

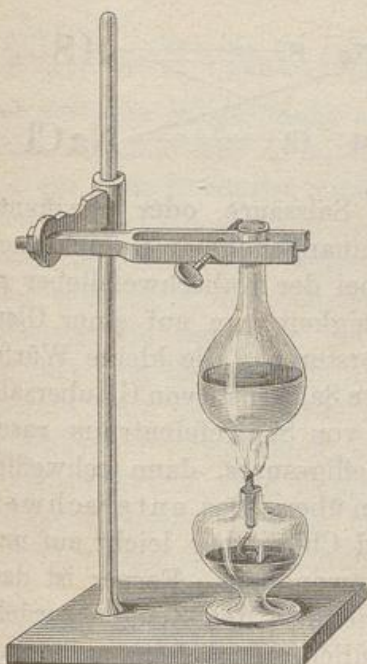
Verwittern. *Versuch a.* Man lege 20 Grm. durchsichtiges, krystallisirtes Glaubersalz an einen warmen Ort: es bedeckt sich mit einem weissen Beschlage und zerfällt endlich zu Pulver, es verwittert. Das erhaltene Pulver wiegt kaum noch 10 Grm. Was verloren gegangen, war Wasser; das Glaubersalz enthält über die Hälfte seines Gewichtes (56 Proc.) Krystallwasser. Man sieht hierbei recht deutlich, wie dieses gebundene Wasser es ist, was dem Salze seine Form und Durchsichtigkeit giebt; beide gehen verloren, so wie das Wasser durch die Wärme verdunstet, sie erscheinen aber wieder, wenn man das pulverige, wasserfreie Salz in kochendem Wasser löst und die Lösung erkalten lässt. Pottasche ist ein zerfliessliches Salz, Kochsalz ein luftbeständiges, Glaubersalz ein verwitterndes. Salze, welche verwittern, müssen wohl verstopft an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Schmelzen. *Versuch b.* Wird ein Glaubersalzkrystall auf Kohle durch das Löthrohr erhitzt, so schmilzt er bald, weil er sich in seinem Krystallwasser auflöst (wässriger Fluss); dann wird er trocken, wenn das Wasser verjagt ist; endlich aber schmilzt er in der Glühhitze zum zweiten Male (feuriger Fluss). Bei den Salzen, welche kein Krystallwasser enthalten, tritt nur die letzte Art des Schmelzens in der Hitze ein.

301. Verhalten gegen Wasser. *Versuch a.* In einem kleinen Kochfläschchen erwärme man 20 Grm. Wasser bis zu 33° und erhalte es bei dieser Temperatur, während man nach und nach so lange krystallisirtes Glaubersalz hinzusetzt, als dieses gelöst wird (Fig. 123): es werden sich über 6 Grm. davon auflösen. Erhitzt man die gesättigte Auflösung stärker, so scheidet sich Salz aus (wasserfreie Krystalle); lässt man sie erkalten, so scheidet sich ebenfalls Salz aus (wasserhaltige Krystalle), — ein abermaliges Beispiel davon, wie sehr die Verwandtschaft des Was-

sers zu anderen Körpern mit der Temperatur wechselt. Das

Fig. 123.



Glaubersalz hat die Eigenthümlichkeit, nicht beim Kochpunkte, sondern bei einer niedrigen Temperatur am löslichsten in Wasser zu sein.

Latente Wärme. *Versuch b.* Löst man krystallisirtes Glaubersalz in Wasser auf, so entsteht Kälte; löst man dagegen zerfallenes Glaubersalz in Wasser auf, so entsteht Wärme. Genau dasselbe wird man bemerken, wenn man den Versuch mit Soda und zwar einmal mit krystallisirter und das andere Mal mit calcinirter anstellt. Woher kommt diese Wärme? Sie kommt aus dem Wasser, weil ein Theil desselben sich als Krystallwasser mit dem wasserfreien Glaubersalze oder der wasserfreien Soda

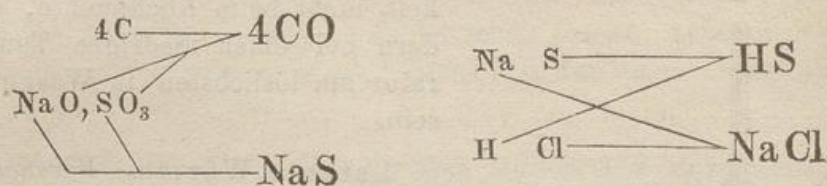
verbindet. Es ist also eine ähnliche Erscheinung wie beim Löschen des Kalkes.

Saures oder zweifach schwefelsaures Natron enthält, wie das entsprechende Kalisalz, noch einmal so viel Schwefelsäure als das neutrale Salz.

Schwefelnatrium (NaS).

302. *Versuch.* Man menge eine Messerspitze wasserfreies Glaubersalz mit einer Messerspitze Kohlenpulver und erhitze das Gemisch auf einer Kohle durch das Löthrohr (Fig. 119): es schmilzt unter lebhaftem Brausen zu einer braunen Masse zusammen, die sich in Wasser zu einer gelblichen Flüssigkeit auflöst. Die Kohle nimmt in der Glühhitze sowohl dem Natron als der Schwefelsäure den Sauerstoff weg und bildet damit Kohlenoxydgas, welches unter Brausen entweicht; Natrium und Schwefel bleiben mit einander verbunden zurück. Man sagt: die Kohle

desoxydirt oder reducirt das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium (Natronschwefelleber).



Tröpfelt man zu der Auflösung Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so entwickelt sich ein unangenehmer Geruch nach Schwefelwasserstoff, gerade wie dies bei der Kalischwefelleber zu bemerken war. Lässt man die Flüssigkeit nun auf einer Glas-
tafel eintrocknen, so erhält man im ersteren Falle kleine Würfel von Kochsalz, im letzteren eine pulverige Salzkruste von Glaubersalz.

An der Luft zieht die Auflösung von Schwefelnatrium rasch Sauerstoff an und geht in unterschwefligsaures, dann schwefligsaures, zuletzt in schwefelsaures Natron über. Das unterschwefligsaure Natron löst Jodsilber und Chlorsilber leicht auf und findet deshalb in der Photographie Anwendung. Ferner ist dasselbe im Stande, das bei der Chlorbleiche in den Zeugen zurückbleibende Chlor zu binden und unschädlich zu machen; es kommt daher unter dem Namen Antichlor im Handel vor.

Kohlensaures Natron oder Soda ($\text{NaO, CO}_2 + 10\text{HO}$).

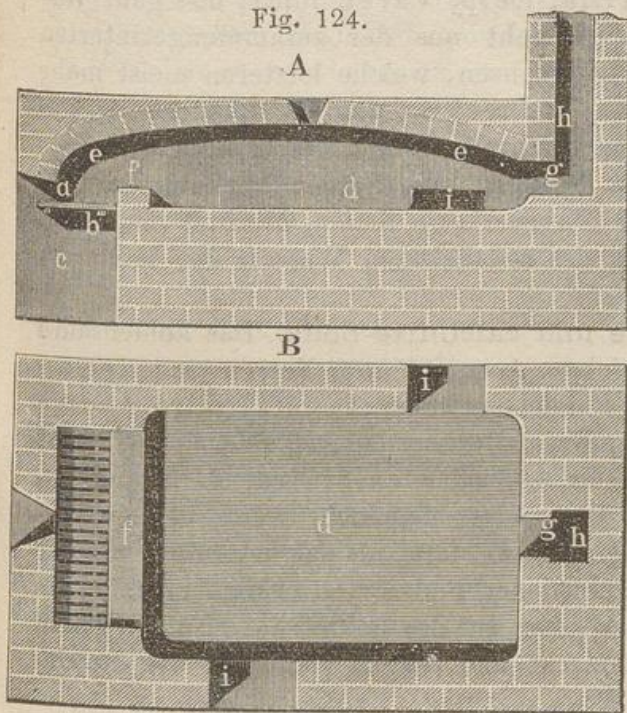
— 1793 von Leblanc zuerst aus Kochsalz dargestellt. —

303. Bereitung im Kleinen. Versuch. Man bereite sich noch einmal Schwefelnatrium auf die eben angegebene Weise, ver-
reibe es, sammt den anhängenden Kohlentheilchen, in einem Mörser mit ungefähr gleichviel Kreide und erhitze es wieder vor dem Löthrohre. Die zusammengebackene Salzmasse wird mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit dann filtrirt. Auf dem Filtrum bleibt ein graues Pulver zurück, welches mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt: es ist Schwefelcalcium noch mit überschüssigem Kalk verbunden. Die Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdampfen auf einer Glasplatte ein weisses Salzpulver, welches alkalisch reagirt und mit Salzsäure braust, ohne jedoch dabei unangenehm zu riechen: es ist kohlensaures Natron (Soda). Der Schwefel ist also an das Calcium der Kreide getreten, der Sauerstoff und

die Kohlensäure der Kreide aber an das Natrium. Aus diesen Vorgängen kann man ersehen, dass man auch in der Chemie, wie im gewöhnlichen Leben, oft auf Umwegen etwas erreichen kann, was auf geradem Wege nicht erreichbar ist. Das Natrium hat zum Chlor eine stärkere Affinität als zum Sauerstoff, wir können daher aus dem Kochsalze nicht direct Natron darstellen; wohl aber können wir durch Schwefelsäure leicht das Haloidsalz in ein Sauerstoffsalz, in schwefelsaures Natron umwandeln. Aus diesem lässt sich die starke Schwefelsäure nicht direct austreiben, wir zersetzen sie daher in Sauerstoff und Schwefel und entfernen nachher den Schwefel durch ein anderes Metall, durch Calcium, welches mit dem Schwefel eine unlösliche Verbindung bildet. Wir gewinnen zwar auch hierbei noch kein freies, sondern kohlensaures Natron, die Kohlensäure ist aber bekanntlich eine so schwache Säure, dass sie mit grosser Leichtigkeit durch andere Säuren vertrieben oder durch Aetzkalk weggenommen werden kann.

304. Sodabereitung im Grossen. Für die Befriedigung

Fig. 124.



des ganz ausserordentlichen Bedarfes an Soda sorgen jetzt die in grossartigstem Maassstabe angelegten Sodafabriken. In ihnen befolgt man zwar in der Hauptsache dieselbe Darstellungsmethode, welche in den vorigen Nummern angegeben worden: a. Umwandlung des Chlornatriums in schwefelsaures Natron, b. Umwandlung des schwefelsauren Na-

trons in Schwefelnatrium, c. Umwandlung des Schwefelnatriums in kohlsaures Natron; jedoch verschmilzt man die zwei Operationen b und c in eine einzige. Man setzt nämlich zu dem Glaubersalze und der Kohle sogleich Kreide oder Kalkstein hinzu und erhitzt das Gemenge. Das Erhitzen geschieht in grossen backofenförmigen Oefen (Fig. 124). *a* ist die Feuerungsthür, *b* der Rost, *c* der Aschenfall, *d* die Heerdplatte, auf welche das Gemenge geschüttet wird, *e* das Gewölbe des Ofens, *g, h* der Schornstein, *ii* Oeffnungen zum Umrühren und Herausnehmen der Schmelzmasse. Solche Oefen heissen Flammenöfen, weil das Erhitzen nicht durch das Brennmaterial selbst, sondern nur durch die über die Brücke *f* streichende Flamme bewirkt wird. Sie gewähren den grossen Vortheil, dass die Asche der Steinkohlen oder des Torfes nicht unter die zu erhitzenden Stoffe kommen kann. Die schlackenartige, aus kohlsaurem Natron, Aetznatron, Schwefelcalcium und Kalk bestehende rohe Soda wird zuletzt mit warmem Wasser behandelt, welches die beiden ersten Substanzen auflöst, die letzten beiden aber ungelöst zurücklässt (Sodarückstände). Manche Fabriken bereiten Soda aus Kryolith (360).

Durch diese künstliche Soda ist die sehr unreine natürliche, welche die Namen Barilla, Kelp, Varec führt, fast ganz verdrängt worden. Diese besteht aus der zusammengesinterten Asche verschiedener Strandpflanzen, welche letzteren meist mehr Natron als Kali enthalten, während in den Landpflanzen, so namentlich in allen unseren Culturpflanzen, neben reichlichem Kali nur sehr unbedeutende Mengen von Natron vorkommen. In Ländern, in denen sich Natronseen finden, gewinnt man auch Soda durch Verdunstung des sodahaltigen Wassers der letzteren.

305. Krystallisirte und calcinirte Soda. Das kohlsaure Natron besteht aus gleichen Aequivalenten Natron und Kohlensäure. Man hat es im Handel entweder krystallisirt — dann enthält es über die Hälfte Krystallwasser (10 Aeq. oder fast 63 Proc.) und verwittert sehr leicht —, oder calcinirt, d. h. geglüht, also ohne Wasser. Das letztere ist demnach, wenn es rein vorkommt, mehr als noch einmal so stark, als das krystallisirte. Die Gehaltsprüfung der verschiedenen Sodasorten erfolgt mittelst des Alkalimeters (272). In Wasser ist das kohlsaure Natron leicht löslich. Die Lösung schmeckt und reagirt alkalisch, wie die des

kohlensauren Kalis. Da die Soda in ihren Eigenschaften fast ganz mit der Pottasche übereinkommt, auch wesentlich billiger ist als diese, so vertritt sie deren Stelle jetzt bei den meisten Gewerben, welche Alkalien zu ihrem Geschäftsbetriebe brauchen, als z. B. zum Waschen und Bleichen, zur Darstellung von Seife und Glas und zu vielen anderen Zwecken (Soda in Mineralwässern s. 306).

Zweifach kohlensaures Natron ($\text{NaO}, \text{CO}_2 + \text{HO CO}_2$).

306. Dieses jetzt viel gebrauchte Salz entsteht, wenn man in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron Kohlensäure einleitet, oder eine trockne Mischung aus 1 Thl. krystallisirtem und 3 Thln. calcinirtem kohlensauren Natron mit überschüssiger Kohlensäure zusammenbringt. Man erhält es im ersten Falle als ein krystallinisches Pulver, im letzteren als eine weisse, zusammengesinterte Salzmasse. Es ist schwerer löslich in Wasser als das einfach kohlensaure Natron, entwickelt aber mit Säuren die doppelte Menge von Kohlensäure; letzterer Eigenschaft wegen findet es allgemeine Anwendung bei der Anfertigung von moussirenden Getränken (199), künstlichen Mineralwässern (Sodawasser etc.), Soda powder und Brausepulver.

Um Brausepulver darzustellen, verreibt man 2 Thle. Weinsäure und 3 Thle. zweifach kohlensaures Natron mit einander. Wirft man dieses Gemisch in Wasser, so bildet sich weinsaures Natron und die Kohlensäure entweicht. Die jetzt so verbreiteten getheilten Brausepulver enthalten gewöhnlich 1 Grm. feingeriebene Weinsteinensäure in weissem Papier und 1,5 Grm. feingeriebenes doppelt kohlensaures Natron in rother oder blauer Papierkapsel.

Beim Erhitzen des trocknen oder gelösten Salzes entweicht die Hälfte der Kohlensäure und das Wasser (273), und einfach kohlensaures Natron bleibt zurück. Alle alkalischen Mineralwässer (Natrokrenen) enthalten zweifach kohlensaures Natron, in ihrem Abdampfungsrückstande findet sich daher einfach kohlensaures Natron. Das sogenannte Carlsbader Salz, welches man aus dem Carlsbader Mineralwasser durch Verdampfung erhält, besteht aus einem Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron.

Natriumoxyd oder Natron (NaO).

(Aeq.-Gew. = 31; als Hydrat = 40.)

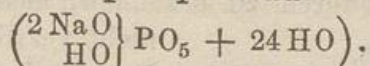
307. Nimmt man der Soda die Kohlensäure, so bleibt Natron (Natriumoxyd) übrig. Dies geschieht durch Kochen einer Sodalösung mit gebranntem Kalk, gerade so, wie es bei dem Kali (274) angegeben worden ist. Die Flüssigkeit, die man auf diese Weise erhält, heisst Aetznatronlauge und hinterlässt nach dem Abdampfen trocknes kaustisches oder ätzendes Natron. Dieses enthält, wie das Aetzkali, noch 1 Aeq. Wasser, welches es selbst beim Glühen nicht abgibt; man bezeichnet es daher richtiger mit dem Namen Natronhydrat (NaO, HO). Das Natronhydrat wirkt ätzend, giebt mit Fetten Seifen, und zwar harte, mit Sand geschmolzen Glas, und ist eine sehr starke Basis, ganz ähnlich wie das Aetzkali, dem es beim Gebrauche im gewerblichen Leben gegenwärtig oft vorgezogen wird.

Natrium (Na).

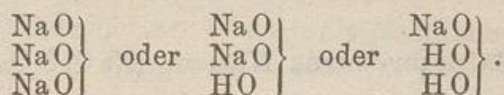
308. Entzieht man dem Natron seinen Sauerstoff, so erhält man Natriummetall. Dieses Metall wird wie das Kalium bereitet und hat auch mit diesem die grösste Aehnlichkeit; es ist silberweiss, weich und geschmeidig wie dieses, und ebenfalls leichter als Wasser. Auf andere Körper wirkt es nicht ganz so heftig, wie sein Verhalten zu Wasser zeigt. Auf kaltem Wasser oxydirt es sich ohne Flamme (85), auf heissem aber entzündet sich der entweichende Wasserstoff und verbrennt mit gelber Flamme; die gelbe Färbung rührt vom Natriumdampf her.

309. Rückblick. Wir sind jetzt von dem verbreitetsten Natronsalze, dem Kochsalze, bis zum einfachen Natrium in der Reihenfolge aufgestiegen, die man zu beobachten hat, wenn man sich diese Körper wirklich darstellen will. Ehe die weiteren Natriumsalze folgen, mag ein flüchtiger Rückblick diese Reihenfolge noch einmal ins Gedächtniss zurückrufen: Aus Kochsalz oder Chlornatrium wird schwefelsaures Natron, aus diesem Schwefelnatrium, daraus kohlensaures Natron, dann Natron und endlich Natrium: $\text{NaCl} - \text{NaO}, \text{SO}_3 - \text{NaS} - \text{NaO}, \text{CO}_2 - \text{NaO} - \text{Na}$.

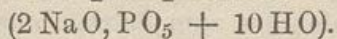
Dreibasisch phosphorsaures Natron



310. *Versuch.* Man neutralisire in Wasser gelöste Soda mit aus Knochen bereiteter (kalkhaltiger) Phosphorsäure und verdampfe die von dem sich hierbei ausscheidenden phosphorsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit bis zum Salzhäutchen: es werden beim Erkalten sich daraus durchsichtige Krystalle absetzen, die über die Hälfte Krystallwasser enthalten, leicht verwittern und mit Silberauflösung einen gelben Niederschlag ($3 \text{AgO}, \text{PO}_5$) geben. Sie stellen das gewöhnliche phosphorsaure Natron des Handels dar; dreibasisch wird dieses Salz genannt, weil die aus Knochen bereitete (dreibasische) Phosphorsäure neben 2 Aeq. Natron noch 1 Aeq. Wasser so fest hält, dass wir es als zur Basis gehörig betrachten müssen, wie die folgende Nummer deutlicher zeigt. Ein anderes dreibasisches Salz enthält 1 Aeq. Natron und 2 Aeq. basisches Wasser, ein noch anderes 3 Aeq. Natron und kein basisches Wasser. Es können sich also als Basis vertreten:



Zweibasisch phosphorsaures Natron

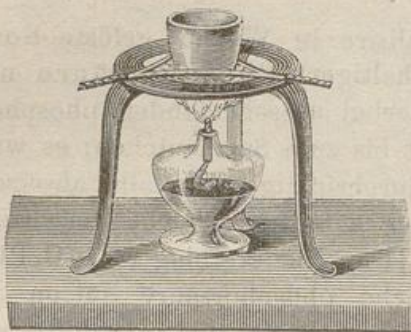


311. Von dem phosphorsauren Natron des vorigen Versuchs lege man einige Krystalle an einen warmen Ort: sie beschlagen weiss und zerfallen endlich zu einem weissen Pulver (verwittern), weil sich das Krystallwasser des Salzes nach und nach verflüchtigt. Man kann auf diese Weise, ohne eine Temperatur von 100° anzuwenden, die 24 Aeq. (oder 63 Proc.) Wasser desselben völlig entfernen, nicht aber das basische Wasseräquivalent, welches erst in der Glühhitze entweicht.

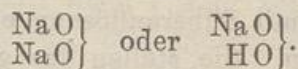
Versuch. Man erhitze die zerfallene Salzmasse in einem Porcellantiegel bis zum Glühen, löse sie nach dem Erkalten in Wasser auf und verdampfe die Lösung: man erhält jetzt beim Abkühlen ein ganz anderes Salz, von anderer Krystallform und mit nur 10 Aeq. (oder 41 Proc.) Krystallwasser, zweibasisches oder

pyrophosphorsaures Natron. Seine veränderten Eigenschaften geben sich noch dadurch zu erkennen, dass es in der Wärme

Fig. 125.



nicht verwittert und mit Silberlösung einen weissen Niederschlag ($2\text{AgO}, \text{PO}_5$) liefert. Ein anderes zweibasisches Salz enthält statt des zweiten Aequivalents Natron 1 Aeq. basisches Wasser. Hier können sich also als Basis vertreten:



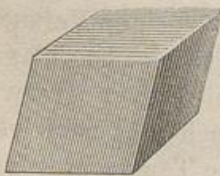
Im einbasisch-phosphorsaureren oder metaphosphorsaureren

Natron ist nur 1 Aeq. Natron mit 1 Aeq. Phosphorsäure verbunden (NaO, PO_5). Aehnlich wie das Natron verhalten sich auch andere Basen zu den drei Modificationen der Phosphorsäure. Die Verbindungen mit Kali und Ammoniak sind meist löslich, die mit den erdigen und metallischen Basen meist unlöslich.

Salpetersaures Natron (NaO, NO_5).

312. *Versuch.* 1 Loth Soda wird in wenig heissem Wasser gelöst und mit Salpetersäure neutralisirt; nach dem Abdampfen bis zum Salzhäutchen scheiden sich Kry-

Fig. 126.



stalle aus von der Form eines verschobenen Würfels (Rhomboëder); sie sind salpetersaures Natron (Natronsalpeter). Auf Kohle verpuffen dieselben wie Kalisalpeter, nur etwas langsamer, haben auch im Uebrigen die grösste Aehnlichkeit mit letzterem. Von diesem Salze

finden sich in Amerika, namentlich in Chili und Peru, grosse Lager in der Erde, und wir bekommen bedeutende Zufuhren davon unter dem Namen Chilisalpeter nach Europa und benutzen es statt des theuern Kalisalpeters zur Darstellung von Salpetersäure und anderen salpetersauren Salzen, sowie auch als ein Düngemittel von stark treibender Kraft. Zur Bereitung von Schiesspulver eignet es sich nicht, weil das so bereitete Pulver feucht wird und zu langsam verpufft.

Borsaures Natron oder Borax ($\text{NaO}, 2\text{BO}_3 + 10\text{HO}$).

313. Die harten, farblosen, meist weiss bestäubten Krystalle, welche im gewöhnlichen Leben den Namen Borax führen, bestehen aus zweifach borsaurem Natron. Die Borsäure ist auf nassem Wege eine sehr schwache Säure; daher kommt es, dass sie, ähnlich der Kohlensäure, die Eigenschaften des Natrons nicht ganz verdecken kann und der Borax laugenhaft schmeckt und rothes Probirpapier bläut. Beinahe die Hälfte des Gewichts der Boraxkrystalle besteht aus Krystallwasser (47 Proc.). Der Borax findet sich fertig gebildet in manchen Seen in Asien (Tinkal); man bereitet ihn jetzt aber auch aus der Borsäure, die aus einigen heissen Quellen Italiens gewonnen wird, indem man diese mit Natron neutralisirt.

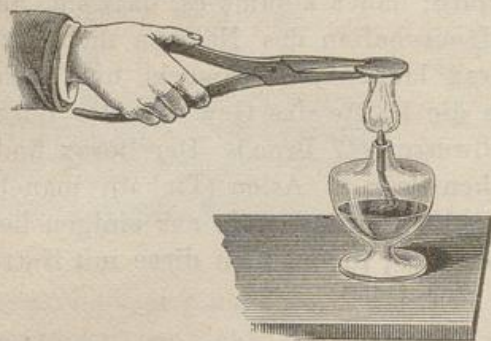
Boraxperle. *Versuch.* Man erhitze etwas Boraxpulver auf Platindraht vor dem Löthrohre: es blähet sich durch den Dampf des entweichenden Krystallwassers zu einer lockeren, schwammigen Masse auf; bei fortgesetztem Erhitzen schmilzt diese zu einer durchsichtigen Glasperle zusammen. Man feuchte die Glasperle mit der Zunge an, drücke sie auf Bleiglätte, damit von letzterer etwas daran hängen bleibe, und halte sie wieder in die äussere Löthrohrflamme: das Bleioxyd wird aufgelöst; die Perle bleibt farblos und durchsichtig. Stellt man gleiche Schmelzproben mit Borax und anderen Metalloxyden an, so wird man gleichfalls eine Lösung der Oxyde, zugleich aber eine Färbung der Perle bemerken, nämlich eine gelbrothe durch Eisenoxyd und Antimonoxyd, eine grüne durch Kupfer- und Chromoxyd, eine blaue durch Kobaltoxyd, eine violette durch wenig Braunstein, eine braunschwarze durch viel Braunstein etc. Wie hier, so verhalten sich diese Metalloxyde auch, wenn sie auf gewöhnliches Glas oder auf Thonwaaren gestrichen und bis zum Schmelzen erhitzt werden. Man nennt sie deswegen Schmelz- oder Glas- und Porcellanfarben (borsaure oder kieselsaure Metalloxyde.)

314. Löthen mit Borax. Wegen der Eigenschaft des Borax, Metalloxyde aufzulösen, benutzt man ihn in der Chemie zur Erkennung von Metalloxyden durch Löthrohrversuche, im ge-

werblichen Leben aber zum Verbinden eines Metalles mit einem andern, zum Löthen.

Versuch. Auf einen Kupferpfennig, den man mit einer Zange in eine Spiritusflamme hält, lege man ein Stückchen Zinn

Fig. 127.



und einen Eisendraht: das Zinn wird zwar schmelzen, aber weder an dem Kupfer noch Eisen festhaften. Nun wiederhole man den Versuch, bestreiche aber zuvor die Kupfermünze und den Draht mit einem Breie aus Boraxpulver und Wasser: der Erfolg ist jetzt ein ganz anderer, denn

das schmelzende Zinn vereinigt sich mit beiden Metallen und der Draht erscheint nach dem Erkalten auf der Münze festgelöthet. Die Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens ist folgende: Metalle haften nur an Metallen, wenn sie reine, glänzende Oberflächen haben; die reine Oberfläche geht beim Erhitzen der Metalle verloren, weil sich durch den Sauerstoff der Luft eine Oxydschicht auf ihnen bildet, sie wird aber wieder hergestellt durch den Borax, der, wenn er schmilzt, das entstandene Oxyd auflöst.

Kieselsaures Natron (Natronsilicate).

315. Wie die Borsäure mit dem Natron eine Verbindung darstellt, die in der Hitze glasartig wird, so giebt auch die der Borsäure sehr ähnliche Kieselsäure (Kieselerde) mit dem Natron, wie auch mit anderen Basen, z. B. mit Kali, Kalk, Bleioxyd, Eisenoxyd etc., glasige (amorphe) Verbindungen. Was wir im gewöhnlichen Leben Glas, Glasur, Email und Schlacke nennen, gehört hierher.

Lösliches Glas. *Versuch.* Man schmelze etwas Soda auf einem Platindrahte vor dem Löthrohr und bringe dann ein wenig feingeriebenen Sand hinzu: es entsteht ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure und später eine klare Perle. Bei

wenig Sand lässt sich das entstandene Glas (basisch kieselsaures Natron) durch lange anhaltendes Kochen in Wasser auflösen; das auf diese Weise oder durch Kochen von feingemahlenem Feuerstein oder Infusorienerde mit starker Natronlauge dargestellte Natronwasserglas findet dieselbe technische Verwendung wie das Kaliwasserglas (291).

Fast unlösliches Glas. Schmilzt man die Soda mit grösseren Mengen von Kieselerde zusammen, so erhält man neutrales oder aber saures kieselsaures Natron, Gläser, welche sich nur sehr schwer in Wasser lösen. Natronsilicate dieser Art sind im Mineralreiche sehr verbreitet, insbesondere mit Thonerdesilicat verbunden (und dann ganz unlöslich), in vielen Arten von Feldspath und anderen Doppelsilicaten.

Ganz unlösliches Glas. Zu einem nicht nur in Wasser, sondern auch in Säuren ganz unlöslichen Glase wird das kieselsaure Natron (oder Kali) erst dann; wenn man mit ihm noch eine zweite, erdige oder metallische Basis, z. B. Kalk oder Bleioxyd, verbindet. Die auf diese Weise erzeugten künstlichen Doppelsilicate stellen unsere gewöhnlichen Glassorten dar.

Glasbereitung.

316. Zur Glasfabrikation dienen hauptsächlich folgende Materialien: a. Quarz, Feuerstein (Flint) oder Sand, b. Pottasche oder Holzasche, c. Soda oder Glaubersalz, d. Kalk oder Kreide, e. Bleiglätte oder Mennige. Diese Substanzen werden feingemahlen mit einander gemengt, in Thontöpfe (Häfen) geschüttet und in einem Ofen so lange erhitzt, bis die Masse gleichmässig flüssig geworden ist. In diesem Zustande lässt sie sich wie Wachs ausdehnen und biegen, ausgiessen und in Formen pressen, zerschneiden und aufblasen und sonach zu allen möglichen Gegenständen verarbeiten; beim Erkalten wird sie spröde und hart. Um die Sprödigkeit in etwas zu vermindern, muss man die Glasachen sehr langsam abkühlen. Schnell erkaltete Glasgefässe springen oft schon, wenn man sie aus einem warmen Zimmer in ein kaltes trägt; durch langsames Erwärmen solcher Gefässe in einem Kessel mit Wasser bis zum Kochen des letzteren und nachheriges sehr langsames Abkühlen lässt sich dieser Fehler einigermaassen verbessern.

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

Zum Färben und Bemalen von Glas wendet man die 313. genannten Schmelzfarben an. Die milchweisse Färbung, welche wir an dem sogenannten Milchglase der Lampenschirme und dem Email der Uhrenzifferblätter bemerken, wird durch feingemahlene Knochenerde oder Zinnoxid hervorgebracht, welche zwei Stoffe von der Glasmasse nicht aufgelöst werden, sondern sich nur mechanisch mit derselben vermengen und sie, ähnlich wie die Kreide das Wasser, undurchsichtig machen. Geschliffen werden die Gläser mit Sand und Smirgel, polirt mit Eisenoxid und Tripel, geätzt durch Flusssäure, durchbohrt auf eine sehr leichte Weise mit einer zerbrochenen Feile, die man öfters mit Terpentinöl befeuchtet.

Die zwei Hauptgattungen von Glas sind:

- a. Kron- oder böhmisches Glas (Kalkglas), bestehend aus Kali (Natron), Kalk und Kieselerde = Kalikalksilicat oder Natronkalksilicat. Das erstere ist sehr hart und schmilzt sehr schwer, ist also für chemische Zwecke das brauchbarste.
- b. Flint- oder Krystallglas (Bleiglas), bestehend aus Kali, Bleioxid und Kieselerde = Kalibleioxydsilicat. Dieses ist zwar schwerer und lichtbrechender als das vorige, zugleich aber weicher und leichter schmelzbar; auch widersteht dasselbe den starken Laugen und Säuren nicht so vollständig als das Kalikalkglas.

Das gewöhnliche Flaschenglas enthält dieselben Bestandtheile wie das Kronglas, ausserdem aber noch kieselsaures Eisenoxid, wodurch es braungelb, oder kieselsaures Eisenoxydul, wodurch es grün bis schwarz gefärbt wird. Dieses Eisen rührt von den unreinen Materialien (gelber Sand und Holzasche) her, welche zur Darstellung der ordinären Glassorten angewendet werden.

Erkennung der Natriumverbindungen.

317. Die Natriumsalze sind den Kaliumsalzen sehr ähnlich, viele derselben verwittern in der Wärme, weil sie sehr bedeutende Mengen von Krystallwasser in sich schliessen. Durchs Löthrohr auf Platindraht erhitzt, färben sie die äussere Flamme intensiv gelb, ebenso die Spiritusflamme. Im Spectralapparat ge-

ben sie eine sehr charakteristische gelbe Linie. Antimonsaures Kali erzeugt in neutralen oder alkalischen Natronlösungen einen weissen, krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron.

Systematische Zusammenstellung der Kalium- und Natriumverbindungen.

Metalle: Kalium.	Natrium.
Oxyde: Kaliumoxyd oder Aetzkali.	Natriumoxyd oder Aetznatron.
Schwefelmetalle: Schwefelkalium oder Kalischwefelleber.	Schwefelnatrium oder Natronschwefelleber.
Haloidsalze: Chlorkalium.	Chlornatrium.
Jodkalium.	Jodnatrium.
Cyankalium.	
Sauerstoffsalze: Kohlensaures Kali oder Pottasche.	Kohlensaures Natron oder Soda.
Zweifach kohlensaures Kali.	Zweifach kohlensaures Natron.
Chlorsaures Kali.	Chlorsaures Natron.
Salpetersaures Kali oder Salpeter.	Salpetersaures Natron oder Chilisalpeter.
Schwefelsaures Kali.	Schwefelsaures Natron oder Glaubersalz.
Zweifach schwefels. Kali.	Zweifach schwefelsaures Natron.
Schweiffigsaures Kali.	Schweiffigsaures Natron.
Unterschweiffigsaures Kali.	Unterschweiffigsaures Natron.
Phosphorsaures Kali, ein-, zwei-, dreibasisch etc.	Phosphorsaures Natron, ein-, zwei-, dreibasisch etc.
Basisch kieselsaures Kali.	Basisch kieselsaures Natron.
Neutrales kieselsaures Kali.	Neutrales kieselsaures Natron.
Saures kieselsaures Kali.	Saures kieselsaures Natron.
Weinsaures Kali.	Zweif. borsaures Natron od. Borax.
Zweifach weinsaures Kali oder Weinstein etc.	Weinsaures Natron.
Zweifach oxalsaures Kali oder Kleesalz etc.	Kali- } Natron- } Weinstein.

L i t h i u m (Li).

(Aeq.-Gew. = 7. — Specif. Gew. = 0,59.)

— 1715 von Arfvedson entdeckt. —

318. Das Lithium kommt nur spärlich in einigen Mineralien, z. B. dem Lithionglimmer, vor, spurenweise jedoch auch in einigen Mineralwässern, in der Ackererde, der Holzasche, dem Tabacksrauche und anderen. Es ist silberweiss, weich und so leicht, dass es auf Steinöl schwimmt; auf Wasser gelegt, oxydirt es sich, wie das Natrium, zu Lithiumoxyd oder Lithion, welches als Hydrat dem Kalihydrat ähnlich ist. Die Lithiumsalze färben die Weingeist- und Löthrohrflamme carminroth und geben auch eine carminrothe Spectrallinie. Das phosphorsaure Lithion ist unlöslich, das kohlensaure Lithion schwer löslich, das Chlorlithium sehr leicht löslich.

C a e s i u m (Cs) und R u b i d i u m (Rb).

(Aeq.-Gew. = 133.)

(Aeq.-Gew. = 85,4.)

— 1861 von Bunsen und Kirchhoff entdeckt. —

319. Diese zwei Metalle haben insbesondere dadurch ein ungewöhnliches Interesse erregt, dass man die erste Kunde von ihrer Existenz bei optischen Untersuchungen erlangte, welche zugleich zu einer neuen Erkennungsmethode vieler Körper von kaum glaublicher Schärfe führten (siehe Spectralanalyse). Die Namen Caesium und Rubidium sollen daran erinnern, dass die Salze des ersteren zwei charakteristische hellblaue, die des letzteren zwei dunkelrothe Spectrallinien geben; im Uebrigen verhalten die Verbindungen derselben sich den entsprechenden Kaliumverbindungen so ähnlich, dass sie kaum von diesen unterschieden werden können. Auch ihr Vorkommen knüpft sich an die letzteren; das in Salzsoolen, Mineralwässern und Pflanzenaschen enthaltene Kalium wird häufig von kleinen Mengen von Caesium und Rubidium begleitet.

A m m o n i u m ($\text{NH}_4 = 18$).

320. Wie der Stickstoff mit 2 Aeq. Kohlenstoff das als ein zusammengesetztes Metalloid anzusehende Cyan darstellt, so lie-

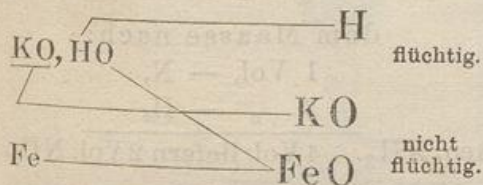
fert derselbe mit 4 Aeq. Wasserstoff eine Verbindung, welche sich wie ein zusammengesetztes Metall und zwar wie ein Alkalimetall verhält, das Ammonium. In freiem Zustande kennt man dasselbe noch nicht, da es sich alsbald in NH_3 (Ammoniak) und H zerlegt; man weiss nur, dass es unter starkem Drucke eine blaue, metallglänzende Flüssigkeit darstellt und mit Quecksilber zu einem Amalgam, mit Schwefel, Chlor und anderen Metalloiden aber zu Verbindungen zusammentritt, welche den Kalium- und Natriumverbindungen sehr ähnlich sind. Ebenso zeigt das Ammoniumoxyd oder Ammon, NH_4O , in seinen Verbindungen mit Säuren ein dem Kali und Natron ganz analoges Verhalten; es ist, wie diese, eine sehr starke Basis, welche man gewöhnlich als eine Verbindung von Ammoniak mit Wasser, $\text{NH}_3 + \text{HO}$, anzusehen pflegt, weil es in diese zerfällt, sobald es aus einer Salzverbindung in Freiheit gesetzt wird.

Ammoniak (NH_3).

(Aeq.-Gew. = 17. — Specif. Gew. [als Gas] = 0,59.)

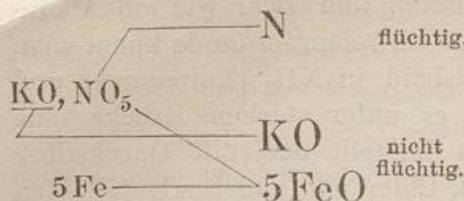
— Lange bekannt; Zusammensetzung 1785 von Berthollet bestimmt. —

321. Ammoniak aus seinen Elementen. *Versuch a.* 4 Grm. feine Eisenfeile und 0,2 Grm. Kalihydrat (Aetzkali) werden genau gemischt und in einem Probirgläschen, welches mit einer gebogenen Glasröhre verbunden ist (Fig. 29), erhitzt. Wenn die atmosphärische Luft entwichen ist, fängt man das sich entwickelnde Gas in einem besonderen Gläschen auf; es lässt sich durch einen brennenden Holzspan entzünden: es ist Wasserstoff. Dieser kommt aus dem Wasser des Kalihydrats, dessen Sauerstoff sich mit dem Eisen verbindet. Das Kali wirkt lediglich in der Weise, dass es das Wasser bis zur Glühhitze festhält: Wasser allein würde sich nur bis 100° erhitzen lassen.



Versuch b. 4 Grm. Eisenfeile und 0,2 Grm. Salpeter werden auf dieselbe Weise erhitzt: man erhält eine Luftart, in der ein brennender Holzspan verlöscht, den bekannten Stick-

stoff. Es geht der Salpetersäure wie dem Wasser: das Eisen entzieht ihr den Sauerstoff und ihr zweiter Bestandtheil, der Stickstoff, wird dadurch in Freiheit gesetzt und entweicht.



Versuch c. Man vereinige die vorigen zwei Versuche zu einem einzigen, man erhitze nämlich 8 Grm. Eisenfeile gleichzeitig mit 0,2 Grm. Kalihydrat und 0,2 Grm. Salpeter, und zwar in einem offenen Probirgläschen: es entwickelt sich weder Wasserstoff noch Stickstoff, sondern eine Verbindung von beiden als eine Luftart von stechendem Geruch, gleich dem des Salmiakgeistes. Ein in das Gläschen gehaltener Streifen von feuchtem rothen Probirpapier wird blau: die neue Luftart ist also basischer Natur; wir nennen sie Ammoniak. Das Ammoniak ist, wie man sieht, eine chemische Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff. Diese beiden Körper vereinigen sich aber nur dann mit einander, wenn sie sich in dem Augenblicke begegnen, wo sie eben aus einer anderen Verbindung frei werden (in statu nascenti); kommen sie erst später zusammen, wenn sie bereits gasförmig geworden sind, so findet keine Vereinigung statt.

322. Bestandtheile des Ammoniaks. Wenn Stickstoff sich mit dem Wasserstoff verbindet, so treten immer zusammen:

dem Gewichte nach:	dem Maasse nach:
1 Aeq. N = 14 Grm. und	1 Vol. — N,
3 „ H = 3 „	3 „ — H,
4 Aeq. liefern 17 Grm. oder 1 Aeq. NH ₃ .	4 Vol. liefern 2 Vol. NH ₃ .

1 Maass N und 3 Maass H liefern nicht 4 Maass Ammoniakgas, sondern nur 2 Maass; das Ammoniakgas nimmt demnach nur einen halb so grossen Raum ein als seine Bestandtheile vorher einnahmen; es tritt bei dieser chemischen Verbindung eine Verdichtung auf $\frac{1}{2}$ ein. 1 Vol. Ammoniakgas enthält $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas. Bei der Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff zu Wasser beträgt die Verdichtung nur $\frac{1}{3}$ (93); bei der Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor zu Salzsäure findet gar keine Verdichtung statt (241). Durch starken

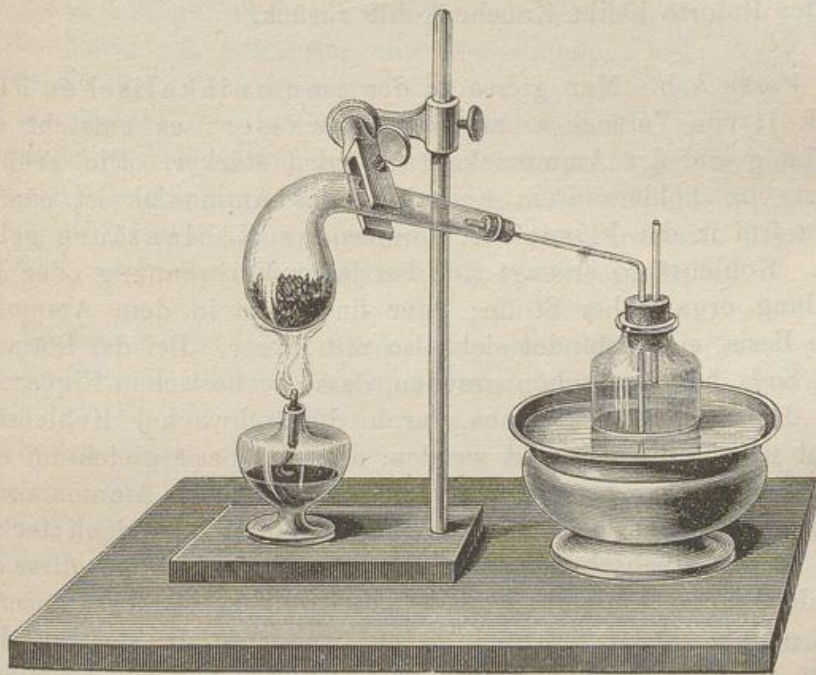
Druck oder starke Kälte lässt sich das Ammoniakgas zu einer Flüssigkeit von nur 0,62 specif. Gewicht verdichten.

Trennt sich von dem Ammoniak 1 Aeq. H, so entsteht Amid, NH_2 , welches man in manchen zusammengesetzten metallischen und anderen Verbindungen antrifft.

323. Ammoniak aus thierischen Stoffen. Ammoniak wird auch gebildet, wenn thierische Stoffe der trocknen Destillation unterworfen, d. h. bei abgeschlossener Luft erhitzt werden. In diesen Stoffen ist jederzeit Stickstoff und Wasserstoff enthalten, welche in dem Momente, wo sie durch die Hitze zur Freiheit gelangen, sich mit einander zu Ammoniak vereinigen. Man schlägt diesen Weg ein, um Ammoniakverbindungen im Grossen darzustellen (Ammoniakbildung bei der Fäulniss siehe Nr. 330).

Versuch a. 20 Grm. Knochen werden gröblich zerstossen und in einer Retorte so lange erhitzt, als noch flüchtige Theile

Fig. 128.



daraus entweichen. Mit der Retorte verbindet man durch eine gebogene Glasröhre ein Fläschchen, welches einen Querfinger hoch mit Wasser gefüllt und zur besseren Abkühlung in eine

Schüssel mit Wasser gestellt wird. In den Kork der Vorlage bringt man noch eine zweite, oben und unten offene Glasröhre, durch welche die Gasarten entweichen können, die von dem Wasser nicht verschluckt werden. Diese riechen sehr unangenehm, der Geruch verschwindet aber, wenn man sie anzündet; die Gase brennen dann mit leuchtender Flamme, wie Steinkohlengas, dem sie auch in ihrer Zusammensetzung sehr nahe stehen. In dem Glase setzt sich ein braunschwarzer Theer ab, der unter dem Namen Stinköl oder Franzosenöl bekannt ist; er wird nach Beendigung der trocknen Destillation von der wässrigen Flüssigkeit mittelst Filtration durch ein zuvor mit Wasser angefeuchtetes Papierfiltrum getrennt. Die durchgelaufene Flüssigkeit hält noch etwas Stinköl aufgelöst und hat deshalb eine braune Farbe und einen sehr unangenehmen Geruch. Neben diesem bemerkt man aber zugleich einen stechenden Geruch nach Ammoniak, welches letztere sich auch durch eingetauchtes rothes Probirpapier kund giebt, dessen Farbe in Blau ungeändert wird. In der Retorte bleibt Knochenkohle zurück.

Versuch b. Man giesse zu der ammoniakalischen Flüssigkeit von Versuch a. etwas Kalkwasser: es entsteht eine Trübung und der Ammoniakgeruch wird stärker. Die Trübung rührt von kohlensaurem Kalk her; das Ammoniak ist nämlich nicht frei in der Flüssigkeit, sondern an Kohlensäure gebunden. Kohlensäure erzeugt sich bei jeder Verbrennung oder Verkohlung organischer Stoffe; hier findet sie in dem Ammoniak eine Basis, sie verbindet sich also mit dieser. Bei der Pottasche und Soda hat man schon gesehen, dass die basischen Eigenschaften des Kalis und Natrons durch die (schwache) Kohlensäure nicht vollständig verdeckt werden, dass die Basis gleichsam noch durchschimmert; ganz ebenso verhält sich auch das Ammoniak: obwohl mit Kohlensäure chemisch verbunden, riecht es doch stechend und reagirt alkalisch oder basisch. Sonst brauchte man diese stinkende, braune Flüssigkeit als ein schweisstreibendes Hausmittel und nannte sie Hirschhornggeist, weil man sie, statt aus Knochen, aus Hirschgeweihen darstellte. Aus demselben Grunde erhielt das daraus dargestellte unreine, brenzlich-kohlensaure Ammoniak den noch jetzt häufig vorkommenden Namen Hirschhornsalz (reines kohlensaures Ammoniak siehe 327).

Die Trennung des Ammoniaks von dem anhängenden Stinköl erfolgt am leichtesten, wenn man das erstere in salzsaures oder schwefelsaures Ammoniak verwandelt.

Chlorammonium, salzsaures Ammoniak oder Salmiak
(NH_4Cl oder NH_3, HCl).

324. *Bereitung. Versuch.* Die bei dem vorigen Versuche erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisirt, mit etwas Knochenkohle gekocht und filtrirt. Die Flüssigkeit ist nach der Filtration weniger gefärbt als vorher, weil sich ein grosser Theil der färbenden Stoffe in die Kohle gezogen hat (114); sie giebt nach hinlänglichem Abdampfen braune Krystalle, die durch wiederholtes Auflösen und Kochen mit Kohle endlich ganz farblos werden. Im Handel kommt der krystallisirte Salmiak gewöhnlich als ein krystallinisches Pulver vor, weil man die Krystallisation durch Umrühren stört (52).

Noch häufiger verkauft man ihn als sublimirten Salmiak in der Form von grösseren, durchscheinenden, sehr festen und zähen Kuchen. Man bereitete dieses Salz schon in frühen Zeiten aus Kameelmist in der Provinz Ammonien in Afrika, daher sein Name *Sal ammoniacum*, oder zusammengezogen Salmiak. In ihm ist, wie in den übrigen Ammoniumsalzen, das Ammoniak durch die (starken) Säuren so vollständig neutralisirt, dass man es nicht mehr durch den Geruch darin wahrnimmt.

Salmiaknebel. *Versuch.* Man schwenke in einem grösseren Becherglase einige Tropfen Salmiakgeist und in einem zweiten einige Tropfen Salzsäure so um, dass die Flüssigkeit sich an den Seitenwänden der Gläser vertheilt, und stürze dann das zweite Glas über das erste: es bilden sich sofort weisse Dämpfe, die bald den ganzen Raum anfüllen und erst nach längerer Zeit sich verdichten. Die Dämpfe sind Salmiak in sehr feiner Vertheilung, der sich inmitten der Luft aus dem in diese abgedunsteten Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas erzeugte. Hierbei vereinigt sich genau 1 Vol. NH_3 mit 1 Vol. HCl ; der Wasserstoff der Säure macht das Ammoniak zu Ammonium und dieses tritt mit dem Chlor zu einem neutralen Haloidsalze zusammen. Kleine Mengen von Ammoniak geben sich beim Entweichen dadurch zu

erkennen, dass sie um einen mit Salzsäure benetzten Glasstab herum Nebel bilden.

325. Eigenschaften. Salmiak ist flüchtig. *Versuch a.* Man halte etwas Salmiak auf einem Platinblech über eine Spiritusflamme: er verfliegt in weissen Dämpfen. Alle Ammonsalze sind in der Hitze flüchtig; ist die Säure des Salzes nicht flüchtig, z. B. beim phosphorsauren Ammon, so verdampft nur das Ammoniak desselben. Wird der Salmiakdampf in einem kalten Gefässe verdichtet, so erhält man ihn als einen krümlichen oder derben Sublimat.

Salmiak erzeugt Kälte. *Versuch b.* Man schütte Salmiakpulver in Wasser, in das man ein Thermometer gestellt hat: es löst sich leicht auf und die Quecksilbersäule sinkt bedeutend, weil bei der Verflüssigung Wärme gebunden wird. Man kann auf diese Weise künstliche Kälte erzeugen.

Salmiak und Kalk. *Versuch c.* Wird Salmiak — oder ein anderes Ammoniumsalz — mit gebranntem Kalk oder Kali zusammengerieben, so entwickelt er, weil der Kalk oder das Kali ihm die Salzsäure (328) entzieht, einen starken Ammoniakgeruch. Man braucht dieses Gemenge zuweilen zum Füllen von Riechfläschchen; auch benutzt man dieses Verhalten, um das Ammoniak in seinen Verbindungen zu erkennen. Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks oder Ammoniums dient Platinchlorid, welches damit einen gelben Niederschlag, ein Doppelsalz von Chlorammonium und Platinchlorid (Platinsalmiak), erzeugt, den man jedoch nicht mit dem Kaliumplatinchlorid verwechseln darf (295).

Salmiak und Metalloxyde. *Versuch d.* Man lege ein linsengrosses Stückchen Zinn auf einen blankgescheuerten Kupferpfennig und halte letzteren mit einer Zange in eine Weingeistflamme (Fig. 127); ist das Zinn geschmolzen, so verreise man es mit einem Läppchen auf der Münze: es haftet nicht auf derselben. Nun wiederhole man den Versuch, streue aber zugleich etwas Pulver von sublimirtem Salmiak auf die Kupferfläche: das Zinn wird sich jetzt beim Verreiben gleichmässig ausbreiten. Hierauf gründet sich die wichtige Anwendung des Salmiaks zum Verzinnen und Löthen. Die Salzsäure desselben verbindet sich mit dem durch das Erhitzen gebildeten

Kupferoxyd und dadurch entsteht eine glänzende Kupferfläche, auf welcher das geschmolzene Zinn festhaften kann; daher bemerkt man auch während des Verzinnens einen Geruch nach freiem Ammoniak.

Schwefelsaures Ammon oder Ammoniak
($\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$ oder $\text{NH}_3, \text{HO}, \text{SO}_3$).

326. Wendet man Schwefelsäure statt Salzsäure zur Neutralisation der obigen ammoniakalischen Flüssigkeit an, so erhält man je nach der mehr oder weniger vollständigen Reinigung ein weisses oder braunes Salz, schwefelsaures Ammoniak. Dieses Salz wird jetzt in grossen Mengen als ein werthvolles Nebenproduct bei der Bereitung von Leuchtgas aus Steinkohlen gewonnen, welche immer etwas Stickstoff enthalten. Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen wird deren Stickstoff als Ammoniak entwickelt, welches sich mit dem Leuchtgase verflüchtigt und in dem Wasser, durch welches man das Gas zur Reinigung treibt, auflöst. Aus diesem sogenannten Gaswasser erhält man durch Zusatz von Schwefelsäure, Abdampfen und gelindes Rösten eine schwarze (etwas kohlehaltige) Salzmasse, die als rohes schwefelsaures Ammoniak in den Handel gebracht und theils zur Alaunbereitung, theils als stark treibendes Düngemittel etc. verwendet wird.

Nicht selten enthält diese rohe Waare Rhodanammonium, welches höchst giftig auf lebende Pflanzen wirkt; setzt man zur filtrirten Lösung eines solchen unreinen Salzes einige Tropfen Eisenoxydlösung, so nimmt sie eine blutrothe Farbe an (250).

Kohlensaures Ammon oder Ammoniak
($2\text{NH}_4\text{O}, 3\text{CO}_2$ oder $2\text{NH}_3, 2\text{HO}, 3\text{CO}_2$).

327. Von dem rohen kohlensauren Ammoniak ist schon die Rede gewesen (323); das reine bereitet man sich aus Salmiak und Kreide durch Sublimation.

Versuch. In ein etwa 100 C.-C. fassendes Gläschen mit dünnem Boden (Fig. 128 a. f. S.) schütte man ein Gemisch von 20 Grm. Kreide und 10 Grm. Salmiak, stelle das Glas in ein Sandbad und erhitze es durch eine Lampe. Sowie sich stechende Dämpfe zeigen, stürzt man ein etwas grösseres leeres Glas über das erstere, in dem sich diese Dämpfe bald zu einer weissen

Salzmasse verdichten werden. Es entsteht durch doppelte Wahlverwandtschaft flüchtiges kohlensaures Ammon, welches sublimirt, und Chlorcalcium, welches zurückbleibt, weil es nicht flüchtig ist.

Fig. 129.



Das kohlensaure Ammon (richtiger anderthalb kohlensaures Ammon) ist eine weisse, stark ammoniakalisch riechende, also bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Masse, die an der Luft nach und nach noch mehr Kohlen-

säure anzieht und zu zweifach kohlensaurem Ammoniak wird. Man braucht dieses Salz häufig statt der Hefe zum Auftreiben von Backwaaren, z. B. von Pfefferkuchen, es entweicht in der Hitze in Dampfform aus dem Teige und macht ihn blasig und locker. Da dasselbe sich auch bei der Fäulniss thierischer Stoffe erzeugt, so finden wir stets kleine Mengen davon in der atmosphärischen Luft (110).

Andere Ammoniaksalze lassen sich sehr leicht aus dem kohlensauren Ammoniak dadurch darstellen, dass man die Kohlenensäure desselben durch andere Säuren austreibt. Oxalsaures Ammon dient als Reagens auf Kalk. Phosphorsaures Natron-Ammon findet sich in reichlicher Menge im gefaulten Menschenurin; man gebraucht es unter dem Namen „Phosphorsalz“ häufig als Flussmittel bei Löthrohrversuchen.

Flüssiges Ammon oder Ammoniak (Salmiakgeist)

($\text{NH}_4\text{O} + \text{Wasser}$ oder $\text{NH}_3 + \text{Wasser}$).

328. Versuch. 10 Grm. Salmiak und 20 Grm. gelöschter Kalk werden in einem Apparate, wie Fig. 107 angegeben, mit 60 Grm. Wasser übergossen und dann gelinde erhitzt: der Kalk entzieht dem Salmiak, wie man schon oben gesehen, die Salzsäure und bildet Chlorcalcium und Wasser, während das Ammoniakgas entweicht. NH_4Cl oder NH_3, HCl mit CaO, HO geben $\text{NH}_3, 2\text{HO}$ und CaCl . Das Gas steigt, sowie es aus der Röhre kommt, in die Höhe, da es beinahe um die Hälfte

leichter ist als gewöhnliche Luft, es bläut rothes Lackmuspapier und bildet dicke, weisse Dämpfe von Salmiak, wenn man ein mit Salzsäure befeuchtetes Papier hineinhält. Stellt man nun ein mit 40 Grm. Wasser gefülltes Gläschen unter die Röhre, so dass diese den Boden ziemlich erreicht, so wird das Gas aufgelöst und man erhält Ammoniakwasser (Salmiakgeist oder Salmiakspiritus). Ein Maass sehr kaltes Wasser kann mehr als 600 Maass Ammoniakgas verschlucken und wird dadurch beträchtlich leichter (specif. Gew. = 0,88). Da sonach viel latente Wärme frei werden muss, so stellt man das Vorlageglas zur Abkühlung in kaltes Wasser. In den Kork des Kochfläschchens kann man eine zweite unten und oben offene gerade Röhre einpassen, um das Zurücksteigen des Wassers aus der Vorlage zu verhindern, wenn etwa die Erhitzung zufällig schwächer werden sollte. Diese Röhre muss bis auf den Boden des Fläschchens reichen, weil ausserdem das Gas durch sie entweichen würde (Fig. 99).

Der Salmiakgeist ist um so leichter, je mehr er Ammoniakgas enthält; man kann seine Stärke aus diesem Grunde sehr genau durch das specifische Gewicht ermitteln. Bei dem Salmiakgeist des Handels beträgt dasselbe gewöhnlich 0,92. Die wichtigsten Eigenschaften des Ammoniaks sind schon aus dem Früheren bekannt. Wegen seiner ätzenden Eigenschaften wird es auch Aetzammoniak oder kaustisches Ammoniak genannt. Es ist nächst dem Kali und Natron die stärkste Basis. In dem Salmiakgeist kann man sich das Ammoniak auch mit 1 Aeq. Wasser chemisch verbunden als Ammon oder Ammoniumoxyd denken, wodurch eine vollständige Analogie mit der ihr so ähnlichen Aetzkalilauge und Aetznatronlauge hergestellt würde.

Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffammoniak (NH_4S oder NH_3, HS).

329. *Versuch.* Man entwickle, wie 146 angegeben, Schwefelwasserstoffgas, leite es aber, statt in Wasser, in Salmiakgeist, und zwar so lange, als noch Gas aufgenommen wird; dann setze man der Flüssigkeit noch nahezu ebensoviel Salmiakgeist zu, als man erst angewendet hatte. Die farblose Flüssigkeit enthält jetzt Einfach-Schwefelammonium oder eine Verbindung von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und besitzt einen sehr

widerwärtigen Geruch. Sie ist eins der wichtigsten Reagentien auf Metalle, wie dies später ausführlicher gezeigt werden wird. Man muss sie in wohlverstopften, kleinen Gläsern aufbewahren, weil sie sich in Berührung mit der Luft zersetzt und gelb wird indem sich Ammoniak und Wasser ausscheiden und Zweifach-Schwefelammonium (NH_4S_2) und noch höhere Schwefelungsstufen erzeugen, aus denen sich endlich aller Schwefel abscheidet, so dass nur flüssiges Ammon übrig bleibt. Verbindungen dieser Art bilden sich auch bei der Fäulniss thierischer Stoffe.

Ammoniak, Fäulniss und Verwesung.

330. Ammoniakbildung bei der Fäulniss. Unter Fäulniss verstehen wir die ohne unser Zuthun eintretende, von Entwicklung übler Gase begleitete Zersetzung, welcher die feuchten Pflanzen- und Thierstoffe bei ungenügendem Luftzutritt unterliegen. Bei dieser Zersetzung treten immer, ganz ähnlich wie bei der trocknen Destillation (323), Stickstoff und Wasserstoff der faulenden Körper zu Ammoniak zusammen, welches sich mit der gleichzeitig erzeugten Kohlensäure und den sogenannten Humussubstanzen verbindet. Das kohlen-saure Ammoniak ist flüchtig, es kann also in die Luft entweichen; die Verbindungen des Ammoniaks mit den Humussubstanzen sind nicht flüchtig, sie bleiben auf oder in der Erde zurück, wo sie sich bilden, oder im Wasser, wenn die Fäulniss unter einer Wasserdecke vor sich ging. Die Ackererde enthält daher immer Ammoniak und die reichlich gedüngte mehr als die kärglich gedüngte. Da die thierischen Stoffe weit reicher an Stickstoff sind als die vegetabilischen, so liefern sie bei ihrer fauligen Zersetzung weit mehr Ammoniak als diese. Gefaulter Urin enthält so viel kohlen-saures Ammoniak, dass man ihn statt des Seifenwassers zum Waschen von Wolle, ja selbst zur Bereitung von Salmiak anwendet. In den Pferde- und Schafställen entwickelt dasselbe sich nicht selten in solcher Menge, dass es der Stallluft einen stechenden Geruch ertheilt. Stellt man in ersteren einige Schüsseln mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf, oder besprengt man die faulende Streu, riechende Misthaufen und andere Fäulnissstätten damit, so verschwindet der Geruch, indem das flüchtige kohlen-saure Ammoniak sich in geruchloses und bei gewöhnlicher Tem-

peratur nicht mehr flüchtiges Chlorammonium oder schwefelsaures Ammon umwandelt. Man hat also in den Säuren [auch im Gyps (345)] ein einfaches und billiges Mittel, um die Luft in derartigen Räumen zu reinigen und das Ammoniak faulender Stoffe festzuhalten.

Gesellt sich zu dem Ammoniak noch Schwefelwasserstoff, wie dies bei der Fäulniss der meisten thierischen Stoffe (Fleisch, Blut, menschliche Excremente u. a.) der Fall ist, so riechen die Fäulnissgase noch viel widerwärtiger, denn es erzeugt sich dann zugleich Schwefelammonium (329).

331. Verhalten des Ammoniaks bei der Verwesung.

Unter Verwesung verstehen wir die ohne unser Zuthun eintretende Zersetzung der feuchten Pflanzen- und Thierstoffe bei vollständigem Luftzutritt. Bei dieser Zersetzung bilden sich, da es an Sauerstoff nicht fehlt, hauptsächlich Sauerstoffverbindungen aus den Elementen der verwesenden Körper, wie auch aus den bei der Fäulniss erzeugten Wasserstoffverbindungen, ganz so wie bei der vollständigen Verbrennung. NH_3 geht dabei in NO_3 , weiter in NO_5 und 3HO über.

Versuch. Man giesse in ein grösseres Kochfläschchen einige Gramm Salmiakgeist, erwärme es etwas und halte dann eine glühende Spirale von Platindraht (Fig. 70) in die Luft des Gefässes: dieselbe glüht einige Zeit fort und es bilden sich weisse Nebel, die aus salpetrigsaurem Ammoniak bestehen und nach kurzer Zeit sich zu Boden senken. Man wiederhole diese Operation, nämlich das Erwärmen des Fläschchens, das Glühendmachen des Platindrahts und das Eintauchen desselben in die Gefässluft, noch einigemal und setze dann zu dem Salmiakgeist so viel verdünnte Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit sauer reagirt. Die Schwefelsäure setzt die salpetrige Säure in Freiheit, und diese lässt sich einmal durch den Geruch, sicherer noch durch in die Flüssigkeit getauchtes Jodstärkepapier (160) erkennen, welches von der freien salpetrigen Säure eben so dunkelblau gefärbt wird, wie durch ozonhaltige Luft.

Da man neuerdings gefunden hat, dass sich salpetrigsaures Ammoniak auch beim Verdunsten von Wasser wie bei verschiedenen Verbrennungsprocessen erzeugt, und dass die atmosphärische Luft immer kleine Mengen dieses Salzes enthält, so ist an-

zunehmen, dass unter gewissen Umständen auch in der Luft und dem Erdboden Ammoniak zu salpetriger Säure oxydirt werde, ähnlich wie dies hier durch den glühenden Platindraht geschehen. Es ist selbst wahrscheinlich, dass die Salpetersäure sich meist aus Ammoniak durch weitere Oxydation erzeuge: $\text{NH}_3 + 8\text{O} = \text{NO}_5 + 3\text{HO}$.

Ammoniak und Pflanzenwachsthum.

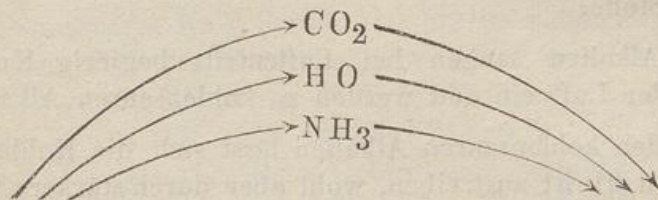
332. Ammoniak als Düngemittel. Alle Pflanzen bedürfen einer Stickstoffverbindung zum Aufbau ihrer stickstoffhaltigen Organe und Bestandtheile; der freie Stickstoff, welchen die atmosphärische Luft enthält, ist zu diesem Zwecke nicht verwendbar, er wird von den Pflanzen nicht assimilirt. Wohl aber lehrt die landwirthschaftliche Erfahrung, dass die Wasserstoff- und die Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, das Ammoniak und die Salpetersäure, wie deren Salze, in hohem Grade die Kraft besitzen, die Pflanzen zu einem schnellern und kräftigern Wachsthum anzutreiben. Der Landwirth rechnet daher die ammoniakreiche, gefaulte Jauche, den ammoniakreichen Peruguano, das schwefelsaure Ammoniak, den Chilisalpeter und den salpeterreichen, alten Compost zu den treibenden Düngemitteln.

Aehnlich wirken auch die stickstoffreichen thierischen Stoffe, als: Blut, Fleisch u. a., nur tritt bei ihnen die Wirkung langsamer ein, weil sie im Erdboden erst dem Process der Fäulniss oder Ammoniakbildung unterliegen müssen, ehe sie von den Pflanzenwurzeln aufgenommen werden können. Wenn die Knochen verfaulen, so bildet sich aus ihrem stickstoffreichen Knorpel oder Leim gleichfalls kohlensaures Ammoniak, und darin liegt die andere wohlthätige Wirkung (225), welche das Kochenmehl auf das Wachsthum unserer Culturpflanzen ausübt. Wie die Verflüchtigung desselben zu verhindern, ist in 330 angegeben.

Die wildwachsenden Pflanzen sind bezüglich ihres Stickstoffbedarfs auf das kohlensaure und salpetrigsaure Ammoniak der Luft und auf den natürlichen Ammoniak- und Stickstoffgehalt der humosen Bodenbestandtheile angewiesen. Die Culturpflanzen schöpfen gleicherweise aus denselben Quellen, aber sie erhalten noch einen Zuschuss durch den dem Boden einverleibten Dünger.

Kreislauf des Ammoniaks. Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass auch bei dem Ammoniak ein ähnlicher Kreislauf wie bei der Kohlensäure und dem Wasser (203), den zwei anderen Hauptnahrungsmitteln für die Pflanzenwelt, stattfindet, und wir müssen staunen, auf welche einfache Weise die schöpferische Allmacht Tod und Leben mit einander verknüpft hat. Bei der Fäulniss und Verwesung werden die todten Thiere und Pflanzen in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak oder Salpetersäure verwandelt, und aus diesen Zersetzungsproducten entstehen wieder, unter Beihülfe gewisser Mineralstoffe, alle die zahllosen Pflanzen, die unsere Erdoberfläche bedecken.

Fig. 130.



Todte Thiere und Pflanzen.

Lebende Pflanzen.

Systematische Zusammenstellung der Ammonium- resp. Ammoniakverbindungen.

Ammonium	NH_4		
Ammoniumoxyd . . .	NH_4O	NH_3, HO	Ammoniakhydrat.
oder Ammon.		NH_3	Ammoniak.
		NH_2	Amid.
Schwefelammonium .	NH_4S	NH_3, HS	Schwefelwasserstoff- Ammoniak.
Chlorammonium . . .	NH_4Cl	NH_3, HCl	Salzsaur. Ammoniak
Schwefelsaures Ammon	$\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$	$\text{NH}_3, \text{SO}_3, \text{HO}$. .	Schwefels. "
Salpetersaures "	$\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5$	$\text{NH}_3, \text{NO}_5, \text{HO}$.	Salpeters. "
Salpetrigsaures "	$\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_3$	$\text{NH}_3, \text{NO}_3, \text{HO}$.	Salpetrigs. "
Kohlensaures "	$2\text{NH}_4\text{O}, 3\text{CO}_2$	$2\text{NH}_3, 2\text{HO}, 3\text{CO}_2$	Kohlens. "

Rückblick auf die Alkalimetalle.

(Kalium, Natrium, Ammonium etc.)

1) Die Alkalimetalle haben unter allen Elementen die grösste Affinität zum Sauerstoff; sie zersetzen das Wasser mit Heftigkeit.

Stöckhardt, die Schule der Chemie

2) Die Oxyde derselben sind die kräftigsten Basen. Kaliumoxyd wird gewöhnlich Kali oder Aetzkali, Natriumoxyd Natron oder Aetznatron genannt. Hierher ist auch das zusammengesetzte Ammoniumoxyd oder Ammon (Ammoniak + Wasser) zu rechnen.

3) Man nennt diese drei Oxyde gewöhnlich Alkalien, auch ätzende Alkalien. Sonst hiess das Kali vegetabilisches Laugensalz, das Natron mineralisches Laugensalz, das Ammoniak flüchtiges Laugensalz.

4) Die Alkalien sind leicht löslich in Wasser, schmecken scharf laugenhaft oder basisch und wirken stark ätzend auf organische Stoffe.

5) Die Alkalien saugen bei Luftzutritt begierig Kohlensäure aus der Luft ein und werden zu kohlensauren Alkalien.

6) Aus den kohlensauren Alkalien lässt sich die Kohlensäure durch Glühen nicht austreiben, wohl aber durch stärkere Säuren.

7) Die kohlensauren Alkalien sind leicht löslich in Wasser, schmecken gleichfalls laugenhaft und reagiren basisch.

8) Kali und Natron geben mit Sand geschmolzen Glas; mit Fetten eine Seife, die sich im Wasser auflöst.

9) Die meisten Salze, welche die Alkalien mit Säuren bilden, sind im Wasser löslich. Von den Kalisalzen sind die meisten luftbeständig, einige zerfliesslich; von den Natronsalzen enthalten die meisten Krystallwasser und verwittern in trockner Luft.

10) Kali- und Natronsalze sind in der Hitze nicht flüchtig, wohl aber die Ammonsalze.

11) Eine schwächere Basis kann oft einer stärkeren die Säure wegnehmen, wenn sie mit dieser Säure eine unlösliche Verbindung bildet.

Zweite Gruppe: Erdalkalimetalle.

— 1808 von Davy entdeckt. —

C a l c i u m (Ca).

(Aeq.-Gew. = 20 [Kalkerdemetall]. — Specif Gew. = 1,55.)

Kohlensaurer Kalk (CaO, CO_2).

333. Dass die Kreide aus Calciumoxyd und Kohlensäure, aus kohlensaurem Kalk besteht, ist bereits bekannt, sie diene ja in mehren früheren Versuchen zur Bereitung der Kohlensäure. Dieselben Bestandtheile — 56 Proc. Kalk und 44 Proc. Kohlensäure — finden wir auch in dem Marmor und den gewöhnlichen Kalksteinen. Ganze Gebirgszüge bestehen aus Kalkstein; ganze Länder haben einen Kalk- oder Kreideboden; der kohlensaure Kalk ist ein Hauptbestandtheil unseres Erdballes. Wir treffen ihn auch durchsichtig und in Rhomboëdern (Fig. 126) oder sechsseitigen Säulen krystallisirt an und nennen ihn dann Kalkspath; dagegen erhält er den Namen Arragonit, wenn er in der Form einer geraden rhombischen Säule krystallisirt ist (der kohlensaure Kalk ist dimorph). Kalkreiche Erdarten führen den Namen Mergel (Thonmergel, Sandmergel etc.). Endlich bestehen auch viele thierische Gebilde aus kohlensaurem Kalk, so namentlich die Muschel- und Eierschalen, die Korallen, Perlen u. a. Die grosse Verschiedenheit, welche diese Kalkfossilien im Aeusseren zeigen, kann nicht befremden; sehen wir doch bei unserem gewöhnlichen Zucker eine ähnliche Mannigfaltigkeit der Form; im Kandis haben wir ihn krystallisirt, im Hutzucker körnig-krystallinisch, in den Bonbons glasartig-amorph, im gestossenen Zucker pulverig-amorph.

Lithographie. Alle Kalksteine brausen, wenn man eine Säure auftröpfelt, und lassen sich dadurch leicht von anderen Steinen unterscheiden. Bestreicht man einen Kalkstein an einzelnen Stellen mit Fett oder Firnissfarbe und giesst dann eine Säure, am besten verdünnte Salpetersäure, darauf, so löst sich der Kalk nur da auf,

wo er frei geblieben ist, nicht aber an den fettigen Stellen, diese bleiben demnach erhaben. Wird ein so geätzter Stein mit Buchdruckerschwärze überwalzt, so haftet diese nur an den erhabenen Orten fest und lässt sich von da auf Papier abdrucken. So verfährt man bei der Steindruckerei. Die hierzu passenden Kalksteine heissen lithographische Steine.

334. Hartes Wasser. *Versuch.* Man blase durch eine Glasröhre in Kalkwasser: es entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk; man blase längere Zeit fort: der Niederschlag wird sich zum grössten Theile wieder auflösen. Die Kohlensäure des Athems schlägt erst den Kalk nieder, dann löst sie ihn wieder auf. Der kohlensaure Kalk ist ganz unlöslich im Wasser, er ist aber löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, indem er in zweifach- oder doppelt-kohlensauen Kalk übergeht. Man versetze einen Theil dieses Wassers mit einigen Tropfen Seifenwasser oder Seifenspiritus: es entsteht eine Trübung und später setzen sich weisse Flocken ab, die zwischen den Fingern gerieben klebrig werden; die trübe Flüssigkeit giebt beim Schütteln keinen Schaum und reinigt nicht beim Waschen, während kalkfreies Wasser mit Seife stark schäumt und gut reinigt. Die ausgeschiedene klebrige Masse ist unlösliche Kalkseife, die sich aus der löslichen Natronseife erzeugt hat. Man nennt die kalkhaltigen Wasser harte; am härtesten sind die gypshaltigen; sie eignen sich auch nicht zum Weichkochen von Hülsenfrüchten.

Tropfstein. Kalksinter. *Versuch.* Von dem harten, kalkhaltigen Wasser des vorigen Versuchs lasse man einen Theil an der Luft stehen: dasselbe trübt sich und der kohlensaure Kalk setzt sich langsam ab, indem die eingeblasene Kohlensäure langsam verdunstet. Einen andern Theil des harten Wassers koche man in einem Probirgläschen: man sieht die Kohlensäure in Blasen entweichen und der kohlensaure Kalk wird schnell ausgeschieden. Was hier im Kleinen geschieht, erfolgt in der Natur sehr allgemein im Grossen. In jeder Erde, wo organische Stoffe verwesen, findet das durchsickernde Wasser Kohlensäure; daher enthält fast alles Quellwasser Kohlensäure; in den meisten Erd- und Steinarten findet das gebildete kohlensaure Wasser kohlensauen Kalk, von dem es etwas auflöst, daher enthält fast alles Quellwasser kohlensauen Kalk und erscheint hart.

Fliesst dieses Wasser in Bächen weiter oder verweilt es längere Zeit in Sammelteichen, so entweicht die Kohlensäure wieder und der kohlensaure Kalk setzt sich als Schlamm ab; man nennt das kalkfreie Wasser nun weiches Wasser (Flusswasser, Teichwasser etc.); es schäumt stark mit Seife.

Dasselbe geschieht, wenn kalkhaltiges Wasser beim Durchsickern durch Erdschichten oder Felsenspalten hohle Räume antrifft; in diesen scheidet der kohlensaure Kalk sich oft steinartig aus und heisst dann Tropfstein oder Kalksinter, auch Kalktuff. In Kellern und unter Brücken findet man nicht selten die Wände mit einer Kruste von Tropfstein überzogen. Der aus dem Carlsbader Wasser sich absetzende Sprudelstein ist der Hauptsache nach gleichfalls kohlensaurer Kalk. Kocht man hartes Wasser, so muss der kohlensaure Kalk auch niederfallen; dies geschieht besonders da in auffälliger Weise, wo grosse Wassermengen verdampfen, z. B. in Dampfkesseln (Kesselschlamm oder Kesselstein). Die meisten Kesselsteine bestehen aus schwefelsaurem Kalk und rühren von gypshaltigem Wasser her.

Calciumoxyd, Aetzkalk oder gebrannter Kalk (CaO).

(Aeq.-Gew. = 28; als Hydrat = 37.)

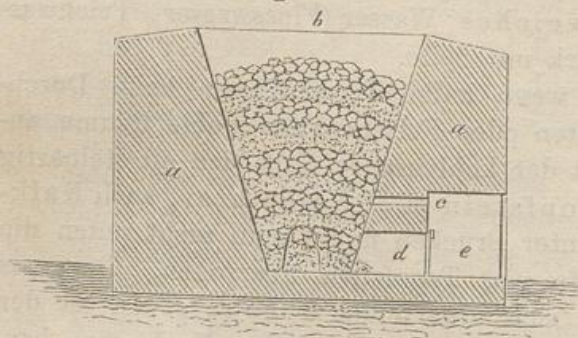
335. Kalkbrennen. Versuch. Man lege ein Stückchen Kreide auf Kohle und erhitze es durch die Löthrohrflamme so stark, dass es mehrere Minuten lang lebhaft glüht: es wird jetzt viel leichter geworden sein als vorher, nicht mehr abfärben und nicht mehr mit Säuren brausen; es hat durch das Glühen die Kohlensäure verloren und heisst nun gebrannter Kalk oder kurzweg Kalk. Wird etwas davon auf angefeuchtetes rothes Lackmuspapier gelegt, so hinterlässt es blaue Flecke; es reagirt also basisch, was die Kreide nicht thut.

Kalkbrennen im Grossen. Das Brennen des Kalksteins im Grossen geschieht bekanntlich in besonderen Oefen, von denen diejenigen die vortheilhaftesten sind, welche in ununterbrochenem Gange erhalten werden.

Ein für Steinkohlen eingerichteter einfacher Ofen solcher Art ist der nachstehende, Fig. 131 (a. f. S.). Der von den Mauern *a* umschlossene, nach unten enger werdende Schacht *b* wird mit abwechselnden Schichten von Steinkohle und Kalkstein, die man

oben aufschüttet, immer voll erhalten. Unten hat der Ofen drei Seitenöffnungen, von denen hier nur eine, *c, d*, sichtbar ist, durch

Fig. 131.

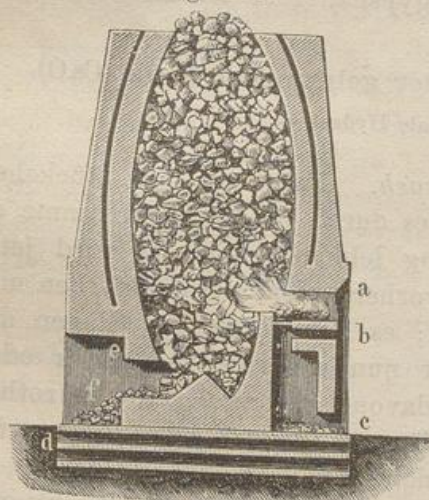


welche man den glühenden Kalk, so weit er gut gebrannt ist, von Zeit zu Zeit herauszieht. Die Asche der Steinkohlen kommt hier unter den gebrannten Kalk und dieser wird sonach um so unreiner werden, je mehr die

Steinkohle erdige Beimengungen enthielt.

Bei der folgenden Construction, Fig. 132, vermeidet man diesen Uebelstand und ist zugleich im Stande, Brennmaterialien von geringer Qualität und geringer Festigkeit, z. B. Torf, Braunkohle, Gruss von Steinkohle etc., zu benutzen. *a* ist die Heizöffnung mit dem Roste, auf dem das Brennmaterial für sich, nicht in dem Ofenschachte sondern neben demselben, verbrannt wird; *b* die Oeffnung für den Luftzug, *c* und *d* der Aschenfall. Wie bei dem Flammenofen schlägt auch hier nur die Flamme in den Schacht des Ofens hinein, der mit Kalksteinen angefüllt wird; der Kalk kann also nicht durch die

Fig. 132.



Asche des Brennmaterials verunreinigt werden. Gewöhnlich hat ein Ofen mehrere solcher Feuerungen. Bei *f* zieht man den gargebrannten Kalk heraus, während oben immer wieder frischer kohlensaurer Kalk zugeschüttet wird. Solche Oefen können jahrelang, so lange die Umfassungsmauern überhaupt halten, ohne Unterbrechung im Gange erhalten werden.

336. Aetzkalk. Versuch. Man wickle ein Stück gebrannten Kalk in ein Papier oder Leinwandläppchen ein und lege es einige Wochen bei Seite: Papier und Leinwand werden nach einiger Zeit so mürbe geworden sein, dass man sie mit Leichtigkeit zerzupfen kann; der Kalk hat sie, wie man zu sagen pflegt, zerfressen. Gebrannter Kalk wirkt also, ähnlich dem Aetzkali und Aetznatron, ätzend auf organische Stoffe, und deswegen wird er auch häufig Aetzkalk genannt. Reibt man Kalkbrei zwischen den Fingern, so kann man seine ätzende Wirkung auf die Haut leicht durchs Gefühl bemerken. In den Gerbereien legt man die Häute in Kalkmilch, um sie so weit aufzulockern, dass sich die Haare abreiben lassen. In der Landwirthschaft ist es zweckmässig, das Unkraut, z. B. Quecken etc., mit Kalk gemengt, auf Haufen zu schichten, weil durch den Kalk eine viel schnellere Verwesung der Pflanzentheile zu Dünger bewirkt wird. Ganz falsch dagegen ist es, den schon verwesenen oder gefaulten Dünger mit Kalk zu vermengen, denn in diesem sind Ammoniaksalze enthalten, deren Ammoniak durch den Kalk ausgetrieben wird; er muss also an Wirksamkeit verlieren.

Die angegebenen Wirkungen des gebrannten Kalkes sind dem starken basischen Naturell desselben zuzuschreiben; Calciumoxyd ist eine so kräftige Basis, dass sie nur von den Alkalien an Wirkungsstärke übertroffen wird. Man benutzt dasselbe häufig in der Chemie, um schwächere Basen aus ihren Salzen abzuscheiden. Es stellt das Radical der Calciumsalze dar, welche durch ihr Verhalten zur Oxalsäure (261) und dadurch erkannt werden, dass sie die Weingeistflamme gelbroth färben und eine orangegelbe und eine grüne Spectrallinie geben.

337. Kalkhydrat (CaO, HO). Der gebrannte Kalk hat, dem Kali gleich, zwei starke Leidenschaften, nämlich zum Wasser und zur Kohlensäure. Lässt man ihn an der Luft liegen, so zieht er erst Wasser an und zerfällt dabei zu Pulver (er löscht sich selbst); später saugt er auch Kohlensäure ein und braust dann wieder mit Säuren. Von dem schnellen Löschen des Kalkes durch Besprengen mit Wasser und der dabei stattfindenden Erhitzung ist schon früher (33) die Rede gewesen. 3 Pfund Kalk binden 1 Pfd. Wasser und geben ein staubiges Pulver von Kalkhydrat oder gelöschtem Kalk. Mit Wasser angerührt wird

daraus Kalkbrei, mit mehr Wasser Kalkmilch, mit der 800fachen Wassermenge eine wirkliche, klare Auflösung, Kalkwasser, dessen Eigenschaften schon in 47 angegeben wurden. Kochendes Wasser löst nur halb so viel auf als kaltes, also ein ähnlicher Fall wie beim Glaubersalze. Wegen der grossen Affinität des gebrannten Kalkes zum Wasser kann man ihn anwenden, um feuchte Locale auszutrocknen und um aus gewöhnlichem Wein-geist wasserfreien oder absoluten zu machen.

Kalk und Kohlensäure. Beispiele davon, dass der gebrannte Kalk sich begierig mit der Kohlensäure verbindet, sind schon genug dagewesen, z. B. bei den Verbrennungsversuchen und der Bereitung von Aetzkali und Aetznatron. Man hat in ihm daher ein gutes Mittel, um Luft, die viel Kohlensäure enthält, zu reinigen, z. B. die Luft in alten Kellern, Brunnen und Bergwerken, oder in Kellern, in denen sich gährende Flüssigkeiten, wie Weinmost, Bierwürze oder Branntweinmeische etc., befinden. Auch dem rohen Leuchtgase entzieht man gewöhnlich durch Kalkmilch seine Kohlensäure, sowie zugleich das beigemengte Schwefelwasserstoffgas. Wir benutzen die Kalkmilch ferner allgemein zum Ausweissen unserer Stuben; der Ueberzug wird an den Wänden schnell weiss und besteht nach dem Trocknen nicht mehr aus Kalkhydrat, sondern aus Kreide.

Kalk als Mörtel.

338. Luftmörtel. Einzelne Holzstücken werden mit Leim zusammengeklebt, einzelne Steine mit Kalkbrei, zu dem man zuvor Sand gemischt hat (Mörtel). Dies ist die wichtigste Benutzung des Kalks. Ein Gemenge von Kalkbrei und Sand wird an der Luft nach und nach hart und steinartig, daher sein Name: Luftmörtel. Das Hartwerden ist dreierlei Ursachen zuzuschreiben: 1) das Wasser verdunstet und das Kalkhydrat bleibt als eine zusammenhängende Masse zurück; 2) der Kalk zieht Kohlensäure aus der Luft an und es bildet sich ein Gemisch von Kalkhydrat und kohlensaurem Kalk (basisch-kohlensaurer Kalk), welches eine grössere Festigkeit besitzt als beide Körper allein; 3) an der Oberfläche des Sandes entsteht nach und nach eine chemische Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalk (Kalksilicat), beide verwachsen gleichsam mit einander. Hierdurch insbeson-

dere erklärt sich die ausserordentliche Festigkeit des Mörtels an alten Bauwerken. Wenn unsere Gebäude Jahrhunderte alt sind, so wird der Mörtel daran gewiss auch dieselbe Festigkeit haben, vorausgesetzt, dass man ihn mit gutem Quarzsande, nicht aber, wie es so oft geschieht, mit lehmigem oder glimmerigem Sande bereitete. Der Sand vermindert ausserdem noch das Schwinden oder Zusammenziehen des Mörtels; Kalkbrei ohne Sand trocknet zu einer rissigen Masse ein, nicht aber, wenn er mit Sand versetzt worden. Alter Mörtel besteht also aus Kalkhydrat, kohlen-saurem Kalk, etwas kieselsaurem Kalk und Kieselerde (Sand).

Wassermörtel. Brennt man einen Kalkstein, in dem Thon enthalten ist (mageren Kalkstein), oder ein inniges Gemenge von Kreide mit $\frac{1}{5}$ Thon bei gelinder Glühhitze, so erhält man gebrannten Kalk, welcher mit Wasser und Sand einen Mörtel giebt, der wie Gyps schnell erstarrt und unter Wasser nach und nach steinhart wird; er heisst Wassermörtel oder hydraulischer Kalk (römischer Cement, Portland Cement etc.) und ist ein vortreffliches Bindemittel für die Steine bei Brücken- und anderen Wasserbauten. Thon ist kieselsaure Thonerde; beide Bestandtheile dieser Verbindung erfahren beim Brennen eine Aufschliessung durch den Kalk, indem sie mit diesem Kalksilicat und Kalkaluminat bilden, welche die Fähigkeit besitzen, unter Bindung von Wasser steinähnlich zu erhärten. Ein anderes Verfahren, hydraulischen Kalk darzustellen, besteht darin, dass man dem gewöhnlichen Kalkbrei solche Thonsilicate, welche aufgeschlossene Kieselerde enthalten und mit Salzsäure gelatiniren, beimischt. Obenan unter diesen stehen die vulcanischen Aschen, zumal die Puzzolane vom Vesuv und der Trass aus dem Brohlthale am Rhein; auch manche Steinkohlenaschen und Schlacken leisten gleiche Dienste. Die Wirkung dieser sogenannten Cemente erklärt sich auf dieselbe Weise wie oben angegeben.

Kalk als Düngemittel.

339. Verbrennt man Pflanzen, so erhält man immer, sie mögen gewachsen sein, wo sie wollen, eine Asche, welche grössere oder geringere Mengen von Kalk enthält. So hat man beispielsweise in 1000 Pfd. völlig trockner Pflanzenmasse an Kalk gefunden: in Nadelholz 2 Pfd., Laubholz 4 Pfd., Reisig 6 Pfd.,

in Baumblättern im Frühjahr 6 bis 8 Pfd., im Herbst 20 bis 25 Pfd.; ferner in Getreidekörnern $\frac{1}{2}$ bis 1 Pfd., in Getreidestroh 3 bis 4 Pfd., in Erbsenkörnern 2 Pfd., Erbsenstroh 22 Pfd.; in Rapskörnern 6 Pfd., in Rapsstroh 12 Pfd., in Kartoffeln 1 Pfd., Runkelrüben 3 Pfd., Heu 9 Pfd., Grummet 12 Pfd., Kleeheu 20 bis 24 Pfd., in Tabacksblättern 70 bis 80 Pfd. u. a. m. Die Blattgebilde stellen sonach die kalkreichsten, die Samen, Wurzeln und Knollen die kalkärmsten Pflanzentheile dar.

Fehlt es einem Erdboden an hinlänglichem Kalk, so können diese Pflanzen nicht kräftig wachsen, wohl aber können sie dies, wie die tägliche landwirthschaftliche Erfahrung lehrt, wenn man diesem Mangel durch Zufuhr von Kalk oder Mergel abhilft. Nächstdem übt der Kalk aber auch noch mannigfache wohlthätige Wirkungen auf den Boden und gewisse Bodenbestandtheile aus, als z. B.: er verbessert einseitige Bodenmischungen, in denen er die zu bündigen Thonböden lockert, die zu lockeren Sandböden bündiger macht; er verbessert die sogenannten sauren, moorigen und torfigen Bodenarten, indem er deren Säuren neutralisirt und die löslichen und schädlichen Eisenoxydul- und Thonerdeverbindungen derselben unlöslich macht; er treibt die schwer zersetzbaren organischen oder humosen Stoffe zu einem schnelleren Zerfallen in pflanzennährende Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und Salpetersäure durch die Fäulniss und Verwesung an (336); er beschleunigt in ähnlicher Weise die Verwitterung und Aufschliessung mancher unlöslichen unorganischen Bodenbestandtheile, die mineralische Pflanzennährstoffe in sich schliessen u. a. m.

Calcium (Ca).

340. Der Aetzkalk ist ein Metalloxyd, er besteht aus einem eigenthümlichen Metall, Calcium, und Sauerstoff, und wird daher mit CaO bezeichnet. In dieser Verbindung wird der Sauerstoff so fest gehalten, dass es höchst schwierig ist, ihn daraus abzuscheiden und das Metall zu isoliren. Man hielt den Kalk aus diesem Grunde früher für ein Element und bezeichnete ihn seiner schweren Löslichkeit wegen als eine „Erde“, bis Davy die Zerlegbarkeit der Erden und Alkalien, wie die metallischen Radicale darin, mit Hülfe seiner Volta'schen Riesensäule nachwies. Man kann die Metalle der Erden jetzt zwar etwas leichter

aus ihren schmelzenden Chlorverbindungen, entweder vermittelt des elektrischen Stromes oder mit Hülfe von Natrium, darstellen, immerhin ist ihre Darstellung noch so schwer und kostspielig, dass nur Magnesium und Aluminium im Wege des Handels zu erlangen sind, nicht aber Calcium, Barium etc.

Das Calcium ist ein gelbliches, stark glänzendes und sehr dehnbares Metall, welches das Wasser unter starker Erhitzung und Wasserstoffentwicklung zersetzt und sich dabei in Kalkhydrat umwandelt. In der Glühhitze schmilzt es und verbrennt dann unter starker Lichtentwicklung zu Calciumoxyd, ähnlich wie das Magnesium (355).

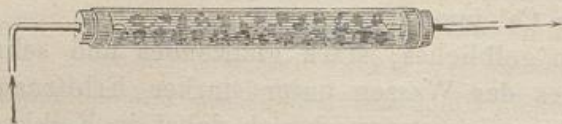
Chlorcalcium (CaCl).

341. Krystallisirtes ($\text{CaCl} + 6\text{HO}$). *Versuch.* Man werfe in Salzsäure, die man mit der Hälfte Wasser verdünnt hat, so lange Kreidestückchen, als diese sich unter Brausen auflösen; die filtrirte Lösung enthält $\text{CaCl} + \text{HO}$ oder CaO , HCl und wird eingedampft, bis sie dicklich wie Syrup ist. Man erhält aus derselben beim Erkalten grosse, spiessige Krystalle von Chlorcalcium, die durch Aufdrücken von Fliesspapier schnell getrocknet und gut verstopft aufbewahrt werden müssen, weil sie ausserdem sehr bald zerfliessen. Man kann dieses Salz zur Winterszeit benutzen, um Quecksilber zum Gefrieren zu bringen. Zu dem Ende stellt man es nebst einem Mörser eine Nacht an einen kalten Ort, zerreibt es dann in dem Mörser und mengt es darin mit Schnee; Quecksilber, in einem Glasröhrchen in die Mischung gestellt, wird fest werden, ein Weingeistthermometer darin bis unter -40°C . sinken. Schnee und Chlorcalcium zerfliessen, aus zwei festen Körpern entsteht also ein flüssiger, und bei diesem Uebergange muss nothwendiger Weise sehr viel freie Wärme latent werden.

Geschmolzenes Chlorcalcium (CaCl). Die Krystalle von Chlorcalcium enthalten 49 Proc. ihres Gewichts Krystallwasser; erhitzt man sie, so geht das Wasser fort und man erhält geschmolzenes wasserfreies Chlorcalcium, eins der hygroskopischsten Salze, das man sehr gut anwenden kann, um aus gewöhnlichem Weingeist absoluten zu machen und um Gasarten

zu trocknen. Zu letzterem Behufe füllt man es, in Stücken zerschlagen, in eine etwas weite Glasröhre und verbindet diese mit

Fig. 133.



telst zweier Korke mit zwei engen Glasröhren, durch welche die Luftart ein- und ausströmt; das Chlorcalcium entzieht der letzteren wäh-

rend des Durchstreichens allen Wasserdampf. Als Nebenproduct gewinnt man das Chlorcalcium bei der Bereitung von Salmiakgeist (328). Dass es einen (aber unwirksamen) Bestandtheil des bekannten Chlorkalks ausmacht, ist bei diesem angegeben.

Fluorcalcium (CaFl).

342. Diese Verbindung kommt unter dem Namen Flussspath, oft in schönen, theils farblosen, theils blauen, gelben oder andersfarbigen Würfeln krystallisirt, als ein verbreitetes Mineral in der Natur vor. Die künstlich erzeugte stellt ein weisses unlösliches Pulver dar. Der Flussspath schmilzt in der Hitze ziemlich leicht und wird deshalb zuweilen als Flussmittel beim Verschmelzen der Erze benutzt. Auch sein Name erklärt sich hieraus. Mit Schwefelsäurehydrat verwandelt er sich in Gyps und Flusssäure (249).

Schwefelsaurer Kalk oder Gyps ($\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2\text{HO}$).

343. Vorkommen. Der aus früheren Versuchen (196. 224) bereits bekannte Gyps gehört zu den sehr häufig vorkommenden Gesteinen, er bildet als derber Gypsstein in manchen Gegenden, z. B. bei Jena, ganze Bergzüge. Ist er in Tafeln krystallisirt und durchsichtig, so nennt man ihn Marienglas oder Fraueneis; ist er körnig-krystallinisch und schneeweiss, so heisst er Alabaster. Man findet ihn auch in vielen Quellwässern, im Meerwasser u. a. In allen diesen Fällen enthält der Gyps 2 Aeq. oder reichlich $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Krystallwasser. Zuweilen, namentlich als Begleiter des Kochsalzes in den Steinsalzlageren, tritt er auch wasserfrei auf und heisst dann Anhydrid.

Der Gyps braucht ungefähr 400 Thle. kaltes und noch mehr

heisses Wasser zur Lösung, ist also sehr schwer löslich. Man versetze Gypslösung

a. mit Seifenwasser: die starke Trübung von Kalkseife lehrt, dass gypshaltiges Wasser als sehr hartes Wasser anzusehen ist (334);

b. mit Oxalsäurelösung: die starke Trübung von oxalsaurem Kalk zeigt die Gegenwart von Kalk an (261);

c. mit Chlorbariumlösung: die starke Trübung von schwefelsaurem Baryt verräth die Gegenwart der Schwefelsäure im Gyps (209).

344. Gebrannter Gyps. Versuch. Man erhitze 25 Grm. zerkrümeltes Marienglas in einem eisernen Schälchen vorsichtig, so dass die Temperatur nicht über 160°C . steigt, unter Umrühren so lange, bis es undurchsichtig, milchweiss und leicht zerdrückbar geworden und sich entweichende Dämpfe nicht mehr wahrnehmen lassen. Der Gyps giebt schon bei 130°C ., unter Verlust seiner Form, Festigkeit und Durchsichtigkeit, den grössten Theil seines Krystallwassers, welches 20,8 Proc. beträgt, ab, und man erhält reichlich 20 Grm. von gebranntem Gyps, der sich leicht zu feinem Pulver zerreiben lässt. Im Grossen nimmt man das Brennen in besonderen Oefen, das Pulverisiren in besonderen Mühlen vor.

Gypsabdrücke. Versuch. Man wickle um den Rand eines Thalerstückes einen Papierstreifen, dessen Ende zuletzt durch Siegellack festgeklebt wird, so dass man ein Kästchen erhält,

Fig. 134.



dessen Boden von dem Thaler gebildet wird. Nun schütte man zwei gestrichene Esslöffel voll gebrannten Gyps und einen Löffel Wasser in ein Gefäss, rühre schnell um und giesse den Brei in das Kästchen: er wird nach wenigen Minuten so hart sein, dass man Papier und Münze wegnehmen kann. Die untere Seite des Gypses enthält

einen vertieften Abdruck des Gepräges der Münze. Bepinselt man den Gypsabdruck, nachdem er vollständig ausgetrocknet ist, mit starkem Seifenwasser, das man mit einigen Tropfen Oel versetzt und tüchtig durchschüttelt hat, so kann man sich durch abermaliges Aufgiessen von Gypsbrei eine erhabene Copie darstellen. Auf ähnliche Weise werden die bekannten Gypsfiguren in hohlen Formen dargestellt. In der Baukunst benutzt man den Gyps zur Herstellung von erhabenen Verzierungen an Wänden und Decken (Stuccaturarbeiten), von marmorähnlichen Tafeln, von Mörtel u. a. m. Das schnelle Festwerden findet darin seine Erklärung, dass der wasserfreie gebrannte Gyps sich wieder mit so viel Wasser chemisch verbindet, als er beim Brennen verloren hat. War er bis über 160°C . erhitzt worden, so erstarrt er nicht; er hat dann die Verwandtschaft zum Wasser verloren.

345. Gyps als Düngemittel. Dass auch der Gyps, wie der gebrannte Kalk, ein sehr kräftiges Düngemittel für viele Pflanzen, besonders für Hülsenfrüchte ist, wissen die Landwirthe recht wohl, die ihre Erbsen-, Wicken- und Kleefelder häufig damit bestreuen. Hierbei nehmen die Pflanzen nicht nur den Kalk, sondern auch den Schwefel der Schwefelsäure in sich auf. Nächst dem kann der Gyps auch aufschliessend auf die gebundenen Kaliverbindungen des Bodens, wie noch dadurch wohlthätig auf das Pflanzenwachsthum wirken, dass er das in der Luft und dem Regenwasser enthaltene kohlensaure Ammoniak einsaugt und im Boden fixirt, indem sich diese beiden Salze in schwefelsaures Ammoniak und kohlensauren Kalk umsetzen. Eine gleiche Wirkung übt er auch auf den faulenden Stalldünger aus, er verhindert die Verdunstung des erzeugten kohlensauren Ammoniaks durch seine Schwefelsäure und wird daher auch zur Einstreu in die Ställe und Düngerhaufen benutzt.

346. Schwefelcalcium (CaS). Glüht man Gyps mit Kohle, so wird derselbe zu Schwefelcalcium reducirt, indem die Kohle dem Kalk und der Schwefelsäure den Sauerstoff entzieht und damit Kohlenoxydgas bildet, welches entweicht. Aus CaO , SO_3 und 4C werden CaS und 4CO . Das Schwefelcalcium verhält sich wie die Schwefelleber, es entwickelt mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoffgas (280). Dasselbe ist auch in den Kalkrückständen von der Sodabereitung (304), in dem Gaskalk der Leuchtgasfa-

briken, wie in der frischen Asche der meisten Braunkohlen- und Torfsorten enthalten, und verursacht deren reizende Wirkung auf die Pflanzen, die man damit überstreut. Bei längerem Liegen an feuchter Luft zieht es stetig Sauerstoff an und geht zuerst in unterschwefligsauren, dann in schwefligsauren, schliesslich in schwefelsauren Kalk oder Gyps über.

Phosphorsaurer Kalk.

347. Die gewöhnliche (dreibasische) Phosphorsäure bildet mit dem Kalk drei verschiedene Salze, ganz analog den in 310 angegebenen drei Natronsalzen dieser Säure. Man pflegt sie 1) basischen, 2) neutralen, 3) sauren phosphorsauren Kalk zu nennen. Hier kann nur der erste und letzte näher betrachtet werden.

Gewöhnlicher oder basisch-phosphorsaurer Kalk, $3\text{CaO}, \text{PO}_5$, macht, wie schon bekannt, den Hauptbestandtheil der Knochen aus. Dieselbe Verbindung ist es auch, welche in Verbindung mit Fluorcalcium den krystallisirten Apatit und den derben Phosphorit, verkieselt die Koprolithen oder Düngesteine, erdig den Osteolith, endlich die Hauptmasse der verschiedenen, unter der Firma phosphorreicher Guano in den Handel gebrachten, als Excrementenasche von Seevögeln anzusehenden Ablagerungen der Baker-, Sombrero-, Navassa und anderer tropischen Inselchen darstellt. Alle diese Fossilien (Kalkphosphate) werden jetzt ihres Phosphorsäure-Reichthums wegen in grösserem Umfange zur Düngung unserer Felder und Wiesen benutzt, die in der Regel arm an der allen Pflanzen zum Wachsthum nöthigen Phosphorsäure sind. Auch hier finden ähnliche Verschiedenheiten statt wie bei dem Kali (296). So enthalten beispielsweise 1000 Pfd. völlig trockner Pflanzenmasse an Phosphorsäure: Nadelholz 0,15 Pfd., Laubholz 0,35 Pfd., Reisigholz 2 Pfd., Getreidestroh 2 bis 3 Pfd., Erbsenstroh 4 Pfd., Kartoffeln 6 Pfd., Runkelrüben 7 Pfd., Wiesenheu 4 bis 5 Pfd., Kleeheu 6 Pfd., Getreidekörner 8 bis 9 Pfd., Hülsenfrüchte 10 bis 12 Pfd., Leinsamen 14 Pfd., Rapssamen 16 bis 17 Pfd. u. a. m. Die reichlichste Menge von Phosphorsäure ist also in den Samen der Pflanzen enthalten.

Saurer phosphorsaurer Kalk, $\left. \begin{matrix} \text{CaO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} \text{PO}_5$, entsteht aus

der vorigen Verbindung, wenn man dieser so viel Schwefelsäure zusetzt, dass ihr 2 Aeq. CaO entzogen und in Gyps umgewandelt werden. Die Phosphorsäure nimmt dafür 2 Aeq. basisches Wasser auf und stellt nun eine in Wasser leicht lösliche Verbindung dar, welche als Düngemittel weit rascher wirkt als der unlösliche basisch-phosphorsaure Kalk, der nur langsam durch die Kohlensäure des Bodens löslich gemacht wird. Das auf diese Weise aufgeschlossene und mit dem erzeugten Gyps gemengte Kalkphosphat kommt jetzt unter dem Namen Kalksuperphosphat als ein vielbegehrtes Düngemittel im Handel vor. Es enthält bis 20 Proc. lösliche Phosphorsäure. Das reine Kalkphosphat enthält 46 Proc. unlösliche Phosphorsäure.

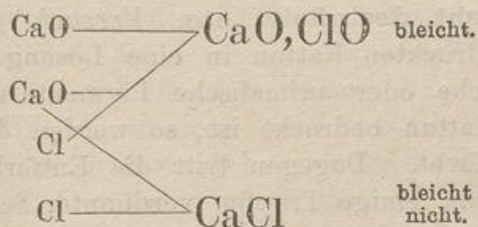
Salpetersaurer Kalk (CaO, NO_5).

348. Dieses zerfliessliche Salz bildet sich immer, wenn stickstoffhaltige Substanzen und Kalk längere Zeit zusammen in Berührung bleiben, z. B. bei der Salpeterbildung (285). Sehr oft erzeugt sich dieses Salz in dem Kalkputze der Mauern an Orten, wo urinöse Flüssigkeiten oder ammoniakalische Dämpfe zugegen sind, z. B. in Viehställen. Der Kalk verliert dadurch seinen Zusammenhang und bröckelt ab, insbesondere dann, wenn der Regen den leicht löslichen salpetersauren Kalk auswäscht. Man pflegt im gewöhnlichen Leben diesen Vorgang Mauerfrass zu nennen.

Unterchlorigsaurer Kalk oder Chlorkalk ($\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl}$).

349. *Bereitung. Versuch.* 20 Grm. gelöschter Kalk werden mit $\frac{1}{4}$ Liter Wasser angerührt und in die entstandene Kalkmilch unter öfterem Umrühren so viel Chlor geleitet, als sich aus 60 Grm. Salzsäure und 20 Grm. Braunstein entwickelt. Die durch Stehen abgeklärte Flüssigkeit ist als eine Auflösung von Chlorkalk anzusehen und gegen Luft und Licht geschützt aufzubewahren. Dem Anscheine nach vereinigt das Chlor sich ohne Weite-

res mit dem Kalk; dies ist jedoch nicht möglich, weil Chlor ein einfacher und Kalk ein zusammengesetzter Körper ist und diese sich nicht chemisch mit einander vereinigen können. Der wirkliche Vorgang ist folgender: Die Hälfte Kalk lässt ihren Sauer-



stoff los und wird zu Calcium, welches, als ein einfacher Körper, sich mit Chlor verbindet; der aus dem Kalk freigewordene Sauerstoff verbindet sich mit dem übrigen Chlor zu unterchlor-

riger Säure (ClO), welche, als ein zusammengesetzter Körper, sich nun mit der anderen Hälfte Kalk vereinigen kann. Es bildet sich also ein Haloidsalz, Chlorcalcium, und ein Sauerstoffsalz, unterchlorigsaurer Kalk. Der letztere ist das Wirksame, das Bleichende, in dem Chlorkalk; das Chlorcalcium ist nur als ein gleichgültiger Ballast anzusehen. Der Name Chlorkalk ist hiernach ein unrichtiger; er ist aber, wie so manche andere, im gewöhnlichen Leben bereits so eingebürgert, dass er durch einen andern nicht mehr verdrängt werden kann. Man vergesse dabei nur nicht, dass Chlorkalk ganz etwas anderes bedeutet als Chlorcalcium.

Durch Einleiten von Chlor in Sodalösung erhält man in ähnlicher Weise unterchlorigsaures Natron, durch Einleiten in Pottaschelösung unterchlorigsaures Kali. Die erstere dieser Flüssigkeiten wird unter dem Namen „Eau de Labarraque“, die letztere als „Eau de Javelle“ zu gleichen Zwecken wie die Lösung des unterchlorigsauren Kalks verwendet.

Bereitung im Grossen. Der Chlorkalk wird als Bleichkalk zum Schnellbleichen von leinenen und baumwollenen Stoffen in ausserordentlichen Mengen verbraucht und in chemischen Fabriken in ausserordentlichen Mengen bereitet. Die Bereitung im Grossen kommt mit der oben angegebenen überein, nur nimmt man statt der Kalkmilch gelöschten Kalk, den man in Kammern auf Horden ausbreitet; dieser verschluckt das darüber geleitete Chlor ebenso wie die Kalkmilch. Man erhält den Chlorkalk dann als ein krümeliges Pulver, das an der Luft feucht wird

und chlorähnlich riecht, da schon die Kohlensäure der Luft unterchlorige Säure daraus frei macht. Man muss ihn daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahren. Mit Wasser übergossen erhält man daraus dieselbe Flüssigkeit, die oben dargestellt wurde.

350. Chlorkalk bleicht, desinficirt etc. *Versuch.* Man lege ein Stückchen buntbedruckten Kattun in eine Lösung von Chlorkalk: sind vegetabilische oder animalische Pigmente unter den Farben, womit der Kattun bedruckt ist, so werden diese, aber sehr langsam, entfärbt. Dagegen tritt die Entfärbung sehr schnell ein, wenn man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure hinzufügt, und zwar unter Entwicklung eines starken Geruchs nach Chlor. Die Säuren treiben die schwache unterchlorige Säure aus, und diese zerfällt in Sauerstoff und Chlor, welche beide die Kraft zu bleichen besitzen (170). In den Bleichereien und Druckereien führt man diese Operation gewöhnlich in der Art aus, dass man die zu bleichenden Stoffe erst in eine sehr verdünnte Chlorkalklösung (Chlorbad), nachher aber in Wasser, dem ein sehr kleines Quantum Schwefelsäure zugesetzt ist (Sauerbad), einlegt. Lässt man das Zeug längere Zeit in der Chlorkalklösung liegen, so wird auch die Pflanzefaser durch das Chlor zersetzt (zerfressen) und verliert ihre Festigkeit.

In gleicher Weise wirkt der Chlorkalk auf die übelriechenden Stoffe, welche bei der Fäulniss organischer Stoffe gebildet werden, wie auf die Ansteckungsstoffe, welche bei gewissen Krankheiten sich erzeugen; man benutzt ihn daher als ein sehr kräftiges Desinfectionsmittel (171). Um Räume zu desinficiren, stellt man Schalen mit Chlorkalk in dieselben; soll dies schnell geschehen, so giesst man nach und nach etwas verdünnte Schwefelsäure auf den letzteren.

Endlich wirkt der Chlorkalk auch als Oxydationsmittel. Wiederholt man den Versuch 173, jedoch mit der Abänderung, dass man statt des Chlorwassers Chlorkalklösung anwendet, so wird das Eisenoxydul des Eisenvitriols ebenfalls in Oxyd umgewandelt. Auf dieses Verhalten gründet sich eine einfache Chlorkalkprobe, durch welche man die Güte und Stärke des Chlorkalks feststellen kann. Erhitzt man den Chlorkalk, trocken oder als concentrirte Lösung, so entwickelt er Sauerstoffgas.

Kieselsaurer Kalk (Kalksilicate).

351. Versuch. Man versetze eine Lösung von Wasserglas mit Kalkwasser oder Chlorcalciumlösung: es scheidet sich unlöslicher kieselsaurer Kalk aus, der zu einer unlöslichen, harten, krümligen Masse zusammentrocknet. Wir sind dieser Verbindung schon in den Nummern 316 und 338 begegnet, da sie einen Bestandtheil unseres gewöhnlichen Flaschen- und Fensterglases und der meisten Schlacken, wie des hydraulischen Kalks ausmacht. Gemengt mit Thonerde und anderen Silicaten treffen wir sie ferner in den meisten Gebirgsarten an, da sie einen Bestandtheil des Glimmers, Granats, wie vieler Feldspatharten und anderer Mineralien bildet.

Systematische Zusammenstellung der Calciumverbindungen.

Calcium.	Schwefelsaurer Kalk, schwerlös.
Schwefelcalcium.	Basisch phosphors. Kalk, unlöslich.
Chlorcalcium, leichtlöslich.	Saurer " " leichtlös.
Fluorcalcium, unlöslich.	Salpetersaurer Kalk, leichtlöslich.
Calciumoxyd, schwerlöslich.	Unterchlorigs. " leichtlöslich.
Kohlensaurer Kalk, unlöslich.	Kieselsaurer " unlöslich.
Doppelt-kohlens. Kalk, löslich.	Oxalsaurer " unlöslich.

Barium und Strontium (Ba und Sr).

(Schwerermetall. — Strontianermetall.)

(Aeq.-Gew. = 68,5. — Aeq.-Gew. = 43,8.)

— Baryterde 1774 von Scheele, Strontianerde 1790 entdeckt. —

352. Barium und Strontium. Diese beiden Metalle haben eine so grosse Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften und Verbindungen mit dem Calcium, dass man sie als ein Paar Geschwister von demselben ansehen möchte. Sie sind sehr schwer darzustellen, indem man einen elektrischen Strom durch schmelzendes Chlorbarium oder Chlorstrontium gehen lässt.

Oxyde. Mit Sauerstoff bilden beide Metalle erdige, alkalisch reagirende Oxyde: Bariumoxyd (BaO), gewöhnlich Baryt, Aetzbaryt oder Baryterde genannt, und Strontiumoxyd (SrO), gewöhnlich Strontian oder Strontianerde genannt. Diese erhitzen sich, wie der gebrannte Kalk, wenn sie mit Wasser benetzt werden, und gehen dabei in Hydrate über. Das Barythydrat ist in 20 Thln. Wasser löslich, und die Lösung, Barytwasser, wird in der Chemie zur Erkennung der Kohlensäure, zur Abscheidung der Schwefelsäure oder der Magnesia und anderer Basen benutzt. Das Bariumsuperoxyd (BaO_2) giebt die Hälfte seines Sauerstoffs leicht ab und dient zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes (94).

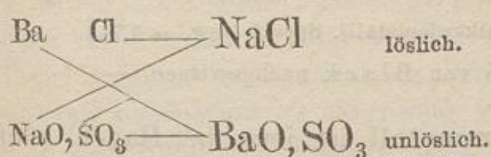
Beide Oxyde kommen in der Natur nur spärlich vor und zwar meistens mit Schwefelsäure, seltener mit Kohlensäure verbunden. Um sie oder ihre Salze aus dem schwefelsauren Baryt und schwefelsauren Strontian darzustellen, muss man denselben Umweg einschlagen, der bei der Sodabereitung befolgt wurde; man reducirt die schwefelsauren Salze durch Glühen mit Kohle erst zu Schwefelbarium und Schwefelstrontium und entfernt dann den Schwefel oder zersetzt sie durch Säuren.

Bariumsalze.

353. Chlorbarium (BaCl), sonst salzsaure Baryterde genannt, ist das bekannteste lösliche Barytsalz. Es krystallisirt in durchsichtigen Täfelchen und wird als Arzneimittel angewendet. Der Chemiker benutzt es als das schärfste Erkennungsmittel für Schwefelsäure und schwefelsaure Salze (209). Zu demselben Gebrauche werden unter Umständen auch andere lösliche Barytsalze, salpetersaurer und essigsaurer Baryt etc. verwendet. Der salpetersaure Baryt (BaO, NO_5) dient auch zur Bereitung des reinen Baryts, da er in der Glühhitze seine Salpetersäure abgiebt; in der Feuerwerkerei benutzt man ihn und den chlorsauren Baryt zur Erzeugung von Grünfeuer.

Schwefelsaurer Baryt (BaO, SO_3). *Versuch.* Man löse etwas Glaubersalz in Wasser und setze so lange eine Lösung von Chlorbarium hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht: es bildet sich durch doppelte Wahlverwandtschaft Chlornatrium und

schwefelsaurer Baryt; der letztere ist in Wasser, ebenso auch in Säuren, ganz unlöslich und fällt deshalb als ein schweres, weisses



Pulver zu Boden. Der unter dem Namen Schwerspath bekannte, schwere Stein, den man, in schönen Tafeln oder Säulen krystallisirt, häufig

beim Bergbau antrifft, ist natürlicher schwefelsaurer Baryt. Man wendet dieses Mineral, zu Pulver gemahlen, als weisse Farbe (Schieferweiss) und zum Versetzen des Bleiweisses an. Der kohlensaure Baryt entlässt in heftiger Glühhitze seine Kohlensäure.

Die auflöslichen Bariumsalze geben mit Ammoniak keinen, mit kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron einen weissen Niederschlag; der Weingeist- oder Gasflamme ertheilen sie eine grüne Färbung; ihr Spectrum zeigt mehrere grüne Linien.

Strontiumsalze.

354. Diese kommen mit den Barytsalzen in den meisten Stücken nahe überein, doch werden sie durch Schwefelsäure nicht so vollständig gefällt, da der schwefelsaure Strontian, der natürlich als Cölestin vorkommt, nicht so unlöslich ist als der schwefelsaure Baryt. Einen charakteristischen Unterschied zeigen sie in der Flamme brennender Körper, die sie schön purpurroth färben; ebenso geben sie, neben einer orangegelben und einer blauen, zwei rothe Spectrallinien. Salpetersaurer Strontian verpufft auf glühender Kohle mit rother Farbe, er wird deshalb den Feuerwerkssätzen zugesetzt, welche mit rother Farbe verbrennen sollen. Eine solche Masse zum Rothfeuer erhält man aus 20 Thln. getrocknetem salpetersauren Strontian, 6½ Thln. Schwefelblumen, 5 Thln. chlorsaurem Kali und 2 Thln. Schwefelantimon (oder statt des letztern 1 Thl. Kohle). Das chlorsaure Kali muss für sich feucht feingerieben werden (289). Chlorstrontium oder salzsaure Strontianerde dient zum Rothfärben der Weingeistflamme, da dieses Salz in Weingeist löslich ist.

M a g n e s i u m (Mg).

(Aeq.-Gew. = 12 [Talkerdemetall]. Specif. Gew. = 1,74.)

— Talkerde 1755 von Black nachgewiesen. —

355. Das Magnesiummetall ist jetzt im Handel käuflich zu erlangen, seitdem man gelernt hat, es aus dem Chlormagnesium durch Natrium abzuscheiden, welches dem erstern in der Schmelzhitze das Chlor zu entziehen vermag. Es ist sehr leicht, silberweiss, geschmeidig, in Luft und Wasser wenig veränderlich, und in der Hitze etwa so flüchtig wie Zink. Von Salzsäure, ja selbst von Ammoniumsalzen, wird es unter Wasserstoffentwicklung leicht aufgelöst.

Versuch. Man halte Magnesiumdraht in die Flamme einer Spirituslampe: so wie er glühend geworden, bricht aus ihm eine äusserst blendende weisse Flamme hervor und das Metall verwandelt sich unter Aufnahme von Sauerstoff in weisses, leichtes Magnesiumoxyd. Man benutzt dieses Licht bereits zur Beleuchtung dunkler Räume behufs photographischer Aufnahmen.

Magnesiumoxyd (MgO).

(Magnesia, Talkerde oder Bittererde.)

356. Grössere Mengen von Magnesiumoxyd oder Magnesia lassen sich leicht darstellen, wenn man die bekannte, leichte, weisse Magnesia der Apotheken längere Zeit erhitzt; diese ist kohlensaure Magnesia und verliert hierbei, ganz ähnlich wie der Kalkstein beim Kalkbrennen, nur leichter, ihre Kohlensäure, wie zugleich das Wasser, mit dem sie chemisch verbunden ist, und es bleibt ein lockeres, in stärkster Hitze unschmelzbares Pulver zurück, das man gewöhnlich gebrannte Magnesia nennt. Es ist im Wasser beinahe ganz unlöslich, reagirt aber doch auf rothes Lackmuspapier alkalisch und wird häufig als Arzneimittel benutzt. Mit Wasser bildet die Magnesia ein im nassen Zustande gallertartiges Hydrat ($\text{MgO}, \text{H}_2\text{O}$).

Die Magnesia ist sehr verbreitet in der Natur; mit Kieselsäure und Kohlensäure verbunden finden wir sie in vielen Mineralien und Felsarten (Talkgesteine), mit Schwefelsäure und Salz-

säure (Chlor) verbunden in den Steinsalzlageren, Salzsoolen, Bitterwässern, im Seewasser u. a. m. Wie der ihr nahe verwandte Kalk ist sie auch zum Pflanzenwachsthum nöthig, insbesondere zur Ausbildung der Samen, in denen sie, nach Ausweis der vorhandenen Aschenanalysen, fast immer in reichlicherer Menge (als phosphorsaure Magnesia) vorkommt als der Kalk, während in den Stengeln, Blättern und Wurzeln der letztere stark überwiegt. Da fast alle Kalksteine von grösseren oder geringeren Mengen von Magnesia begleitet sind, so kommt mit der Kalkung der Felder immer auch Magnesia in die Ackererde.

Chlormagnesium (Mg Cl).

357. *Versuch.* Man übergiesse etwas weisse Magnesia mit verdünnter Salzsäure: die Kohlensäure entweicht, in der Flüssigkeit aber ist Chlormagnesium aufgelöst, das man in gelöstem Zustande auch als salzsaure Magnesia ansehen kann. Dieses Salz findet sich immer da, wo Kochsalz vorkommt, insbesondere macht es einen Hauptbestandtheil der über dem Steinsalze liegenden Bitter- oder Abraumsalze aus (281). Beim Abdampfen der Salzsoolen bleibt es in der Mutterlauge zurück, weil es sehr leicht löslich und hygroskopisch ist; man kann die letztere daher zur Gewinnung von anderen Magnesiasalzen benutzen. Auch im Meerwasser ist Chlormagnesium enthalten und ertheilt diesem den allen löslichen Magnesiasalzen zukommenden bitteren Geschmack, welcher Anlass zu dem älteren Namen „Bittererde“ statt Magnesia gegeben hat.

Erkennung der Magnesiumsalze. *Versuch.* Man setze zu einem Glase Wasser nur einige Tropfen von der Flüssigkeit des vorigen Versuchs oder ein wenig Bittersalz, und füge dann aufgelöstes phosphorsaures Natron hinzu: es bildet sich ein Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia, der fast unlöslich in Wasser ist. Man wiederhole den Versuch und setze ausser dem phosphorsauren Natron noch etwas Ammoniak hinzu: es entsteht eine Trübung und später setzt sich ein krystallinischer, durch Salmiakzusatz nicht verschwindender Niederschlag ab, der in ammoniakalischem Wasser ganz unlöslich ist (phosphorsaure Ammon-Magnesia). Auf die letztere Weise lässt sich die

Magnesia am genauesten erkennen. In concentrirteren Lösungen bewirkt schon Ammoniak allein einen Niederschlag.

Schwefelsaure Magnesia oder Bittersalz
($\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$).

358. *Versuch.* Ein Bruchstück von Serpentinsteine wird in Papier eingewickelt, mit einem Hammer zerklopft und in einem eisernen Mörser vollends feingerieben. 20 Grm. dieses Pulvers mische man dann mit so viel englischer Schwefelsäure zusammen, dass ein dicker Brei entsteht, den man einige Tage an einem warmen Orte stehen lässt. Hierauf rührt man vorsichtig 60 Grm. Wasser darunter, lässt das Gemenge noch einige Tage stehen und giesst endlich die warme, klare Flüssigkeit ab. Sie ist grünlich von mitaufgelöstem Eisenoxydul und wird kochend tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat; dadurch wird das Eisenoxydul zu Oxyd. Bis zur Salzhaut abgedampft, setzen sich Krystalle daraus ab, die man noch einmal in kochendem Wasser löst und umkrystallisirt. In der Mutterlauge bleibt schwefelsaures Eisenoxyd, welches nur schwer zum Krystallisiren zu bringen ist. Die Krystalle sind schwefelsaure Magnesia oder Bittersalz mit 51 Proc. Krystallwasser. In dem Serpentinsteine ist diese Basis mit Kieselsäure verbunden; die stärkere Schwefelsäure verdrängt die letztere und verbindet sich mit der Basis zu einem auflöslichen Salze, während die Kieselerde ungelöst zurückbleibt.

Wir finden kieselsaure Magnesia auch noch in anderen Steinen, z. B. in dem Meerschaum, Speckstein, Talk, Federweiss; kieselsaure Kalkmagnesia in den Augiten, Hornblenden und vielen Glimmerarten u. s. w. Alle diese Steine fühlen sich schlüpfrig oder fettig an und heissen Talksteine. Hiervon hat die Magnesia noch den dritten Namen, Talkerde, erhalten.

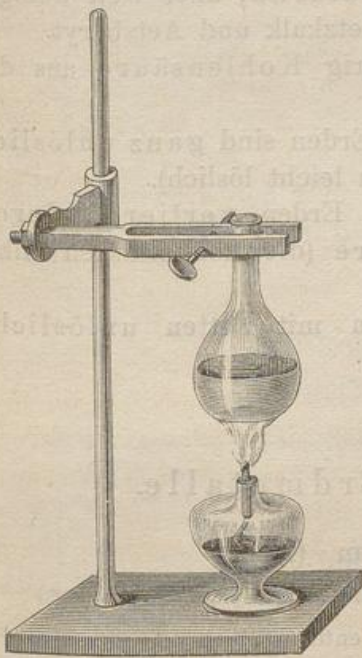
Das Bittersalz ist eins der bekanntesten Abführmittel und wird in der Heilkunde vielfach angewendet. Gewöhnlich erhalten wir es im Handel nicht in ganzen Krystallen, sondern in der Form von kleinen Salznadeln. Diese entstehen dadurch, dass man die Auflösung davon stärker als bis zur Krystallhaut eindampft und während des Erkaltens umrührt; es tritt also eine gestörte Krystallisation ein. Man gewinnt dasselbe jetzt in reichlicher

Menge als ein Nebenproduct in den Mineralwasserfabriken, da diese die Kohlensäure nicht mehr aus kohlensaurem Kalk, sondern aus kohlensaurer Magnesia (Magnesit) und Schwefelsäure entwickeln. Noch reichlichere Mengen liefern die Abraumsalze der Steinsalzlager, theils rein (Kieserit), theils mit Kalisalzen u. a. gemengt (Polyhalit, Kainit). Die aus diesen dargestellte, schön krySTALLISIRENDE schwefelsaure Kalimagnesia wird als Kalidünger benutzt. In manchen Gegenden kommen auch Quellwässer vor, welche gelöste schwefelsaure Magnesia enthalten und als Mineralwässer Anwendung finden (Saidschützer Bitterwasser u. a.).

Weisse oder kohlensaure Magnesia.

359. *Versuch.* 20 Grm. Bittersalz werden in der achtfachen Menge kalten Wassers gelöst und die Auflösung so lange mit einer Sodalösung unter Umrühren versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist kohlensaure Magnesia, in der Auflösung aber befindet sich schwefelsaures Natron; das Bittersalz und die Soda haben also ihre Bestandtheile gegenseitig ausgetauscht. Die milchähnliche Flüssigkeit wird nun bis zum Kochen erhitzt, wobei etwas Kohlensäure entweicht, und dann auf ein Filtrum gegossen, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet; er bildet die bekannte, überaus lockere und leichte weisse Magnesia der Apotheken, eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit wechselnden Mengen von Magnesiahydrat. Neutrale kohlensaure

Fig. 135.



Magnesia (MgO, CO_2) kommt als Mineral unter dem Namen Magnesit vor. Mit kohlensaurem Kalk bildet diese Doppelverbindungen, die als Braunspath vereinzelt, als Dolomite und dolomitische Kalksteine in ganzen Bergzügen auftreten. Gegen

Wasser und kohlen-saures Wasser verhält sich die kohlen-saure Magnesia wie der kohlen-saure Kalk (334).

Rückblick auf die Erdalkalimetalle.

(Calcium, Barium, Strontium und Magnesium.)

1) Die Erdalkalimetalle haben, wie die Alkalimetalle, sehr grosse Affinität zum Sauerstoff; ihre Darstellung ist höchst schwierig.

2) Die Oxyde derselben heissen alkalische Erden; Erden, weil sie schwer löslich sind; alkalische, weil sie basisch reagiren. (Die Alkalien sind leicht löslich.)

3) Die alkalischen Erden sind nach den Alkalien die stärksten Basen.

4) Die alkalischen Erden wirken ätzend, aber weit weniger als die Alkalien; daher die Namen Aetzkalk und Aetzbaryt.

5) Sie ziehen gleichfalls begierig Kohlensäure aus der Luft an.

6) Die kohlen-sauren alkalischen Erden sind ganz unlöslich im Wasser (die kohlen-sauren Alkalien leicht löslich).

7) Die kohlen-sauren alkalischen Erden verlieren durch starkes Glühen ihre Kohlensäure (die kohlen-sauren Alkalien nicht).

8) Die alkalischen Erden geben mit Fetten unlösliche Seifen (die Alkalien lösliche).

Dritte Gruppe: Erdmetalle.

A l u m i n i u m (Al).

(Aeq.-Gew. = 13,7 [Alaun- oder Thonerdemetall]. Specif. Gew. = 2,6.)

— 1827 von Wöhler entdeckt. —

360. Das Aluminiummetall gehört zu den verbreitetsten Elementen in der Natur, denn es macht, mit Sauerstoff verbunden, die Grundlage der Thongesteine, des Thons und Lehms aus. Auch der seit den ältesten Zeiten bekannte Alaun (Alumen)

ist eine Aluminiumverbindung; von ihm ist der Name entlehnt worden, den man diesem Elemente gegeben, wie der Name „Alaunerde“ für das Oxyd desselben (Al_2O_3), das man früher für ein Element hielt. Man erhält das Aluminium metallisch, wenn man Chloraluminium oder Kryolith, ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes grönländisches Mineral, mit Natrium zusammen schmilzt; es kommt in Barren, wie als Blech-, Draht- und Blattaluminium, im Handel vor. Dasselbe ist zinnweiss, sehr fest und dehnbar und oxydirt sich selbst bei längerem Liegen an der Luft oder im Wasser kaum merklich. Kalte Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure greifen das Metall kaum an, dagegen wird es von Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff leicht aufgelöst; in der Lösung ist dann Chloraluminium (Al_2Cl_3). Ebenso löst es sich unter Wasserzersetzung in Kalilauge, es bildet sich Aluminiumoxydkali, weil Aluminiumoxyd die Fähigkeit besitzt, auch mit Basen Verbindungen einzugehen.

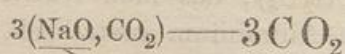
Versuch. Man halte von dem dem sogenannten Silberschaum ähnlichen Blattaluminium einige Blättchen in eine Spiritusflamme: sie verbrennen unter glänzender Feuererscheinung zu weissem Aluminiumoxyd. Ein Aluminiumdraht schmilzt zwar in der Flamme, oxydirt sich aber nur unmerklich, weil die oberflächlich erzeugte Oxydhaut das tiefere Eindringen des Sauerstoffs verhindert.

Aluminiumoxyd (Al_2O_3).

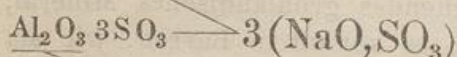
(Alaunerde oder Thonerde.)

361. Thonerdehydrat. *Versuch.* Zur Bereitung einer grösseren Menge von Aluminiumoxyd oder Thonerde, als bei dem vorigen Versuche gebildet wurde, löse man 20 Grm. Alaun in der zehnfachen Menge warmen Wassers auf und setze nach und nach so viel von einer Lösung von kohlensaurem Natron zu, bis die Flüssigkeit basisch reagirt: es entsteht ein lebhaftes Aufbrausen und ein gallertartiger Niederschlag, der nach vielem Auswaschen mit Wasser in der Wärme zu einem weissen Pulver austrocknet. Dieses Pulver ist eine Verbindung von Thonerde mit Wasser, Thonerdehydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$). In dem Alaun ist als Hauptbestandtheil schwefelsaure Thonerde ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$) enthalten

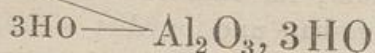
(andere Bestandtheile siehe 364), welcher das stärkere Natron die Säure entzieht. Das Thonerdehydrat löst sich nicht im Wasser



flüchtig.



löslich.



nicht löslich.

und kann sich auch nicht, wie die bisher betrachteten Basen, mit Kohlensäure verbinden; daher entweicht das aus der Soda frei werdende kohlensaure Gas unter Brausen. Dasselbe

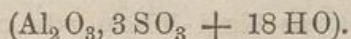
wird durch Wasser nicht plastisch, dadurch unterscheidet es sich von dem Thon; es reagirt nicht alkalisch, dadurch unterscheidet es sich von der Kalk-, Baryt-, Strontian- und Talkerde.

362. Thonerde. Wird das Thonerdehydrat bis zum Glühen erhitzt, so entweicht das Hydratwasser und reine Thonerde bleibt als ein weisses Pulver zurück, welches sich nur noch schwierig in Säuren und Alkalien auflöst. Die Thonerde ist einer der am schwersten schmelzbaren Körper; wir sind nur durch die Hitze des Knallgasgebläses im Stande, kleine Quantitäten davon zum Schmelzen zu bringen. Die geschmolzene Thonerde hat das Ansehen von Glas, und eine Härte, welche unter allen Körpern nur von der des Diamants und Bors übertroffen wird (künstliche Rubine). In dieser Form finden wir die Thonerde auch in der Natur; der kostbarste rothe Edelstein, der Rubin, und der kostbarste blaue, der Saphir, bestehen aus krystallisirter Thonerde. Eine gleiche Zusammensetzung hat der Smirgel, der seiner Härte wegen zum Glattreiben (Schleifen oder Scheuern) von Metall und Glas angewendet wird. Auch der gelbe Topas gehört in das Thonerdegeschlecht, er ist eine Verbindung von kiesel-saurer Thonerde mit Fluoraluminium.

Zusammensetzung der Thonerde. Die Bestandtheile der Thonerde sind, wie schon bekannt, Aluminium und Sauerstoff; in ihr sind aber immer $1\frac{1}{2}$ Aeq. Sauerstoff (12 Gewthle.) mit 1 Aeq. Metall (13,7 Gewthle.) verbunden, während die bisher betrachteten basischen Oxyde, als KO, NaO, CaO etc., auf 1 Aeq. Metall nur 1 Aeq. Sauerstoff enthalten. Um Bruchtheile beim

Schreiben der Formeln zu vermeiden, verdoppelt man diese Zahlen, wodurch sich $1 : 1\frac{1}{2}$ in $2 : 3$, $= \text{Al}_2\text{O}_3$, umwandelt. Verbinden Basen von dieser Zusammensetzung sich mit Wasser oder Säuren, so nehmen sie immer 3 Aeq. davon auf, z. B. $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$, man kann sie daher dreisäurige Basen nennen, im Gegensatz zu den einsäurigen, als KO , NaO , CaO etc., die immer mit 1 Aeq. Wasser oder Säure zusammentreten.

Schwefelsaure Thonerde



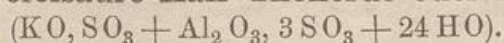
363. Versuch. Ein Stück weisser Thon wird gut ausgetrocknet und dann einige Stunden stark erhitzt, was am einfachsten auf der Kochplatte eines geheizten Ofens geschieht; von diesem Thon werden 80 Grm. zu Pulver gerieben, in einem Napfe von Steinzeug mit 40 Grm. Schwefelsäure und 40 Grm. Wasser übergossen und einige Wochen an einen warmen Ort gestellt. Die breiartige Masse wird während dieser Zeit öfters mit einem Glasstabe umgerührt, zuletzt mit 120 Grm. kochendem Wasser verdünnt und durch Leinwand gegossen. Der Rückstand auf der letztern besteht hauptsächlich aus Kieselsäure; in der Flüssigkeit aber findet sich Thonerde als schwefelsaure Thonerde aufgelöst. Der Thon ist demnach ein unlösliches Salz, kieselsaure Thonerde. In dem ungeglühten Thon, mit Ausnahme einzelner Sorten, z. B. aus dem Londoner Becken etc., hält die Kieselsäure so fest an der Basis, dass die Schwefelsäure nicht im Stande ist, sie zu verdrängen; wohl aber vermag sie dies dann, wenn der Thon vorher gelind geglüht wurde. Jeder Thon (und Lehm) enthält ausser der kieselsauren Thonerde noch wechselnde Mengen von kieselsaurem Kali, Natron, Kalk etc., die durch das Brennen desselben gleichfalls auflöslich gemacht werden. Diesen alkalischen Stoffen, sowie der grössern Porosität des geglühten Thons ist es zuzuschreiben, dass ein schwerer, der Luft unzugänglicher, unfruchtbarer Thonboden durch gelindes Brennen in fruchtbares Ackerland verwandelt wird, und dass schlecht (schwach) gebrannte Ziegel ein sehr wirksames Düngematerial abgeben.

Die erhaltene Flüssigkeit wird so weit abgedampft, bis nur 70 bis 80 Grm. davon übrig sind, und dann an einen kühlen Ort gestellt: es werden sich weisse, seidenartig glänzende Krystalle

daraus ablagern, die an der Luft sehr leicht zerfließen; sie sind schwefelsaure Thonerde. Man giesst die übrig gebliebene Lauge, die immer noch etwas freie Schwefelsäure enthält, ab und löst die Krystalle wieder in wenig Wasser auf. In Fabriken dampft man die Auflösung oft bis zur Trockne ab und gewinnt dadurch eine feste Salzmasse, die unter dem Namen kalifreier Alaun Anwendung in den Färbereien und Druckereien findet.

Auch aus Kryolith, der schon durch Kochen mit Kalkhydrat eine Zersetzung erfährt, lässt sich dieses Salz bereiten.

Schwefelsaure Kali-Thonerde oder Alaun

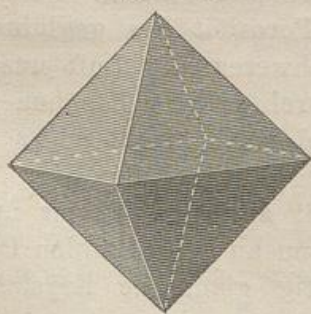


364. Bereitung. Zu 80 Grm. kochenden Wassers bringt man so lange schwefelsaures Kali, als dieses aufgelöst wird, und schüttet die erhaltene Lösung dann unter die bei dem vorigen Versuche erhaltene Lösung von schwefelsaurer Thonerde. Man rührt die Mischung um, bis sie erkaltet ist, und giesst das Flüssiggebliebene von dem weissen Bodensatz ab. Der Bodensatz ist Alaun in Pulverform, Alaunmehl. Durch Auflösen in kochendem Wasser und ruhiges Erkalten gewinnt man daraus den krystallisirten Alaun in schönen, durchsichtigen, vierseitigen Doppelpyramiden (Octaëdern).

Zur Darstellung des Alauns im Grossen verwendet man häufig auch Steinarten, welche Thonerde und zugleich Schwefel (Schwefelkies) enthalten, z. B. Alaunstein und Alaunschiefer. Lässt man diese Steine lange an der Luft liegen (verwittern) oder erhitzt (röstet) man sie gelind, so entsteht aus dem Schwefel Schwefelsäure, die sich nun mit der Thonerde verbindet.

Der Alaun besteht, wie man sieht, aus einer Verbindung zweier verschiedener Salze, er ist ein Doppelsalz. Die beiden

Fig. 136.



Salze, das schwefelsaure Kali und die schwefelsaure Thonerde, haben sich chemisch mit einander vereinigt, denn es ist ein neuer Körper mit neuen Eigenschaften daraus entstanden; sie haben sich chemisch mit einander vereinigt, denn es sind von beiden Salzen festbestimmte Mengen in Verbindung getreten, nämlich auf 1 Grm. schwefelsaures Kali 2 Grm.

schwefelsaure Thonerde, oder genauer: auf 1 Aeq. KO, SO_3 1 Aeq. $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3$. Der Alaun ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, reagirt sauer und hat, wie alle Thonerdesalze, einen zusammenziehenden Geschmack.

365. Eigenschaften. Gebrannter Alaun. *Versuch a.* Man erhitze einen kleinen Alaunkrystall vor dem Löthrohre: er schmilzt unter starkem Aufschäumen zu einer schwammigen, weissen Masse (gebrannter Alaun); das Aufschäumen rührt von dem verdampfenden Krystallwasser her, welches dem Gewichte nach beinahe die Hälfte des Alauns ausmacht (45,5 Proc.).

Farbstoffe und Alaun. *Versuch b.* Man koche 10 Grm. Rothholz mit der zwölffachen Menge Wassers $\frac{1}{4}$ Stunde lang und löse dann in der abgegossenen gelbrothen Brühe noch 10 Grm. Alaun auf: sie erlangt dadurch eine ungleich lebhaftere rothe Farbe. Nun giesse man so lange von einer Pottasche- oder Sodaauflösung hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt: der Niederschlag ist schön roth und giebt getrocknet dieselbe Farbe, die im Handel unter dem Namen Kugel- oder Wienerlack vorkommt. Auf ähnliche Weise macht man auch aus anderen Farbhölzern farbige Niederschläge (Lackfarben). Was hierdurch gezeigt werden soll, das ist die grosse Affinität, welche die Thonerde zu den Farbstoffen hat. Fast alle Farben des Pflanzen- und Thierreichs können durch die Thonerde gebunden und aus ihren Auflösungen niedergeschlagen werden. Hierauf gründet sich die hohe Wichtigkeit, welche die Thonerdesalze für die Färberei und Druckerei erlangt haben. Für diese Zwecke wird ausser dem Alaun auch sehr häufig die essigsäure Thonerde angewendet, weil die schwache Essigsäure leichter von der Thonerde weggeht, als die starke Schwefelsäure. Sie wird erhalten, wenn man essigsaures Bleioxyd und schwefelsaure Thonerde (oder Alaun), in Wasser gelöst, mit einander vermischt, wobei sich durch doppelte Wahlverwandtschaft lösliche essigsäure Thonerde (Thonbeize) und unlösliches schwefelsaures Bleioxyd bildet.

Kobaltlösung und Alaun. *Versuch c.* Man befeuchte ein Stückchen Alaun (oder auch Thon oder Thonerde) mit einem Tropfen salpetersaurer Kobaltauflösung und erhitze es vor

dem Löthrohre; die Salpetersäure wird verjagt, das zurückbleibende Kobaltoxyd aber färbt die Thonverbindung schön blau. Dieses Verhalten wird oft als ein sehr genaues Erkennungsmittel der Thonerde benutzt. Man bereitet auf ähnliche Weise auch eine werthvolle und sehr beständige blaue Farbe, die den Namen Kobaltultramarin erhalten hat.

366. Isomorphie. Der Alaun bietet ein schönes Beispiel dar, um daran die Erscheinung der sogenannten Isomorphie zu erläutern. Man ist nämlich im Stande, in demselben das Kali durch eine andere ähnliche einsäurige Basis, z. B. durch Natron oder Ammoniak, oder aber die Thonerde durch eine andere dreisäurige Basis, z. B. durch Chromoxyd oder Eisenoxyd, zu ersetzen, ohne dass dadurch die octaëdrische Krystallform geändert wird. Man erhält auf diese Weise folgende Arten von Alaun:

Kalialaun,	bestehend aus	schwefels. Thonerde	+	schwefels. Kali,
Natronalaun	"	"	+	" Natron,
Ammoniakalaun	"	"	+	" Ammoniak,
Chromalaun	"	" Chromoxyd	+	" Kali (Natron oder Ammoniak),
Eisenalaun	"	" Eisenoxyd	+	" Kali (Natron oder Ammoniak).

Man nennt diese Verbindungen isomorphe (von *isos* — gleich, und *morph* — Gestalt) oder gleichgestaltige, und zwar aus dem Grunde, weil sie eine ähnliche Zusammensetzung und gleiche Krystallgestalt (Octaëder) haben. Der Name Alaun wird jetzt also auch für Doppelsalze gebraucht, in denen sich keine Thonerde vorfindet. Die drei ersten der genannten Alaune haben eine weisse Farbe, der Chromalaun eine dunkelrothe, der Eisenalaun eine blass-violette. Man kann sie leicht darstellen, wenn man die betreffenden einfachen Salze in passenden Verhältnissen zusammen in Wasser löst und die Lösung zum Krystallisiren hinstellt.

Den Namen isomorph wendet man auch auf Elemente und deren Verbindungen erster und zweiter Ordnung an, welche im Stande sind, ohne Aenderung der Krystallgestalt einander zu ersetzen oder zu vertreten und deren Moleküle zusammenkrystallisiren

können. So sind beispielsweise isomorphe Elemente: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Calcium} \\ \text{Magnesium} \\ \text{Eisen} \end{array} \right.$
 oder $\left\{ \begin{array}{l} \text{Phosphor} \\ \text{Arsen} \end{array} \right.$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \text{Schwefel} \\ \text{Selen} \end{array} \right.$; isomorphe Basen und Säuren:
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CaO} \\ \text{MgO} \\ \text{FeO} \end{array} \right.$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \text{PO}_5 \\ \text{AsO}_5 \end{array} \right.$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{SeO}_3 \end{array} \right.$.

Kommen dieselben in isomorphen Verbindungen mit einander gemischt vor, so entsprechen sie nicht einzeln, sondern in ihrer Summa dem betreffenden Aequivalentgewicht; man fasst die zusammengehörigen Bestandtheile dann auch unter dem Namen „correspondirende Bestandtheile“ zusammen.

Kieselsaure Thonerde.

367. Die kieselsaure Thonerde gehört zu den verbreitetsten Substanzen unseres Erdballes; amorph und pulverig stellt sie den Thon und Lehm der Ackererden dar, in derbem Zustande, als Feldsteinmasse, bildet sie die Grundmasse des Thonschiefers, Porphyrs, Basaltes und vieler anderen Gebirgsarten; in krystallinischem Zustande finden wir sie, mit den Silicaten von Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul zu Doppelsilicaten verbunden, in den verschiedenen Arten von Feldspath, Glimmer, Granat, Hornblende, Augit etc., welche nebst Quarz die Hauptbestandtheile des Granits, Gneisses, Glimmerschiefers und vieler anderer Gebirgsarten darstellen. Alle diese Gebirgsarten liefern beim Zerfallen einen thonigen oder lehmigen Boden, da die kieselsaure Thonerde unlöslich in Wasser ist und auch bei der Verwitterung zu Thon und Lehm unlöslich bleibt.

Verwitterung. In sehr einfacher Weise lässt sich diese an dem Kalifeldspath verdeutlichen. Dieser hat in seiner Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit dem Kalialaun, nur dass er statt der Schwefelsäure Kieselsäure enthält.

Alaun (wasserfrei) $(\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3)$;

Feldspath $(\text{KO}, 3 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SiO}_2)$.

Durch den Einfluss der Luft und des (kohlensäurehaltigen) Wassers, der Hitze und der Kälte zerbröckelt der Feldspath endlich, wie alle Gesteine, er verwittert oder wird aufgelöst, wie

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

der Bergmann sagt, und dabei wird das kiesel-saure Kali nach und nach durch das Wasser weggeführt, so dass als das End-product dieser Zersetzung reiner Thon, Porcellanerde oder Kaolin ($2\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2 + 4\text{HO}$) übrig bleibt. Dieser Thon ist nicht plastisch, er wird es erst, wenn er lange mit Wasser in Berührung gewesen und sich in Form eines höchst feinen Schlammes daraus abgesetzt hat. Solche durch natürliche Schlammung gebildete Ablagerungen sind der Töpferthon und Pfeifenthon, der Thon- und Lehm-boden der Niederungs-gegenden u. a.

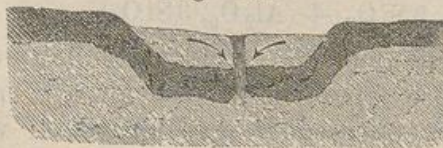
Wenn der Landwirth tief pflügt oder Brache hält, d. h. das aufgelockerte Feld einige Zeit unbebaut liegen lässt, so beschleunigt er dadurch die Verwitterung; dabei bilden sich aus den Bestandtheilen des Bodens lösliche Kali-, Natron-, Kalk- und andere Salze, und diesen insbesondere ist die vermehrte Fruchtbarkeit zuzuschreiben, welche dieses, wie es gewöhnlich heisst, „ausgeruhte Feld“ gegen andere Felder zeigt.

Thon und Lehm.

368. Thon ist plastisch und wasserdicht. An dem bekannten Töpferthon und dem noch bekannteren Lehm kennt Jeder das eigenthümliche Verhalten zum Wasser: beide Erdarten werden, wenn man sie mit Wasser zusammenknetet, zu einem zusammenhängenden, schlüpfrigen Teige, aus dem sich Figuren aller Art bilden lassen, sie sind plastisch oder bildsam. Kalk und Sand, auf gleiche Weise behandelt, halten nicht zusammen, sondern bleiben bröcklich. Der Lehm unterscheidet sich von dem Thon nur dadurch, dass er mehr Sand enthält und durch beigemengten Eisenrost gelb oder braun gefärbt erscheint. Ein Thon, bei dem noch mehr Sand ist als bei dem Lehm, wird gewöhnlich Letten genannt.

Wassergallen. *Versuch.* Man mache aus Thon- oder Lehmteig ein hohles Gefäss und giesse Wasser hinein: das Wasser bleibt darin stehen, weil es von dem Thon nicht durchgelassen wird, wie vom Sande oder Kalke. Finden sich Thonlager unter der

Fig. 137.

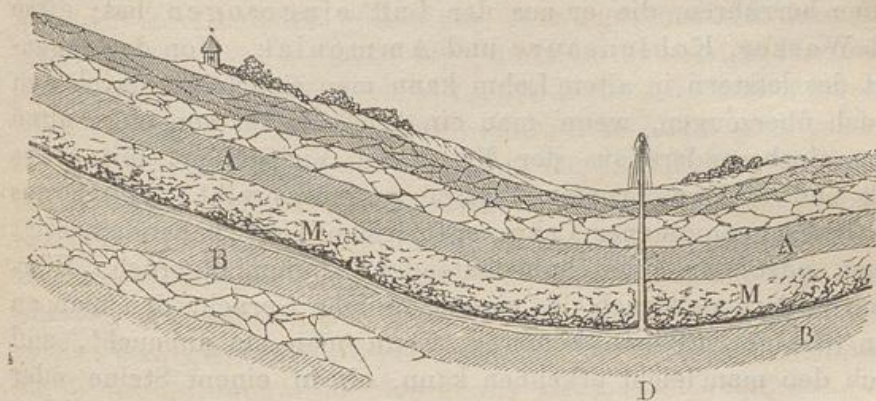


er bleibt darin stehen, weil es von dem Thon nicht durchgelassen wird, wie vom Sande oder Kalke. Finden sich Thonlager unter der

Ackererde eines Feldes, so kann an solchen Stellen das Regenwasser nicht in die Tiefe eindringen, und es entstehen auf diese Weise die sogenannten kalten und nassen Stellen oder Wassergallen. Man kann diese beseitigen, wenn man ein Loch durch die Thonschicht bis zur darunter befindlichen lockern Erdschicht bohrt, durch welches das Wasser abläuft (Fig. 137).

Artesische Brunnen. An vielen Orten trifft man im Inneren der Erde mehre mit Kies- oder Sandschichten (*M*) abwechselnde Thonablagerungen (*A*, *B*) über einander an (Fig. 138). Ziehen sich diese bis zu Anhöhen hinauf, so muss das eindringende Regenwasser sich zwischen den Thonschichten ansammeln und wie in einer Röhre in die Höhe steigen, da es sich weder

Fig. 138.



auf- noch abwärts ausbreiten kann. Bohrt man in solchen Gegenden an einer tiefgelegenen Stelle eine Oeffnung bis unter die obere Thon- oder Lehmschicht, so wird durch diese das Wasser bis über die Oberfläche des Erdbodens emporgetrieben und es entsteht ein natürlicher Springbrunnen, der noch höher springt, wenn man das Bohrloch bis unter das zweite etc. Thonlager niedertreibt. Den Namen artesische Brunnen haben diese Springquellen von der Grafschaft Artois in Frankreich erhalten, wo die Bodenverhältnisse so günstig sind, dass man fast bei jedem Bohrversuche auf solche trifft.

369. Saugkraft des Thons. *Versuch.* Rührt man unter Blauholzbrühe etwas Thon, so wird der Thon nach einigen Stunden violett, die Flüssigkeit aber viel heller aussehen. Der

Thon hat, wie die Thonerde, die Fähigkeit, Farbstoffe einzusaugen und unlöslich zu machen. Aehnlich verhält sich der Thon oder Lehm zu fettigen Stoffen, wie sich daraus ergibt, dass man mittelst desselben Fettflecke aus Holz, Papier etc. herausziehen kann, wenn man die letzteren mit Thonbrei bestreicht und diesen einen halben bis ganzen Tag lang damit in Berührung lässt. In den Tuchfabriken benutzt man unter dem Namen Walkerde eine milde Thonart, um das beim Spinnen in die Wolle gebrachte Fett wieder daraus zu entfernen.

Thon saugt Luftarten ein. *Versuch.* Man lasse eine gewogene Menge von scharf getrocknetem Lehm einige Wochen an der Luft liegen und wäge sie nachher wieder: der Thon wird mehr wiegen als vorher. Die Gewichtszunahme kann nur von Stoffen herrühren, die er aus der Luft eingesogen hat; diese sind Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. Von der Gegenwart des letztern in altem Lehm kann man sich leicht durch den Geruch überzeugen, wenn man ein Stück Lehm von einer alten Mauer, insbesondere aus der Nähe von Viehställen, mit etwas Kalk und einigen Tropfen Wasser zusammenreibt. Frisch aus der Grube genommener Lehm, auf gleiche Weise behandelt, zeigt keinen oder nur einen unbedeutenden Ammoniakgeruch. Hierdurch erklärt sich auch der eigenthümliche Geruch, den man an allen thonigen Steinen bemerkt, wenn man sie anhaucht, und durch den man leicht erkennen kann, ob in einem Steine oder einer Erde Thon enthalten sei oder nicht. Da Wasser, Kohlensäure und Ammoniak wichtige Nahrungsmittel für die Pflanzen sind, so ist es leicht einzusehen, dass der Lehm auch deswegen die Fruchtbarkeit der Felder erhöht, weil er die gedachten Stoffe aus der Luft anzieht. In sehr hohem Grade wirksam ist insbesondere der mit der Luft lange Jahre hindurch in Berührung gewesene Lehm, weil sich in demselben, in Folge langsamer Verwitterung, auflösliche Kalk- und Kalisalze (Salpeter etc.) gebildet haben. Darum schätzen auch erfahrene Landwirthe den Lehmschutt von alten Gebäuden als einen vorzüglichen Dünger. Eine ähnliche Veränderung erfährt der Lehm auch durch gelindes Brennen.

Gebrannte Thonwaaren.

370. Durch gelinde Erhitzung wird der Thon aufgeschlossen und die Verbindung zwischen der Thonerde und Kieselsäure so gelockert, dass die erstere nun durch Säuren gelöst werden kann (363). Durch sehr starke Erhitzung erfolgt im Gegentheil Verstärkung der Affinität, eine Erhöhung der Unlöslichkeit und zugleich eine Erhärtung des Thons zu einer festen, harten, in Wasser nicht mehr erweichbaren Masse. Dieses Verhalten des Thons in der Glühhitze, verbunden mit der plastischen Eigenschaft desselben in nassem Zustande, macht ihn vorzüglich geeignet zur Darstellung von irdenen Geschirren. Die Bereitungsart derselben kommt darin überein, dass der durch Schlämmen und Kneten mehr oder minder gereinigte Thonteig entweder aus freier Hand auf der Töpferscheibe oder durch Einpressen in Formen zu Gegenständen aller Art verarbeitet wird, die man erst lufttrocken werden lässt und dann in den Brennöfen so lange glüht, bis sie steinartig geworden sind. Während des Trocknens, mehr aber noch während des Brennens, zieht sich der Thon bedeutend zusammen (er schwindet); deshalb sind die Thongeschirre nach dem Brennen kleiner als vor demselben. Dieser Eigenschaft wegen benutzte man sonst kleine Thoncylinder zum Messen hoher Hitzgrade (Wedgewood's Pyrometer). Die Thonwaaren erlangen durch das Brennen zwar eine grosse Härte und Festigkeit, bleiben aber noch so porös, dass sie das Wasser einsaugen und durchschwitzen lassen. Man beseitigt diesen Uebelstand durch Ueberziehen derselben mit einer glasartigen Rinde, mit der sogenannten Glasur, die aus denselben Materialien zusammengesetzt wird wie das Glas. Die wichtigsten Gattungen von Thonwaaren sind:

a) Ziegelsteine und Schmelztiegel, aus rohem Lehm oder grobem Thon, meist unglasirt. Die braunrothe Farbe der Ziegel rührt von Eisenoxyd her. Feuerfeste oder Chamottesteine und Schmelztiegel werden aus sehr schwer schmelzbarem Thon unter Zusatz von schon geglühtem Thon (Scherben) dargestellt.

b) Töpferwaare, aus gewöhnlichem Thon, mit einem Bleiglase überzogen, welches aus Bleiglätte und Thon dargestellt wird.

c) Steingut (feine Töpferwaare), aus sehr weissem Thon, gleichfalls mit einem Bleiglasüberzuge.

d) Fayence, Töpferwaare mit Glasur, die man durch Zinnoxid undurchsichtig und milchweiss (emailartig) macht (weisse Kachelöfen etc.).

e) Porcellan, wird aus dem feinsten Thon (Porcellanerde oder Kaolin) mit Feldspath bereitet und bis zur angehenden Schmelzung geglüht; die Glasur besteht aus Kaliglas, ohne Bleioxid.

f) Steinzeug (ordinaires Porcellan), aus grauem Thon, halb geschmolzen; die Glasur wird durch Kochsalz erzeugt, welches man in den glühenden Töpferofen wirft, und besteht aus Natronglas, ohne Bleioxid (Bierflaschen, Milchnäpfe etc.).

Als Farben zur Verzierung der Thonwaaren können nur Schmelzfarben (Metalloxyde), gerade wie bei der Glasmalerei, angewendet werden.

Lasursteinblau.

371. Durch Erhitzen von Thon, Schwefel und Soda ist man im Stande, das prachtvolle Ultramarinblau künstlich nachzubilden, welches bis daher durch Pulverisiren des kostbaren natürlichen Lasursteins gewonnen wurde, bei dessen Analyse man neben etwas Eisenoxid nur die angegebenen Bestandtheile gefunden hatte. Die einzelnen Manipulationen der Fabrikation werden zwar noch geheim gehalten, die bereits bestehenden Fabriken liefern aber das Fabrikat — ebenso auch grünes Ultramarin — so billig, dass es jetzt die verbreitetste und schönste blaue Deckfarbe darstellt. Man kann es als eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Natronsilicat und Thonerdesilicat ansehen. Beim Gebrauche dieser ganz unschädlichen Farben hat man sich zu hüten, sie mit Säuren zusammenzubringen, da diese das Schwefelnatrium unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zerlegen und dadurch das Blau und Grün in Schmutzigweiss umwandeln.

Zusammensetzung und Prüfung der Ackererden.

372. Hauptgemengtheile der Ackererden. Thon oder Lehm und Sand bilden Hauptbestandtheile unseres Ackerlandes; die Kenntniss ihrer Eigenschaften ist daher für

den Land- und Forstwirth von grosser Wichtigkeit, da er dadurch befähigt wird, sich über das verschiedene Verhalten des Bodens bei nassem oder trockenem Wetter, bei Kälte oder Hitze etc. Rechenschaft zu geben. Reiner Thonboden ist ganz unfruchtbar, ebenso reiner Sandboden; man erhält aber eine sehr fruchtbare Erde, wenn man diese beiden Bodenarten mit einander vermengt. Der Thon- oder fette Boden ist zu fest und schwer (zu bündig), als dass die Wurzeln, besonders die kleiner Gewächse, sich hinlänglich darin ausbreiten könnten; er ist ferner zu dicht, als dass er einen freien Luftwechsel gestattete. Ausserdem wird er bei kurzen Regengüssen wasserhart, d. h. er bekommt an der Oberfläche eine teigartige Rinde, die das tiefere Eindringen des Wassers verhindert; bei anhaltendem Regen aber wird er schlammig und dann lässt er das Wasser nur schwer wieder verdunsten und bleibt lange nass und kalt. Der Sand- oder magere Boden leidet an den entgegengesetzten Fehlern: er hat zu wenig Zusammenhang und ist zu porös und hält deshalb die Wurzeln der Pflanzen nicht fest genug; er wird von den Winden leicht aufgehoben und weggeweht; er lässt das Regenwasser zu tief eindringen und später wieder zu schnell verdunsten. Die angedeuteten Eigenschaften gehören zu dem, was man die äussere oder physische Beschaffenheit eines Bodens nennt. Es wird nun von selbst einleuchten, dass man die physische Beschaffenheit eines Thonbodens durch Zufuhr von Sand, die eines Sandbodens durch Zufuhr von Thon, Lehm oder Letten wesentlich verbessern kann.

373. Prüfung durch Schlämmen. *Versuch.* Um eine Ackererde auf ihren Gehalt an Lehm und Sand zu untersuchen, kocht man 50 Grm. davon in einem Porcellanschälchen mit etwas Wasser eine kurze Zeit und reibt sie dann mit einer Mörserpistille so lange, bis ein ganz gleichförmiger Brei entstanden ist. Röthet die Masse eingetauchtes blaues Lackmuspapier, so ist dies ein Zeichen, dass der Boden sauren Humus enthält und entweder der Entwässerung (Drainage) oder der Zufuhr von Kalk oder Mergel bedürftig ist. Den Brei verdünnt man dann noch mit Wasser und schüttet die trübe Flüssigkeit in ein hohes Glas (Fig. 139 a. f. S.); was im Schälchen zurückbleibt, wird mit etwas Wasser nachgespült. Bei ruhigem Stehen setzen sich die aufge-

schwemmen Erdtheile nach ihren specifischen Gewichten und ihrem Zertheilungsgrade zu Boden, der grobe Sand zuerst, dann der feine, zuletzt der Thon oder Lehm, und es lässt sich schon aus der verschiedenen Höhe der Sand- und Thonschichten ein ungefährer Schluss auf die Menge derselben machen.

Fig. 139.

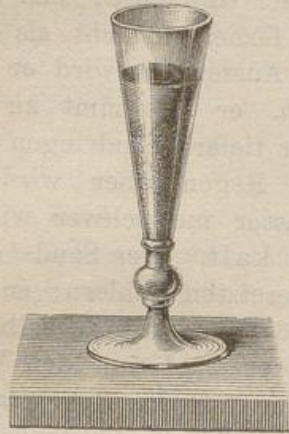
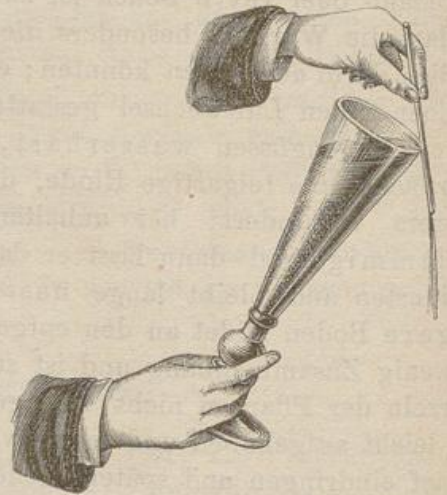


Fig. 140.



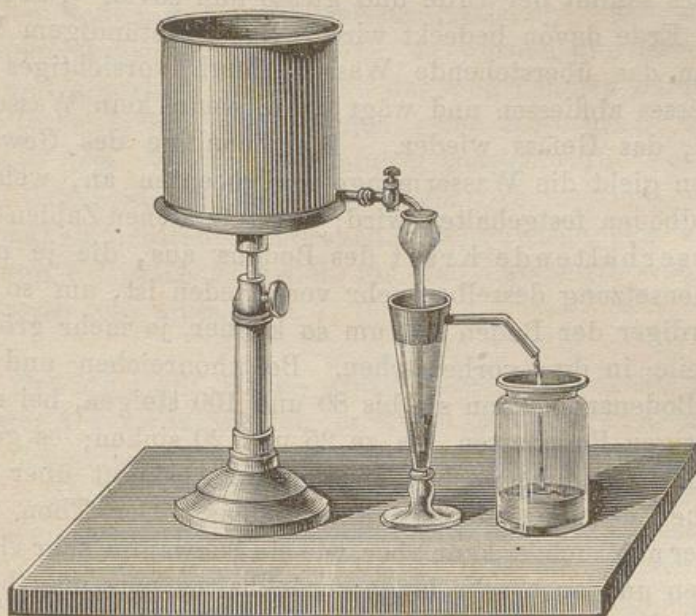
Genauer findet man diese Gemengtheile, wenn man den Bodensatz wieder aufrührt und die trübe Flüssigkeit nach kurzer Ruhe in ein anderes Gefäß abgiesst, jedoch mit der Vorsicht, dass von dem Sande, der wegen seiner gröberen Beschaffenheit zuerst zu Boden sinkt, nichts mit abfließt. Der Rückstand wird wieder mit Wasser angerührt, letzteres abgegossen, und dieses Auf- und Abgiessen so lange fortgesetzt, bis aller Lehm aus dem Sande ausgewaschen ist. Beim Abgiessen hält man ein Stäbchen an den Rand des Glases, damit nicht ein Theil der Flüssigkeit an der äusseren Wandung des letzteren herabflösse und so verloren gehe, oder man bestreicht den Glasrand mit etwas Talg, wodurch die Adhäsion der Flüssigkeit zum Glase gleichfalls aufgehoben wird. Der Sand wird getrocknet und gewogen; was an 50 Grm. fehlt, ist als feinerdige Masse, Lehm (Kalk und Humus in feinertheiltem Zustande) in Rechnung zu bringen.

Diese Operation, durch welche man auf mechanischem Wege leichte Körper von schwereren oder richtiger feinertheilte von gröberen trennt, heisst Schlämmen. Sie wird insbesondere in

den Hüttenwerken häufig angewendet, um das feingepochte Erzpulver von den beigemengten leichteren Stein- und Erdtheilen zu befreien.

374. Schlämmapparat. Noch besser als auf die angegebene Weise lässt sich die Trennung der feinerdigen Bodenbestandtheile von den gröberen mittelst des Schlämmapparates bewirken. Die gut zerriebene und in Wasser aufgeweichte Erde kommt in das oben mit einer Ausflussröhre versehene

Fig. 141.



Spitzglas, in dem ein bis zum Boden reichender Trichter steht, durch welchen ein continuirlicher Wasserstrahl aus dem höher stehenden grösseren Wasserreservoir in das Glas geleitet wird. Dieser rührt die Erde fortwährend auf und bringt die pulverigen Theile derselben in die Höhe, wo sie mit dem Wasser abfliessen, während die gröberen Theile nicht so hoch gehoben werden und in dem Glase zurückbleiben. Nach der Stärke des Wasserstrahls, den man durch einen Hahn reguliren kann, hat man es hier ganz in seiner Gewalt, die mechanische Trennung der Gemengtheile des Bodens, und mehr oder weniger scharf, sehr regelmässig vor sich gehen zu lassen, wie auch selbige in

beliebig viele Portionen zu zertheilen. So erhält man z. B. durch einen ganz schwachen Wasserstrahl nur die feinerdigen, durch einen stärkeren die groberdigen Erdtheile, durch einen noch stärkeren den feinen Sand u. s. f., und man kann diese alle für sich bestimmen, wenn man bei der jedesmaligen Verstärkung des Wasserstrahls frische Gefässe zur Aufnahme des Schlammwassers untersetzt.

375. Wasserhaltende Kraft des Bodens. Versuch. Man schütte 100 Grm. trockne, zerriebene Erde in ein Becherglas, tarrire dieses sammt der Erde und giesse nun soviel Wasser hinzu, dass die Erde davon bedeckt wird. Nach 24stündigem Weichen lässt man das überstehende Wasser durch vorsichtiges Neigen des Gefässes abfließen und wägt dann, wenn kein Wasser mehr abtropft, das Gefäss wieder. Die Zunahme des Gewichts in Grammen giebt die Wassermenge in Procenten an, welche von dem Erdboden festgehalten wird; die gefundenen Zahlen drücken die wasserhaltende Kraft des Bodens aus, die je nach der Zusammensetzung desselben sehr verschieden ist, um so grösser, je feinerdiger der Boden ist, um so kleiner, je mehr gröbere Gemengtheile in ihm vorherrschen. Bei thonreichen und humusreichen Bodenarten kann sie bis 80 und 100 steigen, bei sandigen und kiesigen Bodenarten bis zu 25 und 20 sinken; es geben daher auch diese Zahlen schon annähernde Auskunft über die mechanische Zusammensetzung eines Bodens. Der Thon ist zwar in Wasser unlöslich, er kann aber, wie ein Schwamm, sehr viel davon einsaugen und auch sehr lange zurückhalten, wie man beim Austrocknen des nassen Thons leicht wahrnehmen kann. Ein entgegengesetztes Verhalten ist an dem Sande wahrzunehmen: er hält wenig Wasser zurück und giebt es sehr leicht wieder ab. Einen weiteren Unterschied zeigen diese beiden Erdarten endlich nach dem Trocknen: der Thon bildet derbe, harte Klumpen, der Sand ein lockeres, körniges Pulver. Es ist hiernach leicht erklärlich, warum der Landwirth die thonreichen Bodenarten als streng, schwer, nass, kalt und träge, die sandigen Bodenarten dagegen als leicht, trocken, hitzig und rasch bezeichnet.

376. Absorptionskraft des Bodens. Neuere Untersuchungen haben gelehrt, dass die Ackererde, insbesondere wenn sie reich an feinerdigen Gemengtheilen ist, ähnlich wie die po-

röse Holzkohle (114), die Kraft besitzt, gewisse leichtlösliche Basen und Säuren aus ihren wässerigen Lösungen abzuscheiden und festzuhalten. Die wichtigsten Nährmittel des Bodens und der in diesen gebrachten Düngemittel werden durch diese Absorptionskraft gegen die Auslaugung durch den Regen und gegen die Entführung derselben mit dem Drainwasser geschützt, insbesondere Ammoniak, Kali, Phosphorsäure und Kieselsäure. Die Wurzeln der Pflanzen und die Bodenfeuchtigkeit bringen die absorbirten Stoffe nach und nach wieder in Lösung und erstere saugen die Lösung als Nährflüssigkeit auf. Kommen Salze in den Boden, z. B. schwefelsaure, salzsaure oder salpetersaure Ammoniaksalze oder Kalisalze, so werden die Basen abgeschieden und absorbirt, die Säuren dagegen nehmen dafür Kalkerde und Talkerde auf und erleiden keine Absorption, sondern können mit dem Wasser weggeführt werden. Die Ackererde, zumal die Culturerde, stellt gleichsam ein Laboratorium vor, in dem die mannigfachsten chemischen Wechselwirkungen vor sich gehen, deren Kenntniss natürlich für den Landwirth von höchstem Interesse sein muss.

377. Prüfung auf Kalk- und Talkerde. *Versuch.* 20 Grm. getrockneter Ackererde werden in einem geräumigen Kochfläschchen mit der sechsfachen Menge Wasser und dann nach und nach mit 5 bis 10 Grm. Salzsäure übergossen und einige Stunden an einen warmen Ort gestellt. Tritt bei dem Zusatz der Säure ein merkliches Brausen ein, so ist dies ein Zeichen, dass der Boden reich an Kalk ist. Wenn dasselbe aufgehört hat, giesst man die Flüssigkeit auf ein Filtrum und spült das Fläschchen und Filtrum mit etwas warmem Wasser nach. Die durchgelaufene gelbliche Flüssigkeit wird so lange mit Ammoniak versetzt, bis sie deutlich danach riecht; die braunen Flocken, die sich hierbei ausscheiden, sind Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat (nebst Phosphorsäure), die man durch abermaliges Filtriren entfernt. Die erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wird nun so lange mit einer Lösung von Oxalsäure in Wasser versetzt, als hierdurch noch eine Trübung von oxalsaurem Kalk (261) entsteht. Ist dabei der Ammoniakgeruch verschwunden, so fügt man von Neuem so viel Salmiakgeist hinzu, dass dieser Geruch wieder hervortritt. Die Stärke des Niederschlags zeigt an, ob

viel oder wenig Kalk zugegen ist. Will man die Menge desselben genauer bestimmen, so bringt man den Niederschlag, nachdem er sich abgelagert, auf ein gewogenes und getrocknetes Filtrum, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und trocknet ihn bei Ofenwärme. Das Mehrgewicht des Filtrums ist oxalsaurer Kalk, wovon 100 Thle $38\frac{1}{8}$ Thln. Kalk oder $68\frac{1}{8}$ Thln. kohlensaurem Kalk entsprechen.

Die Talkerde oder Magnesia wird bei dem angegebenen Verfahren nicht mit gefällt, man kann sie aber aus der von dem oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit, der man noch etwas Ammoniak zugesetzt hat, durch Zusatz von phosphorsaurem Natron niederschlagen (357). Sind grössere Mengen davon vorhanden, so entsteht nach dem Umrühren mit einem Glasstabe sogleich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde; bei geringem Gehalte erzeugt sich dieser Niederschlag erst nach längerem Stehen und in unbeträchtlicher Menge.

Die im Vorstehenden angegebenen einfachen Proben verdienten wohl häufiger von dem Landwirth ange stellt zu werden, als es jetzt geschieht; kann er doch durch sie, und zwar ohne kostspielige Apparate und grossen Aufwand an Zeit, sich selbst einigen Aufschluss über die hauptsächliche, oft sehr wechselnde Zusammensetzung des verschiedenen Bodens seiner Felder verschaffen.

Andere Erdmetalle.

378. Ausser dem allgemein verbreiteten Aluminium gehören noch in die Abtheilung der Erdmetalle die fünf seltenen Metalle: Beryllium, Zirconium, Yttrium, Erbium und Thorium. Die Sauerstoffverbindungen derselben sind weiss, unlöslich und erdig wie die Thonerde, und führen die Namen: Beryllerde, Zirconerde, Yttererde, Erbinerde und Thorerde. Die Beryllerde bildet mit Thonerde und Kieselsäure verbunden den durch Chromoxyd grün gefärbten Edelstein Smaragd, die Zirconerde mit Kieselsäure verbunden den rothen Hyacinth; die drei anderen Erden hat man bis jetzt nur in einigen seltenen Mineralien gefunden.

Rückblick auf die Erdmetalle.

(Aluminium, Beryllium, Yttrium etc.)

- 1) Die Erden sind Verbindungen der Erdmetalle mit Sauerstoff.
- 2) Sie sind im Wasser ganz unlöslich.
- 3) Sie verbinden sich nicht mit Kohlensäure.
- 4) Die wichtigste dieser Erden ist die Thonerde, die mit Kieselsäure verbunden (Thon, Lehm) einen Hauptbestandtheil des Ackerlandes, wie vieler Felsarten ausmacht.
- 5) Die Thonerde ist eine viel schwächere Basis als die Alkalien und alkalischen Erden.
- 6) Schwache Basen können sich oft mit starken Basen verbinden, gleichsam als ob sie Säuren wären.
- 7) Manche Körper können in chemischen Verbindungen einander vertreten, ohne dass eine Aenderung der Krystallform eintritt (isomorphe Verbindungen).
- 8) Neutralsalze sind Salze, in denen auf jedes Atom Sauerstoff, welches die Basis enthält, 1 Atom Säure kommt.
- 9) Manche Neutralsalze können sich noch mit 1 oder mehreren Atomen Säure verbinden; solche Verbindungen heissen saure Salze.
- 10) Ebenso giebt es auch Verbindungen von Neutralsalzen mit noch 1 oder mehreren Atomen Basis; man nennt sie basische Salze.
- 11) Wenn zwei verschiedene Salze sich chemisch mit einander vereinigen, so erhält man Doppelsalze.

Rückblick auf die bis hierher betrachteten (leichten) Metalle.

- 1) Die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle werden zusammen leichte Metalle genannt, weil sie specifisch leichter sind als die übrigen Metalle.
- 2) Sie kommen nie als reine Metalle (gediegen), auch nicht als reine Oxyde (mit Ausnahme der Thonerde), sondern immer

als Salze in der Natur vor und bilden, nebst der Kieselerde, die Hauptmasse unserer Erdrinde.

3) Sie haben unter allen Körpern die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff und bilden damit Oxyde, welche sich (mit Ausnahme der Erden) in Wasser auflösen.

4) Die Oxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle sind die stärksten Salzbasen (Alkalien, alkalische Erden).

5) Wegen der grossen Affinität zum Sauerstoff ist die Darstellung der leichten Metalle sehr schwierig, da man die Verbindung zwischen Metall und Sauerstoff nur in der stärksten Hitze durch Kohle, oder aber durch den galvanischen Strom aufheben kann. Genau bekannt und Handelsartikel sind nur Kalium, Natrium, (Lithium), Magnesium und Aluminium.

6) Bis zum Jahre 1807 hielt man die Alkalien und Erden für einfache Körper; in diesem Jahre gelang es aber dem englischen Chemiker Davy, sie durch den galvanischen Strom in Metalle und Sauerstoff zu zerlegen.

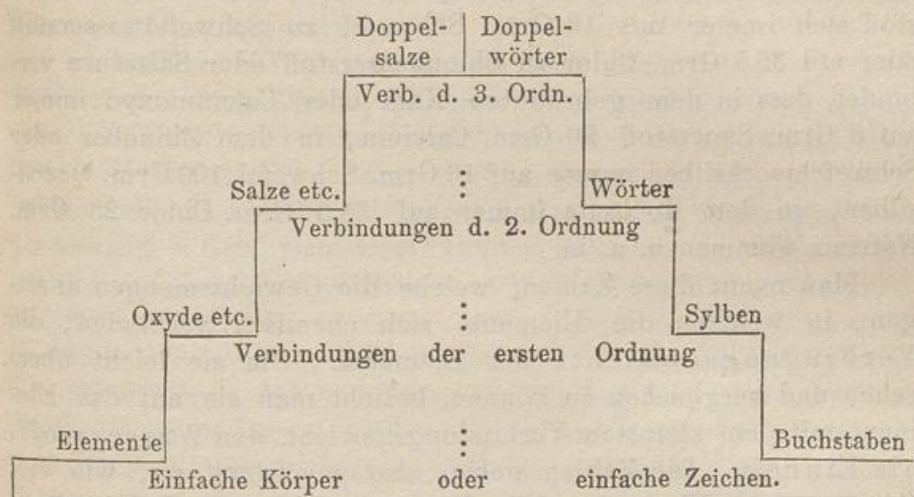
7) Die meisten leichten Metalle sind im Stande, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Zusatz einer Säure zu zerlegen, d. h. ihm den Sauerstoff zu entziehen und somit den Wasserstoff frei zu machen.

Chemische Verbindungsgesetze.

Ehe wir weiter gehen zu der Betrachtung der übrigen Metalle, wird es gut sein, noch einmal einen Blick auf die im Vorigen oft erwähnten chemischen Verbindungsgesetze zu werfen und diese zu einer ungefähren Gesetzsammlung zu vereinigen.

379. Eintheilung der chemischen Verbindungen. Wie man aus den 25 Buchstaben unseres Alphabets unzählige Worte bilden kann, so lassen sich auch aus den 63 chemischen Elementen unzählige Verbindungen darstellen. Diese zerfallen in drei grosse Abtheilungen. Verbindungen erster Ordnung entstehen, wenn Elemente sich mit Elementen vereinigen; dahin gehören z. B. Säuren und Basen. Verbinden sich diese unter einander, so erhält man die Verbindungen zweiter Ordnung, z. B. Salze. Aus der Vereinigung der Salze mit Salzen entstehen die Verbindungen dritter Ordnung, z. B. Doppelsalze.. Etwas ganz

Aehnliches finden wir auch in unserer Sprache. Aus Buchstaben und Buchstaben bilden wir Sylben, aus Sylben und Sylben Wörter, aus Wörtern und Wörtern zusammengesetzte Wörter. Das folgende Schema wird diese Aehnlichkeit klarer machen.



Das aus dem vorigen Abschnitte bekannte Doppelsalz Kalialaun bietet ein gutes Beispiel dar, um sowohl in chemischer als sprachlicher Hinsicht den stufenweisen Uebergang vom Einfachen zum Zusammengesetzten daran zu erklären.

Chemisches Beispiel.	Sprachliches Beispiel.
Einfache Körper u. Zeichen: K, Al	O, S k, l, n, a, i, u,
(Metalle) (Nichtmetalle)	(Consonanten) (Vocale)
Verbindungen 1. Ordn. KO, Al ₂ O ₃ , SO ₃	ka, li, al, aun.
(Basen) (Säure)	(Sylben)
Verbindungen 2. Ordn. KOSO ₃ , Al ₂ O ₃ 3 SO ₃	Kali, Alaun.
(Salze)	(Wörter)
Verbindungen 3. Ordn. KO, SO ₃ + Al ₂ O ₃ , 3 SO ₃	Kalialaun.
(Doppelsalz)	(Doppelwort)

Gewichtsverhältnisse bei chemischen Verbindungen. Wenn sich Elemente chemisch mit einander verbinden, so geschieht dies immer in festbestimmten Gewichtsmengen. In dem Wasser finden wir jederzeit 1 Grm. Wasserstoff mit 8 Grm. Sauerstoff verbunden, es mag vorkommen wo und wie es will, in Quellen oder im Meere, als Eis oder Dunst. Bereiten wir es uns künstlich, indem wir Wasserstoffgas

in Sauerstoffgas verbrennen, so brauchen wir ganz genau dieselben Gewichtsmengen der beiden Gase. Nehmen wir $1\frac{1}{2}$ Grm. Wasserstoff, so bleibt $\frac{1}{2}$ Grm. Wasserstoff übrig: nehmen wir 9 Grm. Sauerstoff, so bleibt 1 Grm. Sauerstoff übrig. Ebenso haben die genauesten Untersuchungen gelehrt, dass 1 Grm. Wasserstoff sich immer mit 16 Grm. Schwefel zu Schwefelwasserstoff oder mit 35,5 Grm. Chlor zu Chlorwasserstoff oder Salzsäure verbindet, dass in dem gebrannten Kalk oder Calciumoxyd immer auf 8 Grm. Sauerstoff 20 Grm. Calcium, in dem Zinnober oder Schwefelquecksilber immer auf 16 Grm. Schwefel 100 Grm. Quecksilber, in dem Kochsalz immer auf 35,5 Grm. Chlor 23 Grm. Natrium kommen u. a. m.

Man nennt diese Zahlen, welche die Gewichtsmengen anzeigen, in welchen die Elemente sich chemisch verbinden, die Verbindungsgewichte der Elemente. Um sie leicht übersehen und vergleichen zu können, bezieht man sie auf das Element mit dem kleinsten Verbindungsgewicht, den Wasserstoff, als Einheit. Die Zahlen geben also zuvörderst an, wie viel Gramm eines Elementes, falls dieses mit Wasserstoff verbindbar, mit 1 Grm. des letztern in Verbindung treten.

380. Aequivalentgewichte. Weitere Versuche führten zu der überraschenden Entdeckung, dass man aus den gefundenen Zahlen nicht nur erfahren könne, in welchen Quantitäten sich die Elemente mit dem Wasserstoff verbinden, sondern auch, in welchen Quantitäten sie sich unter einander verbinden. Dies geschieht nämlich gleichfalls genau in den Gewichtsmengen, welche durch die Zahlen der Verbindungsgewichte angegeben werden. 1 Grm. Wasserstoff verbindet sich genau mit 8 Grm. Sauerstoff zu Wasser, mit 16 Grm. Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas, mit 35,5 Grm. Chlor zu Salzsäure; dieselbe Menge Schwefel, die mit 1 Grm. Wasserstoff Schwefelwasserstoff giebt, bildet mit 8 Grm. Sauerstoff unterschweflige Säure, mit 20 Grm. Calcium Schwefelcalcium, mit 28 Grm. Eisen Einfach-Schwefeleisen, mit 100 Grm. Quecksilber Schwefelquecksilber oder Zinnober. Erhitzt man Eisen mit Zinnober, so tritt der Schwefel an das stärkere Eisen und das Quecksilber wird frei; 28 Grm. Eisen reichen dann gerade hin, um 116 Grm. Zinnober zu zerlegen, und dabei werden jedesmal 100 Grm. Quecksilber ausgeschieden.

Wendet man mehr Eisen an, so bleibt ein Theil Eisen unverbunden; nimmt man mehr Zinnober, so bleibt ein Theil Zinnober unersetzt. Wenn in einer chemischen Verbindung ein Element an die Stelle eines anderen tritt, so geschieht dieses immer in den durch die Verbindungsgewichte angegebenen Quantitäten.

Für 1 Thlr. kann man kaufen oder eintauschen: 1,2 Grm. Gold oder 5 Grm. Platin, 20 Grm. Silber oder 300 Grm. Quecksilber; 1,2 Grm. Gold haben sonach denselben kaufmännischen Werth wie 5 Grm. Platin oder 20 Grm. Silber etc. Aehnlich ist es bei den chemischen Verbindungen. Mit 1 Grm. Wasserstoff verbinden sich 8 Grm. Sauerstoff, 16 Grm. Schwefel, 35,5 Grm. Chlor; mit 8 Grm. Sauerstoff verbinden sich ebenfalls 16 Grm. Schwefel, 35,5 Grm. Chlor, oder 20 Grm. Calcium, 28 Grm. Eisen, 100 Grm. Quecksilber u. s. f. 1 Grm. Wasserstoff hat also denselben chemischen Werth, dieselbe Leistungsfähigkeit wie 8 Grm. Sauerstoff, 16 Grm. Schwefel, 28 Grm. Eisen etc. Dies ist der Grund, weshalb man die angegebenen Elementmengen, nach welchen sich dieselben bei chemischen Zersetzungen der Körper derselben Art austauschen, als äquivalente ansieht (von *aequus*, gleich, und *valere*, gelten, Werth haben). Unter 1 Aequivalent Wasserstoff = H hat man sich also immer 1 Gewichtstheil, unter 1 Aeq. Sauerstoff = O 8 Gewthle., unter 1 Aeq. Chlor = Cl 35,5 Gewthle., unter 1 Aeq. Eisen = Fe 28 Gewthle. zu denken. Die Zahlen der Verbindungsgewichte werden deshalb auch Aequivalentgewichte (Aeq.-Gew.) genannt. Die Elemente mit kleinem Aequivalentgewicht müssen hiernach gleichsam als sehr kräftige chemische Körper angesehen werden, die mit grossem Gewichte dagegen als schwache.

Verbindungsgewichte oder Aequivalentgewichte der bekanntesten Elemente.

Wasserstoff H = 1	Chlor Cl = 35,5
Sauerstoff O = 8	Brom Br = 80
Stickstoff N = 14	Jod J = 127
Kohlenstoff C = 6	Fluor Fl = 19
Schwefel S = 16	Bor B = 11
Phosphor P = 31	Silicium Si = 14

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

Kalium	K = 39	Cadmium	Cd = 56
Natrium	Na = 23	Blei	Pb = 103,5
Lithium	Li = 7	Kupfer	Cu = 31,7
Calcium	Ca = 20	Quecksilber	Hg = 100
Barium	Ba = 68,5	Silber	Ag = 108
Strontium	Sr = 43,8	Platin	Pt = 99
Magnesium	Mg = 12	Gold	Au = 197
Aluminium	Al = 13,7	Zinn	Sn = 59
Eisen	Fe = 28	Wismuth	Bi = 208
Mangan	Mn = 27,5	Chrom	Cr = 26
Kobalt	Co = 29,5	Molybdän	Mo = 48
Nickel	Ni = 29,5	Wolfram	W = 92
Uran	U = 60	Antimon	Sb = 120
Zink	Zn = 32,5	Arsen	As = 75

Statt, wie es hier geschehen, die Verbindungsgewichte auf 1 Wasserstoff zu beziehen, wurden bisher vielfach 100 Sauerstoff als Einheit angenommen. Um die obigen Zahlen dieser Annahme gemäss umzuwandeln, braucht man sie nur mit $12\frac{1}{2}$ zu multipliciren.

381. Verbindungs- oder Aequivalentgewichte zusammengesetzter Körper. Die im Vorhergehenden an den Elementen nachgewiesene Gesetzmässigkeit gilt auch für die chemischen Verbindungen zweiter und dritter Ordnung, worauf schon der Vorgang beim Neutralisiren einer Basis mit einer Säure und die in 267. und 268. besprochenen Verbindungsverhältnisse hindeuten. Wenn sowohl die basischen Eigenschaften einer Basis als die sauren einer Säure verschwunden sind, dann haben sich gerade von beiden Körpern die gesetzlich bestimmten Mengen mit einander vereinigt. Wie gross diese Menge für jeden Körper sei, erfährt man leicht, wenn man die Aequivalentzahlen ihrer Bestandtheile zusammenaddirt.

Kreide ist kohlensaure Kalkerde (CaO, CO_2).

Die Kalkerde besteht aus: Die Kohlensäure besteht aus:
 1 Aeq. Calcium = 20 1 Aeq. Kohlenstoff = 6
 und 1 Aeq. Sauerstoff = 8; und 2 Aeq. Sauerstoff = 16;
 CaO hat also die Zahl 28, CO_2 hat also die Zahl 22,

d. h. in der Kreide sind immer 28 Grm. Kalkerde mit 22 Grm. Kohlensäure verbunden und genau dieselben Mengen muss man anwenden, wenn man sie künstlich aus ihren Bestandtheilen darstellen will. Der kohlensaure Kalk erhält hiernach die Zahl = 50.

Will man die Kreide durch englische Schwefelsäure in Gyps ($\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$) umwandeln, so hat man zuerst die Zahl für die englische Schwefelsäure zu suchen. In ihr findet man gewöhnlich 1 Aeq. wasserfreie Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasser vereinigt.

Die Bestandtheile der
Schwefelsäure sind:

1 Aeq. Schwefel = 16

und 3 Aeq. Sauerstoff = 24;

SO_3 hat also die Zahl = 40.

Die Bestandtheile des
Wassers sind:

1 Aeq. Wasserstoff = 1

und 1 Aeq. Sauerstoff = 8;

HO hat also die Zahl = 9.

Die englische Schwefelsäure erhält folglich die Zahl = 49. Diese Quantität in Grammen reicht genau hin, um, unter Zuhülfenahme von noch 1 Aeq. Wasser (9 Grm.), die obigen 50 Grm. von kohlensaurem Kalk vollständig in schwefelsauren zu verwandeln. Die Kohlensäure, welche dabei entweicht, beträgt 22 Grm.

Der Gyps verbindet sich immer mit 2 Aeq. Krystallwasser, seine Bestandtheile sind also:

1 Aeq. CaO = 28

1 Aeq. SO_3 = 40

und 2 Aeq. HO = 18

Aeq.-Zahl des krystall. Gypses = 86.

Aeq.-Zahl des wasserfreien Gypses = 68.

Ehe man diese Gesetze kannte, konnte man nur durch mühsames Probiren finden, wie viel man von dem einen Körper zu nehmen hatte, um ihn mit einem anderen zu verbinden oder durch ihn einen anderen zu ersetzen; jetzt braucht man nur in den Tabellen der Verbindungs- oder Aequivalentgewichte die betreffenden Zahlen nachzusehen, um im Voraus die anzuwendenden Gewichtsmengen zu erfahren.

382. Gesetz der multiplen Proportionen. Viele Elemente haben die Fähigkeit, sich bald mit weniger, bald mit mehr, bald mit noch mehr Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w. zu verbinden; es entstehen auf diese Weise die unter 177. beschriebenen Oxyda-

tions-, Schwefelungs- und Chlorstufen. Es könnte auf den ersten Blick scheinen, als läge darin ein Widerspruch mit dem Gesetze: dass sich die Körper immer in festbestimmten Quantitäten mit einander verbinden; der Widerspruch verschwindet aber, wenn man die Sache aufmerksamer betrachtet, denn man wird dann finden, dass es sich nicht um ein beliebiges oder zufälliges Mehr oder Weniger handelt, sondern um ein gleichfalls festbestimmtes und unveränderliches.

Besteigen wir eine Anhöhe, so steht es in unserm Belieben, mehr oder weniger, grössere oder kleinere Schritte zu machen, denn wir können den Fuss auf jeder beliebigen Stelle aufsetzen; steigen wir aber auf einer Treppe oder einer Leiter in die Höhe, so sind wir gezwungen, eine festbestimmte Anzahl von Schritten zu machen, weil wir den Fuss nur an bestimmten Stellen aufsetzen können. Wie in dem letzteren Falle, so verhält es sich auch mit den Körpern, die sich in mehr als einem Verhältnisse mit einem anderen verbinden: es werden von ihnen zwar verschiedene, jederzeit aber doch unveränderliche Mengen aufgenommen. Hierbei hat man gefunden, dass die grösseren Mengen immer genau das $1\frac{1}{2}$ fache, Doppelte, $2\frac{1}{2}$ fache, 3 fache oder $3\frac{1}{2}$ fache von der geringsten Menge betragen, nicht aber etwa das $1\frac{1}{4}$ fache oder $1\frac{3}{4}$ fache oder $1\frac{7}{8}$ fache u. s. w. Das Aufsteigen erfolgt gleichsam nur auf ganzen oder halben Stufen, z. B.:

6 Grm. Kohlenstoff geben mit	8 Grm. Sauerst. Kohlenoxydgas	= CO,
	12 " " Oxalsäure (doppelt)	= C ₂ O ₃ ,
	16 " " Kohlensäure	= CO ₂ .
14 Grm. Stickstoff geben mit	8 Grm. Sauerst. Stickoxydul	= NO,
	16 " " Stickoxyd	= NO ₂ ,
	24 " " salpetrige Säure	= NO ₃ ,
	32 " " Untersalpeters.	= NO ₄ ,
	40 " " Salpetersäure	= NO ₅ .
27,5 Grm. Mangan- metall geben mit	8 Grm. Sauerst. Manganoxydul	= MnO,
	12 " " Manganoxyd (doppelt)	= Mn ₂ O ₃ ,
	16 " " Manganüberoxyd	= MnO ₂ ,
	24 " " Mangansäure	= MnO ₃ ,
	28 " " Uebermangan- säure (doppelt)	= Mn ₂ O ₇ .

Bei den Kohlenstoffverbindungen ist also das

Verhältniss des Sauerstoffs wie 1 zu $1\frac{1}{2}$ zu 2.

Bei den Stickstoffverbindungen ist also das

Verhältniss des Sauerstoffs wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Bei den Manganverbindungen ist also das

Verhältniss des Sauerstoffs wie 1 : $1\frac{1}{2}$: 2 : 3 : $3\frac{1}{2}$.

Man sieht, diese Zahlen stehen in einem sehr einfachen Verhältnisse (Proportion) zu einander und die grösseren betragen immer ein Mehrfaches (Multiples) von den kleineren; daher der Name: Gesetz der multiplen Proportionen.

383. Gesetz der einfachen Gasvolume. Dieselbe Gesetzmässigkeit, welche bezüglich des Gewichtes bei der Verbindung eines Körpers mit einem anderen stattfindet, nehmen wir auch dann wahr, wenn wir bei der Verbindung von gasförmigen Körpern untersuchen, welche Mengen dem Maasse nach sich chemisch mit einander vereinigen. Die Antwort lautet: Gas- und dampfförmige Körper verbinden sich nach einfachen Raum- oder Volumverhältnissen mit einander. Ferner hat man gefunden, dass die erzeugte Verbindung, sofern sie wiederum gas- oder dampfförmig ist, entweder das Volum ihrer Bestandtheile beibehält oder sich in einfachem Verhältniss zu einem kleineren Volum verdichtet. So werden z. B. erzeugt aus:

1 Vol. Chlor	und 1	Vol. Wasserstoff	2 Vol. Chlorwasserstoff, HCl,
1 " Sauerstoff	" 1	" Stickstoff	2 " Stickstoffoxyd, NO ₂ ,
1 " Stickstoff	" $1\frac{1}{2}$	" Sauerstoff	2 " salpetrige Säure, NO ₃ ,
1 " Sauerstoff	" 2	" Stickstoff	2 " Stickstoffoxydul, NO,
1 " "	" 2	" Wasserstoff	2 " Wassergas, HO,
1 " Schwefelgas	" 2	" Sauerstoff	2 " schweflige Säure, SO ₂ ,
1 " "	" 2	" Wasserstoff	2 " Schwefelwasserstoff, HS,
1 " Stickstoff	" 3	" Wasserstoff	2 " Ammoniak, NH ₃ etc.

Wir finden also auch hier dieselbe Gesetzmässigkeit und eine noch weit grössere Einfachheit, als wenn die Körper sich dem Gewichte nach mit einander verbinden. Wäre es möglich, alle Körper in Gase zu verwandeln, so würden wir wahrscheinlich bei allen chemischen Verbindungen ähnliche einfache Maassverhältnisse bemerken. Durch Vergleichung des Gewichts, welches

gleiche Volume der einzelnen Gase, z. B. 1 Liter, besitzen (Volumgewicht), lassen sich aber auch hier die Maassbestimmungen leicht in Gewichtsbestimmungen überführen.

So viel über die durch das Experiment bewiesenen Regelmässigkeiten bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen. Ueber die daraus gezogenen mehr theoretischen und hypothetischen Folgerungen wird in Verbindung mit den neueren chemischen Theorien und Ansichten ein kleiner Nachtrag am Schlusse dieser Abtheilung nachfolgen.

M e t a l l e.

II. Abtheilung.

Schwere Metalle.

I. Eisengruppe.

Eisen, *Ferrum* (Fe).

(Aeq.-Gew. = 28. — Specif. Gew. = 7,5 bis 7,8.)

— Schon im Alterthume bekannt. —

384. Nennt man das Gold den König der Metalle, so muss das Eisen als der bei Weitem wichtigste und nützlichste Mann im Staate der Metalle gelten. Sonst sah man das Eisen als das Symbol des Krieges an und gab ihm den Namen Mars und dessen Zeichen ♂; dass es jetzt aber auch für die friedlichen Beschäftigungen der Menschen eine grosse, eine unbeschreiblich grosse Wichtigkeit erlangt hat, wer wüsste das nicht? Nicht in Schwerter und Kanonen allein vermögen wir dieses Metall umzuformen, das Eisen ist es, aus dem wir uns auch Pflug und Meissel und die tausenderlei verschiedenartigen Werkzeuge und Maschinen; von der simplen Kaffeemühle an bis hinauf zu der wundersamen Dampfmaschine, darstellen; es ist die Leiter, auf der Künste und Gewerbe bis zu einer so ausserordentlichen Höhe hinaufgestiegen sind; es ist die Brücke, auf der wir jetzt über Berg und Thal mit einer Geschwindigkeit hinwegfliegen, die ans Zauberhafte grenzt.

Das Gold finden wir gediegen auf der Oberfläche der Erde; wir brauchen den Kiesboden mancher Länder, den Sand mancher Flüsse nur auszuwaschen und abzuschlämmen, um das Gold in metallischem Zustande zu erhalten. Nicht so mit dem Eisen,

welches gediegen nur als Seltenheit in manchen Meteormassen vorkommt. Aus der Tiefe der Erde müssen wir durch kunstvolle Bauten die Erze hervorholen, in denen das Eisen versteckt liegt; durch künstliche Mittel müssen wir diesen in dem heftigsten Feuer erst ihren Sauerstoff entziehen, um sie in metallisches Eisen zu verwandeln, müssen das letztere erst umschmelzen und auf die mannigfachste Weise umarbeiten, ehe es die Eigenschaft erlangt, sich schmieden und schweissen zu lassen. Das Gold wird dem Menschen von der Natur als ein Geschenk dargeboten; das Eisen muss erst durch die mühsamste Arbeit, durch Anstrengung der körperlichen wie der geistigen Kräfte erkämpft werden. Gerade dadurch aber ist das Eisen zu einem Segen geworden für die Länder, die sich mit der Darstellung und Verarbeitung desselben beschäftigen; denn wir finden in ihnen, wie die Geschichte lehrt, den Segen der Arbeit: Gesundheit, Zufriedenheit, Wohlstand und Geistescultur in viel höherem Maasse, als in den Ländern, wo man Gold im Ueberflusse hatte und dabei das Arbeiten verlernte.

Eisen in organischen Körpern. Das Eisen erscheint auch in anderer Beziehung vor allen anderen schweren Metallen bedeutungsvoll für den Menschen. Es ist das einzige Metall, welches unschädlich ist für unsere Gesundheit; das einzige Metall, welches einen nie fehlenden Bestandtheil des thierischen Körpers, namentlich des Blutes, ausmacht; das einzige Metall, welches wir überall auf der Erde, in allen Steinen und Erdarten und auch in den Pflanzen antreffen. Wissen wir auch noch nicht, worin der Einfluss besteht, den es auf das Leben der Thiere und Pflanzen ausübt, zu dem Schlusse müssen wir doch durch seine allgemeine Verbreitung geführt werden, dass es der höchsten Weisheit gefallen hat, dem Eisen eine ähnliche Wichtigkeit für das organische Leben beizulegen wie dem Kochsalze, dem Kalke, der Phosphorsäure und einigen anderen Stoffen.

Eisenoxyde und Eisenerze.

Zur Darstellung des Eisens dienen die in der Natur vorkommenden Sauerstoffverbindungen desselben, die zuerst der Betrachtung unterliegen mögen. Man wendet zu den nachfolgen-

den Versuchen das zarte Eisenpulver an, das in der Apotheke unter dem Namen *ferrum pulveratum* vorrätig gehalten wird.

Eisenoxyduloxyd (FeO , Fe_2O_3).

385. Hammerschlag. Man schütte 1,4 Grm. Eisenpulver auf eine Kohle und erhitze es an einer Stelle einige Augenblicke mit dem Löthrohre: es fängt an zu glühen und dieses Glühen pflanzt sich nachher von selbst durch die ganze Masse fort, was man sehr deutlich an dem regenbogenfarbigen Streifen erkennt, der dem Erglühen vorausgeht. Das Eisen nimmt dabei eine dunklere, fast schwarze Farbe an und bildet nach dem Erkalten einen zusammengebackenen Kuchen, der 1,5 Grm. wiegt, weil sich 0,1 Grm. Sauerstoff mit dem Eisen verbunden hat. Man kann denselben als Eisensuboxyd (1 Aeq. Eisen und $\frac{1}{4}$ Aeq. Sauerstoff) ansehen. Erhitzt man ihn weiter vor dem Löthrohre, bis das Eisen 0,4 Grm. Sauerstoff aufgenommen (1 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Eisen), so hat die Verbindung die Zusammensetzung des Eisenoxyduls (FeO). Bei noch längerer Erhitzung wird dieses, wenn es noch 0,1 Grm. Sauerstoff angezogen, zu derselben Verbindung, welche sich beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoff und beim Schmieden und Schweissen des Eisens bildet, zu dem bekannten Hammerschlag. Er ist ein Gemenge von Oxydul und Oxyd (Fe_2O_3). Das Eisenoxydul kann man sich auf diese Weise nicht rein darstellen, weil sich immer gleichzeitig Oxyd mitbildet; wohl aber lässt sich aus der Farbe des Suboxyds und Oxyduloxys schliessen, dass es eine schwarze Farbe besitzt. Diese Farbe bemerken wir auch an allen Felsarten, die Eisenoxydul enthalten, als Basalt, Thonschiefer u. a. Das gewöhnliche Flaschenglas, Grünstein, Serpentin etc. verdanken ihre grüne Farbe dem kieselsauren Eisenoxydul.

Magneteisenstein. An vielen Orten findet man im Innern der Erde ein Eisenerz, welches dieselbe Zusammensetzung und dieselbe schwarze Farbe hat wie der Hammerschlag. Man nennt es Magneteisen, weil es nicht nur von dem Magnete angezogen wird, sondern selbst kleine Eisenstückchen anzieht und festhält. Umgiebt man ein Stück Magneteisen mit zwei eisernen Stäben, so geht die magnetische Kraft aus dem

Steine in das Eisen über, und man kann sich auf diese Weise kleine (natürliche) Magnete anfertigen. Das berühmte schwedische Eisen wird zum grössten Theile aus diesem Eisenerze ausgeschmolzen.

Eisenoxyd (Fe_2O_3).

386. *Versuch a.* Wird Hammerschlag lange Zeit in der äusseren oder Oxydationsflamme des Löthrohrs erhitzt, so überzieht er sich mit einem braunrothen, pulverigen Ueberzuge; er nimmt nämlich noch mehr Sauerstoff aus der Luft auf und wird zu Eisenoxyd.

Versuch b. Leichter stellt man sich das Eisenoxyd auf folgende Weise dar. Man legt einen Krystall von Eisenvitriol ($\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO}$) auf eine Kohle und glüht ihn so lange, bis er braunroth geworden ist. Wasser und Schwefelsäure entweichen, und das übrigbleibende Eisenoxydul nimmt noch $\frac{1}{2}$ mal mehr Sauerstoff auf, als es schon hatte, es wird zu Eisenoxyd. Die rothe Farbe des letzteren tritt erst dann recht deutlich hervor, wenn man es mit dem Fingernagel auf einem Papiere breit reibt. Auf gleiche Weise bleibt Eisenoxyd zurück, wenn man Eisenvitriol erhitzt, um daraus Vitriolöl darzustellen; dieses kommt unter den Namen *Caput mortuum*, Todtenkopf, Englischroth oder Polirroth, als eine beliebte und wohlfeile Anstrichfarbe und als Polirmittel für Glas und Metall in den Handel.

Rotheisensteine. Das Eisenoxyd findet sich aber auch von der Natur fertig gebildet an vielen Orten der Erde, bald krystallisirt als Eisenglanz, bald derb als Glaskopf, oder strahlig als Blutstein, oder erdig als Eisenrahm. Oft kommt es auch mit Thon gemengt vor, und dann erhält es die Namen: rother Thoneisenstein, Röthel oder Bolus. Wo immer wir rothe Gesteine oder rothe Erdarten antreffen, da können wir auch annehmen, dass das Färbende darin Eisenoxyd sei. Viele der genannten Körper bilden mächtige Lager im Innern der Erde und werden als geschätzte Eisenerze (Rotheisensteine) zum Ausschmelzen von Eisen benutzt.

Eisenoxydhydrat oder Eisenrost ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$).

387. Eisen und Wasser. *Versuch a.* Man schütte etwas Eisenpulver in ein Trinkglas und giesse letzteres voll Brunnenwasser: das Eisen wird nach und nach seinen Glanz verlieren und eine schwarze Farbe annehmen; es verwandelt sich in Eisenoxyduloxyd. Man wiederhole diesen Versuch mit abgekochtem Wasser; in diesem wird das Eisen seine blanke metallische Beschaffenheit behalten. Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens liegt in der Luft und der Kohlensäure, die in jedem Quellwasser vorhanden sind und das Eisen langsam oxydiren. Bei dem Kochen werden diese beiden Gasarten ausgetrieben, daher findet in dem abgekochten Wasser keine Oxydation statt.

Eisenrost. *Versuch b.* Giesst man das Wasser jetzt ab, so dass das Eisen auch mit der Luft in Berührung kommt, so tritt die bekannte Erscheinung des Rostens ein. Hierbei nimmt das Eisen so viel Sauerstoff auf, dass es zu Oxyd wird, ausserdem aber auch noch eine bestimmte Quantität von Wasser (3 Aeq.), welches als die Ursache der gelben Farbe des Rostes anzusehen ist. Der Rost ist also Eisenoxydhydrat. Erhält man das Eisen feucht und rührt es alle Tage einigemal um, so wird es nach einiger Zeit vollständig zu Rost zerfressen sein.

Brauneisensteine. Auch diese Verbindung kommt häufig natürlich vor und wird unter dem Namen Brauneisenstein als ein vorzügliches Eisenerz benutzt. Mit Thon gemengt erhält der Brauneisenstein die Benennungen: brauner Thoneisenstein, Gelbeisenstein, gelber Ocker, gelber Thon oder gelbe Erde. Auch der aus eisenhaltigen Wässern sich ablagernde Raseneisenstein (388) gehört hierher. Die gelbe oder braune Farbe, die wir an so vielen Steinen bemerken, wenn sie an der Luft liegen, die gelbe oder braune Farbe, die unsere Felder, unser Lehm und Sand besitzen, sie rührt immer von Eisenoxydhydrat her. Das Verwittern schwarzer Felsarten zu braunem Gerölle und endlich zu gelber Ackererde wird nun nichts Befremdendes mehr haben: das darin enthaltene schwarze Eisenoxydul oxydirt sich allmählig zu gelbem Eisenoxydhydrat.

Kohlensaures Eisenoxydul (FeO, CO_2).

388. Stahlwasser. *Versuch a.* Von dem erhaltenen Eisenoxyduloxyd schütte man ein wenig in ein Gläschen, fülle das letztere ganz voll mit künstlichem Selterswasser und lasse es wohl verstopft einen Tag stehen. Die weissen Flocken, welche sich auf dem Boden des Gefässes absetzen, sind kohlensaures Eisenoxydulhydrat, welches sich aus dem Eisenoxydul des Hammerschlags und der Kohlensäure des Selterswassers bildete. Das chemisch gebundene Wasser ertheilt hier dem schwarzen Eisenoxydul eine weisse Farbe. Die klare Flüssigkeit enthält auch etwas davon aufgelöst, wie der den Eisenlösungen eigenthümliche tintenartige Geschmack derselben anzeigt; sie ist zu Stahlwasser geworden. Wie hier, so bilden sich auch häufig in der Natur, da wo Quellwässer über eisenoxydulhaltige Gesteine hinwegfliessen, solche Stahlwässer oder Eisensäuerlinge, die vielfach als Heilmittel benutzt werden (Pyrmont, Driburg, Spaa u. a.).

Versuch b. Man giesse etwas von dem klaren eisenhaltigen Wasser in eine Tasse und lasse diese unbedeckt an der Luft stehen: die Oberfläche des Wassers wird sich bald mit einem zarten, weissen Häutchen bedecken, dessen Farbe sich allmählig in Gelb, dann in Orange, Roth und Violett umändert. Zuletzt nimmt dasselbe eine gelbbraune Farbe an und senkt sich als Eisenrost zu Boden. Zuerst entweicht die freie Kohlensäure des Wassers, wodurch dieses die Fähigkeit verliert, das kohlensaure Eisenoxydul aufgelöst zu erhalten. Dann zieht das Eisenoxydul Sauerstoff aus der Luft an und wird zu Eisenoxyduloxyd und endlich zu Eisenoxydhydrat und dabei entweicht auch die gebundene Kohlensäure, da das Eisenoxyd mit dieser keine bestimmte Verbindung eingeht. Ein sehr dünnes Häutchen von Eisenoxyduloxyd wirft das Licht gelb zurück, ein dichteres roth oder braun, ein noch dichteres violett und blau; hierin liegt der Grund des regenbogenartigen Farbenwechsels, den wir häufig auch im Freien auf sumpfigen Wässern recht schön beobachten können. Das unlöslich gewordene Eisenoxydhydrat bildet den lockern, braunen Schlamm, der sich aus solchen Wässern abgelagert. Durch Anhäufung dieses Schlammes haben sich an

vielen Orten, in nassen Wiesen und sumpfigen Niederungen, mächtige Lager von Eisenoxydhydrat gebildet, die unter dem Namen Wiesen- oder Sumpferz oder Raseneisenstein zum Eisenschmelzen verwendet werden. Gewöhnlich enthalten diese Erze auch etwas Phosphorsäure.

Spatheisenstein. Auch das kohlensaure Eisenoxydul wird in manchen Ländern in der Form eines hellgrauen, dichten Gesteins in so grosser Menge angetroffen, dass man Eisen daraus gewinnt. Der berühmte steyrische und märkische Stahl wird vorzugsweise aus diesem Erze, das man Spatheisenstein oder Sphärosiderit nennt, dargestellt. Mit Thon gemengt kommt es besonders häufig in Begleitung der Steinkohlen vor, und ein solches Erz ist es, aus dem man das meiste englische Eisen ausschmilzt.

Eisensäure (FeO_3).

389. Ausser dem basischen Eisenoxydul und dem basischen Eisenoxyd bildet das Eisen mit dem Sauerstoff noch eine dritte Verbindung, welche noch einmal so viel Sauerstoff als das Oxyd enthält und saure Eigenschaften besitzt; sie heisst Eisensäure. Man kennt sie bis jetzt nur mit Basen verbunden; scheidet man sie aus einer dieser Verbindungen ab, so zerfällt sie sogleich in Sauerstoff und Eisenoxyd. Am bekanntesten ist das eisensaure Kali, welches man durch Glühen von Eisenoxyd mit Salpeter erhält; dasselbe giebt mit Wasser eine tief kirschrothe Lösung, die sehr leicht Sauerstoff an andere Körper abgiebt und dabei ihre Farbe verliert.

Gusseisen oder Roheisen.

390. Darstellung. Um aus den vorerwähnten Erzen metallisches Eisen zu gewinnen, muss man ihnen den Sauerstoff entziehen. Dies geschieht allgemein durch heftiges Glühen mit Kohle. In der Regel wendet man zum Verschmelzen ein Gemenge von mehreren Erzsarten an, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass dann die Ausschmelzung leichter und vollständiger von Statten geht, als wenn man nur eine einzige Sorte von Eisensteinen anwendet. Auch pflegt man reichere und ärmere Erze

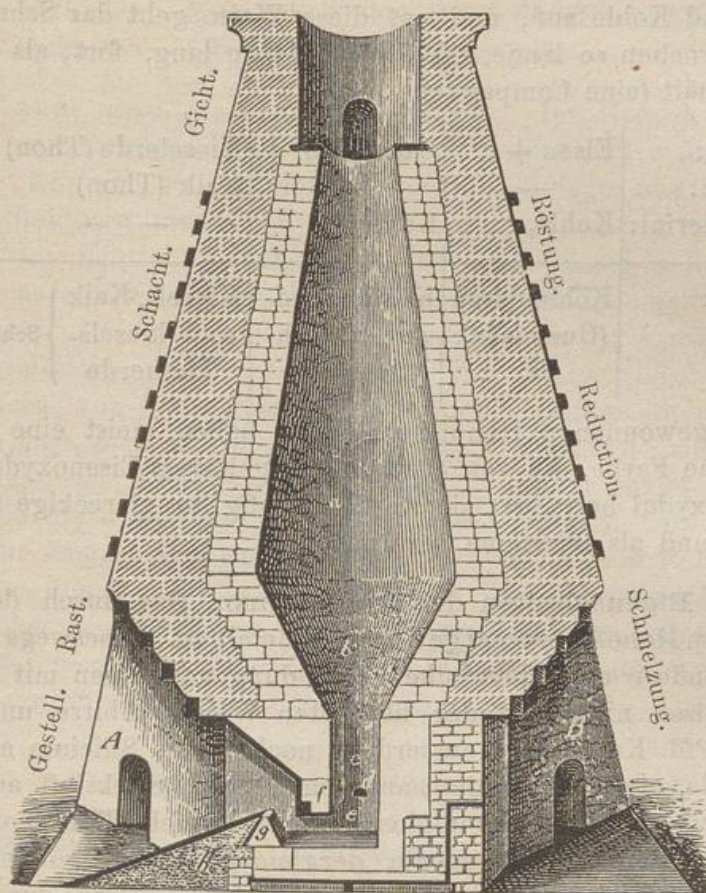
so mit einander zu vermischen, dass ein Gemenge von mittlerer Reichhaltigkeit entsteht (Gattiren der Erze). Erze, welche Kohlensäure, Wasser oder Schwefel enthalten, werden gewöhnlich zuvor in besonderen Oefen zum Glühen erhitzt, um diese flüchtigen Stoffe auszutreiben (Rösten der Erze). Ferner ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Eisenerze, wie sie sich in der Natur vorfinden, nie rein sind, sondern immer fremdartige Beimengungen (Gangart), z. B. Kieselerde, Thon, Kalkerde, Mangan, Phosphor etc., enthalten. Insbesondere ist es die Kieselerde, die den hauptsächlichsten Begleiter der Eisensteine ausmacht. Diese schmilzt auch in dem heftigsten Ofenfeuer nicht, und doch muss sie zum Schmelzen gebracht werden, wenn das Eisen aus den Erzen ausfliessen und als eine zusammenhängende Masse erhalten werden soll. Man erreicht dies durch Zusatz einer Basis, mit der die Kieselsäure sich verbinden kann, gewöhnlich durch Kalk. Es entsteht ein Kalkglas, und wenn zugleich Lehm oder Thon zugegen ist, auch ein Thonglas, welche beide viel leichter schmelzen als diese Stoffe einzeln und als Schlacke abfliessen. Solche Körper, die als Flussmittel wirken, nennt der Hüttenmann Zuschläge, das Gemenge aber aus Erzen und Kalk (Lehm) die Beschickung. Diese wird nun in abwechselnden Schichten mit Holzkohlen oder Coaks in den Hohofen geworfen und in demselben der Schmelzhitze ausgesetzt.

391. Hohofen. Die Einrichtung der grossen Schachtöfen, in denen die Ausschmelzung des Eisens stattfindet, erhellt aus der nachstehenden Zeichnung (Fig. 142).

Der Theil *a* des Ofens heisst der Schacht, der Theil *b* die Rast, der Theil *c* das Gestell und der Theil *e* der Heerd. Die obere Oeffnung des Ofens (die Gicht) dient gleichzeitig zum Einschütten der Erze und Kohlen wie zum Entweichen des Rauches, sie ist also Feuerthür und Schornstein zugleich. In dem höheren Theile des Schachtes kommt die Beschickung bis zum Glühen (Röstung); dabei entweicht zugleich die Kohlensäure des Kalksteins. Weiter unten entzieht die Kohle, sowie die glühenden kohlehaltigen Gase, den Eisenerzen ihren Sauerstoff (Reduction) und entweicht damit als Kohlenoxydgas etc., welches an der Gicht bei Luftzutritt vollends zu Kohlensäure verbrennt und die grosse Flamme (Gichtflamme) veranlasst, die aus der Oeffnung empor-

schlägt. In der unteren Gegend der Rast, da, wo das Gestell anfängt, ist die grösste Gluth, dort schmilzt das reducirte Eisen,

Fig. 142.



verbindet sich sofort mit Kohle und sickert bis auf den Heerd hinab, wo es sich ansammelt; ebenso schmelzen daselbst auch Kieselerde, Kalk und Thon zu Schlacke zusammen, die auf dem Eisen schwimmt und bei *i* abgezogen wird. Das geschmolzene Kohleneisen oder Roheisen lässt man von Zeit zu Zeit durch eine kleine Oeffnung, die man in die Seitenwand des Heerdes einbohrt, abfliessen und formt es in Barren (Gänze). Die zum Brennen der Kohlen oder der Coaks nöthige Luft wird, nachdem man sie vorher schon bis auf hundert oder noch mehr Grade erhitzt hat, bei *d* durch grosse Blasebälge oder andere Gebläsevorrichtungen in den Ofen getrieben, in dem die Hitze wohl auf

1200 bis 2000° C. steigen mag. In dem Maasse, als die in Gusseisen und Schlacke umgewandelte Beschickung unten entfernt wird, schüttet man oben wieder frische Portionen von Erz, Zuschlag und Kohle auf, und auf diese Weise geht das Schmelzen ununterbrochen so lange, oft 5 bis 6 Jahre lang, fort, als es der Ofen aushält (eine Campagne).

Eisenerze:	Eisen +	Sauerstoff +	Kieselerde (Thon)
Zuschläge:	—	—	Kalk (Thon)
Brennmaterial:	Kohle,	Kohle,	— —
Producte:	Kohleneisen (Gusseisen).	Kohlenoxyd- gas u. Koh- lensäure	Kiesels. Kalk und kiesels. Thonerde
			} Schlacken.

Die gewonnenen Hohofenschlacken haben meist eine grüne oder blaue Farbe, die von etwas mitaufgelöstem Eisenoxydul und Manganoxydul herrührt; sie werden häufig in viereckige Stücke geformt und als Bausteine verbraucht.

392. Eigenschaften des Gusseisens. Das durch den angegebenen Hohofenprocess gewonnene Metall ist keineswegs reines Eisen, sondern eine chemische Verbindung von Eisen mit Kohle. 1 Ctr. Eisen nimmt in der heftigsten Weissglühhitze ungefähr 4 bis 5 Pfd. Kohle auf; ausserdem noch etwas Silicium aus der Kieselerde, etwas Aluminium aus dem Thone, Stickstoff aus der Luft, auch wohl eine Kleinigkeit von Schwefel, Phosphor, Arsen etc., wenn die Eisenerze dergleichen Beimengungen enthalten. In diesem Zustande zeichnet sich das Eisen durch folgende Eigenschaften aus:

a) Das Gusseisen ist in der Weissglühhitze schmelzbar (Schmiedeeisen und reines Eisen nicht), daher vorzüglich geeignet für eiserne Gegenstände, die sich durch Guss darstellen lassen. Zum Umschmelzen desselben wendet man im Kleinen Graphittiegel, im Grossen aber Schachtöfen, sogenannte Cupolöfen, an.

b) Das Gusseisen ist spröde, nicht schmiedbar und nicht schweisbar (Schmiedeeisen und Stahl lassen sich biegen, schmieden und schweissen). Die Anwendung desselben muss sich daher auf solche Sachen beschränken, welche keine Biegungen oder starke Erschütterungen auszuhalten haben. In neuerer

Zeit hat man jedoch die Erfindung gemacht, dem Gusseisen durch mehrtägiges Glühen mit Hammerschlag oder Spatheisenstein einen gewissen Grad von Biegsamkeit, ja selbst von Schweissbarkeit zu ertheilen. Man hat diesem Eisen den Namen hämmerbares Gusseisen (*fonte malléable*) gegeben.

Graues und weisses Gusseisen. Im Handel kommen zwei Arten von Gusseisen vor, nämlich graues und weisses. Das graue hat ein fast schwarzes, körniges Gefüge und lässt sich durch Stahlinstrumente feilen, bohren und abdrehen; es erzeugt sich beim richtigen Verhältniss der Beschickung. Bei einem Uebermaasse von Kohle entsteht gares Roheisen von sehr dunkler Farbe, in dem ein Theil des Kohlenstoffs in der Form kleiner Graphitblättchen ausgeschieden ist. Das weisse Roheisen ist silberweiss, von blättrigem oder strahligem Gefüge (Spiegeleisen) und so hart, dass es von Stahlwerkzeugen nicht angegriffen wird; es erzeugt sich, wenn im Verhältniss zur Kohle zuviel Erz und zu reichliche Gebläseluft verwendet wird. Durch Umschmelzen und sehr langsames Abkühlen kann man das weisse Roheisen zu grauem, durch sehr heftiges Erhitzen und schnelles Abkühlen umgekehrt das graue zu weissem machen. Das graue Roheisen eignet sich am besten für die Giessereien, das weisse dagegen zur Bereitung von Schmiedeeisen und Stahl.

Schmiedeeisen oder Stabeisen.

393. Eigenschaften. Nimmt man den Kohlenstoff von dem Gusseisen weg, so wird es zu Schmiedeeisen und erlangt dadurch folgende höchst wichtige Eigenschaften:

a) Das Stabeisen ist sehr dehnbar und zähe, so dass es zu Blech ausgehämmert oder gewalzt und zum feinsten Drahte ausgezogen werden kann (Gusseisen nicht).

b) Es wird in der Glühhitze, bevor es schmilzt, erst weich, ähnlich wie Wachs oder Glas, so dass man zwei glühende Stücke davon zu einem einzigen zusammenhämmern kann. Auf dieser Eigenschaft beruht die Schweissbarkeit des Eisens, die wir unter den bekannten Metallen nur noch beim Platin antreffen. Alle anderen Metalle werden plötzlich flüssig, ohne zuvor zu erweichen, ähnlich wie das Eis, wenn es zergeht.

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

c) Es ist weich genug, um sich mit Stahlinstrumenten bearbeiten zu lassen, und wird auch nicht härter, wenn man es glühend durch Eintauchen in Wasser ablöscht (Stahl wird dadurch spröde).

d) Das Schmiedeeisen unterscheidet sich ferner von dem Gusseisen noch dadurch, dass es ein sehniges oder faseriges Gefüge besitzt, gleichsam als ob es aus lauter mit einander verwachsenen einzelnen Fäden bestände, während das Gusseisen das Ansehen hat, als wäre es eine aus einzelnen Eisenkörnern zusammengebackene Masse. Höchst auffallend aber ist es, dass das sehnige Schmiedeeisen durch lange anhaltende Stösse oder Schläge, z. B. bei den Wagenachsen, nach und nach körnig und damit brüchig wird; denn wir sehen daraus: dass auch in festen Körpern die Molecüle derselben ihre Stellung gegen einander ändern können, was man früher nur bei flüssigen Körpern für möglich hielt. Durch Ausglühen und Umschmieden erlangt solches Eisen seine frühere Haltbarkeit und Biegsamkeit wie seine faserige Structur wieder.

Ganz frei von Kohlenstoff ist das Schmiedeeisen auch noch nicht, aber es enthält davon im Centner nur noch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Pfd. Vollkommen kohlenstofffreies Eisen ist noch weicher und zäher als Stabeisen. Kleine Mengen von Phosphor machen das Stabeisen kaltbrüchig, kleine Mengen von Schwefel dagegen rothbrüchig; ersteres zerbricht leicht beim kalten Hämmern, letzteres beim Hämmern in der Glühhitze.

394. Darstellung des Schmiedeeisens. Die Methode, welche man anwendet, um die Kohle aus dem Gusseisen wegzuschaffen und dieses in Schmiedeeisen umzuwandeln, ist sehr einfach: man verbrennt sie nämlich, indem man das Eisen bis zum Schmelzen erhitzt und unter stetem Umrühren Luft darauf strömen lässt, deren Sauerstoff die Kohle zu Kohlenoxydgas oxydirt. Man nennt diese Operation Eisenfrischen und führt sie entweder auf Heerden oder in Flammöfen aus.

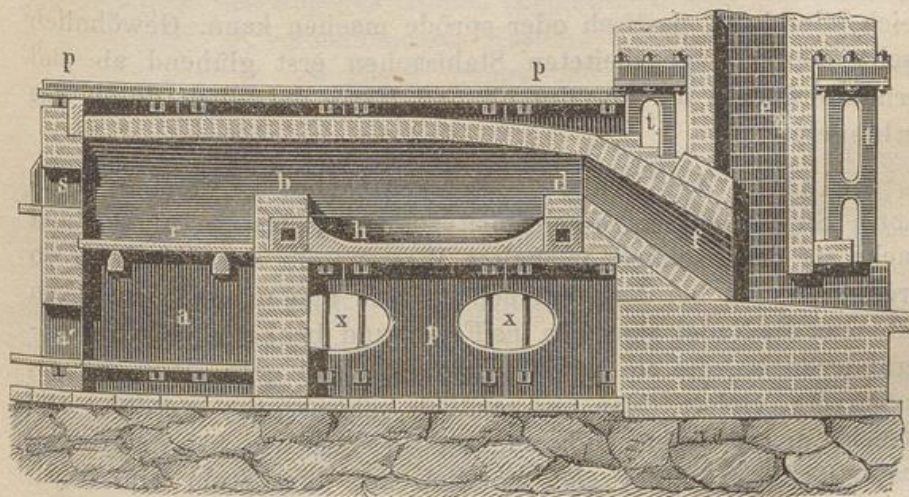
Heerdfrischen. Dieses wird mit Holzkohlen ausgeführt, zwischen denen man das Roheisen auf einem Heerde mit Hilfe eines Gebläses einschmilzt. Die Gebläseluft dient nicht nur zur Hervorbringung der Schmelzhitze, sondern auch zur Verbrennung des Kohlenstoffs im Roheisen. Dabei wird aber auch ein bedeu-

tender Theil des Eisens ($\frac{1}{4}$) zu Hammerschlag oxydirt, welcher mit dem Sande, der immer an den Gusseisenstücken hängt oder auch absichtlich auf den Heerd gestreut wird, zu einer schweren schwarzen Schlacke von kieselsaurem Eisenoxyduloxyd (Frischschlacke) zusammenschmilzt; ebenso erfahren auch die anderen Beimengungen des Gusseisens, Kiesel, Phosphor etc., eine Oxydation. Die Eisenmasse wird nach und nach zäher, da das Eisen um so schwerer schmilzt, je weniger es Kohlenstoff enthält, und kommt zuletzt in Gestalt eines lose zusammenhängenden Klumpens (Luppe) unter einen schweren Hammer, der die noch darin vorhandenen Schlackentheile ausquetscht, die Eisenpartikel aber zu einer compacten Masse zusammenschlägt. Aus der letzteren pflegt man nachher gewöhnlich viereckige Stäbe oder Schienen zu hämmern oder zu walzen. Das nachstehende Schema wird den Vorgang noch deutlicher machen.

Gusseisen:	Eisen ($\frac{3}{4}$),	Eisen ($\frac{1}{4}$),	Kohlenstoff,
Luft:	—	Sauerstoff,	Sauerstoff,
Sand:	—	Kieselsäure,	—
Producte:	Schmiedeeisen,	Frischschlacke,	Kohlenoxydgas.

Puddlingsfrischen. Zum Frischen oder Entkohlen von grösseren Eisenmengen wendet man Flammenöfen an, ähnlich

Fig. 143.



wie bei der Sodabereitung. Da bei diesen das Brennmaterial nicht mit dem Eisen selbst in Berührung kommt, so kann man wohlfeilere Brennstoffe, als Holzkohle, z. B. Steinkohlen oder Torf, anwenden, deren Asche nach dem gewöhnlichen Frischverfahren auf dem Heerde, wobei das Eisen unmittelbar in die Kohlen gelegt wird, das Eisen verderben würde. Diese Oefen haben den Namen Puddlingsöfen erhalten, weil das Eisen immer umgerührt (gepuddelt) werden muss.

S t a h l.

395. Eigenschaften. Der Stahl steht in der Mitte zwischen dem Guss- und Stabeisen, sowohl in Bezug auf seinen Gehalt an Kohlenstoff als auf seine Eigenschaften.

a. Glühend abgelöscht, wird er äusserst hart und spröde (wie Gusseisen); etwas langsamer abgekühlt, elastisch; bei ganz langsamer Abkühlung endlich bleibt er weich, dehnbar und schweisssbar (wie Stabeisen).

b. Er schmilzt schwerer als Gusseisen und leichter als Stabeisen.

c. Er enthält im Centner von 1 bis 1,5 Pfd. Kohlenstoff in chemischer Verbindung.

Durch diese Eigenschaften wird der Stahl zu einem so überaus wichtigen Material für Tausende von Gegenständen, insbesondere für schneidende Instrumente, da man ihn nach Belieben weich oder hart, elastisch oder spröde machen kann. Gewöhnlich löscht man die gearbeiteten Stahlsachen erst glühend ab und vermindert dann die Sprödigkeit und Härte derselben durch das Anlassen.

Anlassen des Stahls. Versuch. Man halte eine stählerne Stricknadel in eine Spiritusflamme, bis sie glüht, und tauche sie dann schnell in kaltes Wasser: sie wird dadurch so spröde, dass sie bei dem Versuche, sie zu biegen, zerbricht. Nun halte man die Nadel abermals ins Feuer und beobachte die Farbenveränderungen, die sie erleidet: sie wird erst gelb, dann orange, purpurroth, violett, blau und endlich schwarzgrau werden. Die Ursache dieser Farbenänderung ist dieselbe wie bei dem Stahlwasser (388); es bildet sich nämlich auf dem Stahl ein Oxyd-

häutchen, das im Anfange ganz dünn ist und gelb aussieht, nach und nach aber in dem Maasse dicker und damit dunkelfarbiger wird, als die Erhitzung fortschreitet. Das Endresultat, der schwarzgraue Ueberzug, ist Hammerschlag. Bei dem Stehen des Eisenwassers an der Luft ging die Oxydation noch einen Schritt weiter; dort war das Endproduct ein brauner Körper, Eisenoxydhydrat. Jedem dieser Farbentöne entspricht ein bestimmter Grad von Härte und Elasticität des Stahls, so zwar, dass die Nadel bei der gelben Färbung am härtesten und sprödesten, bei der blauen aber am weichsten und elastischsten ist. Durch das Anlassen geben die Stahlarbeiter ihren Fabrikaten die verschiedenen Abstufungen von Härte und Elasticität; sehr spröde und hart sind Feilen und Rasirmesser, sehr weich und elastisch Sägeblätter, Uhrfedern etc.

396. Darstellung des Stahls. Der Stahl kann auf dreierlei Weise dargestellt werden:

1) durch Frischen von weissem Gusseisen auf Heerden oder in Puddlingsöfen bis zu dem Punkte, wo etwa zwei Drittheile von dem Kohlenstoff desselben verbrannt sind (Roh- oder Frischstahl);

2) durch Einblasen von Luft in geschmolzenes Roheisen, welches sich in einem birnförmigen Gefässe befindet, bis durch deren Sauerstoff die erforderliche Entkohlung des letzteren eingetreten (Bessemerstahl);

3) durch mehrtägiges Glühen (Cementiren) von Stabeisen mit Kohlenpulver in verschlossenen Kästen, wobei der Kohlenstoff nach und nach in das Eisen dringt und dasselbe in Stahl umwandelt (Cementstahl).

Die so gewonnenen Arten von Rohstahl müssen entweder durch vielmaliges Zusammenkneten in glühendem Zustande (Gerben, Gerbstahl) oder durch Umschmelzen (Gussstahl) gleichförmig gemacht werden. Durch Aetzen mit Säuren kann man auf der polirten Oberfläche desselben dunkle und helle Streifen und Figuren hervorbringen (Damasciren des Stahls).

Dass auch Stahl entstehen müsse, wenn gleiche Theile Stab- und Gusseisen aufs Innigste mit einander vereinigt werden, lässt sich schon aus den Bestandtheilen dieser beiden Körper folgern.

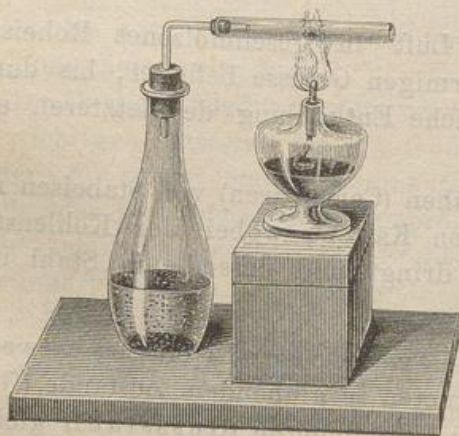
Man kann auf diese Weise schmiedeeiserne Gegenstände, z. B. Ackergeräthe, Ketten etc. leicht oberflächlich verstählen, wenn man sie glühend einige Zeit in geschmolzenes Gusseisen taucht. Auf eine noch einfachere Weise lässt sich dieser Zweck durch Aufstreuen von Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) erreichen.

Eisen und Magnetismus. Eisen, Nickel und Kobalt sind die einzigen Metalle, welche von dem Magnete angezogen werden. In dem Stabeisen verschwindet der Magnetismus sogleich wieder, wenn es von dem Magnete abgenommen ist; der Stahl dagegen hält die magnetische Kraft fest und verliert sie erst durchs Glühen (Stahlmagnete). Das Eisenoxyduloxyd wird seines Oxydulgehalts wegen vom Magnete gleichfalls angezogen, nicht aber das Oxyd.

Feinzertheiltes Eisen.

397. Reduction durch Wasserstoff. Versuch. Man schütte etwas Eisenoxyd in ein Probirgläschen, dessen Boden durchbrochen ist, erhitze es durch eine darunter gestellte Wein-

Fig. 144.



geistlampe und leite zugleich Wasserstoffgas, welches aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, darüber hinweg: der Wasserstoff bewirkt schon in schwacher Hitze, was die Kohle erst in starker Hitze bewirkt, er entzieht dem Eisenoxyd seinen Sauerstoff und entweicht als Wasserdampf, während das Eisen in höchst fein zertheiltem Zustande, in

dem es ein schwarzes, glanzloses Pulver darstellt, zurückbleibt. Schüttet man dieses aus einer gewissen Höhe in ein Porcellanschälchen, so bildet es einen Feuerregen, es zieht in Folge seiner grossen Porosität mit solcher Begierde Sauerstoff aus der Luft an, dass es ins Glühen geräth und wieder zu Oxyd verglimmt.

Man nennt solche selbstentzündliche Körper Pyrophore (Feuerträger). Das in höherer Temperatur durch Wasserstoff reducirte Eisen ist nicht pyrophorisch und wird als Arzneimittel benutzt. Diese Reductionsmethode wird in der Chemie häufig benutzt, um Metalle im Kleinen darzustellen.

Eisen und Schwefel.

398. Das Eisen giebt mit dem Schwefel mehrere Verbindungen, von denen die folgenden zwei die bemerkenswerthesten sind:

Einfach-Schwefeleisen oder Eisensulfuret (FeS). *Versuch.* Man erhitze in einem trocknen Probirgläschen ein Gemenge von 2 Grm. Schwefel und 3 Grm. Eisenpulver, bis ein Erglühen eintritt, welches sich schnell über die ganze Masse verbreitet und ein Zusammenschmelzen derselben veranlasst. Nach dem Zerschlagen des Gläschens zeigt sich dessen Inhalt als graulich-bronzefarbenes, krystallinisches, hartes Schwefeleisen. Es ist dieselbe Verbindung, welche bei Versuch 144 auf kaltem Wege als ein schwarzes Pulver gewonnen wurde, und wird, wie diese, zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas benutzt (146). Auf nassem Wege erhält man sie als einen grünlich-schwarzen Niederschlag, wenn man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Schwefelammonium versetzt. Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in Oxydulsalzen keine Aenderung, in Oxydsalzen eine weissliche Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, während das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird.

Bei längerem Liegen an feuchter Luft ziehen beide Bestandtheile des Schwefeleisens Sauerstoff an und verwandeln sich in schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenvitriol. Aus FeS und 4O werden FeO , SO_3 gebildet.

Doppel-Schwefeleisen oder Eisenbisulfuret (FeS_2). Schwefeleisen mit noch einmal so viel Schwefel als im einfachen, kommt in der Natur in sehr vielen Steinen, unter anderen auch häufig in den Steinkohlen eingesprengt vor und heisst Schwefelkies oder Zweifach-Schwefeleisen. Es hat ganz das Ansehen von Messing und bildet meist würfelförmige Krystalle. Erhitzt

man es in einer Retorte, so destillirt $\frac{1}{3}$ seines Schwefels über und eine Verbindung von Einfach-Schwefeleisen mit Anderthalb-Schwefeleisen (Fe_2S_3) bleibt zurück; man kann also Schwefel daraus gewinnen. Aus dem Rückstande bereitet man in den Vitriolwerken Eisenvitriol, indem man ihn in Haufen aufschichtet und mehrere Monate lang an der Luft liegen lässt. Der gebildete Eisenvitriol wird durch Ausziehen der verwitterten Masse mit Wasser und durch Einkochen der erhaltenen Lösung gewonnen. Eine Verbindung von Einfach- und Anderthalb-Schwefeleisen kommt auch natürlich vor und führt den Namen Magnetkies.

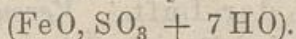
Eisen und Säuren.

399. Es ist schon bei 215 die Rede davon gewesen, dass manche Metalle sich nur in verdünnten Säuren auflösen, andere nur in concentrirten, und dass die ersteren den zu ihrer Oxydation erforderlichen Sauerstoff vom Wasser, die letzteren aber von der Säure entnehmen. Das Eisen gehört, nebst dem Mangan, Zink, Kobalt und Nickel in die erstgenannte Classe der Metalle, die man wasserzersetzende oder elektropositive nennt. Aus dem Umstande schon, dass sie bei Gegenwart einer Säure im Stande sind, dem Wasser seinen Sauerstoff zu entziehen, lässt sich abnehmen, dass sie kräftigere chemische Körper sind als die Metalle, welche dies nicht können. Diese Voraussetzung bestätigt sich auch in der That in allen Fällen, die genannten fünf Metalle zeigen zu Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc. und ihre Oxyde zu den Säuren eine viel grössere Affinität als die übrigen Metalle und deren Oxyde. Es mag hierbei noch einmal daran erinnert werden, dass in einer Metallauflösung nie mehr ein Metall, sondern immer ein Metallsalz enthalten ist (188).

Das Eisen giebt drei Reihen von Salzen, die Oxyde derselben geben mit Säuren Oxydul- und Oxydsalze, die Eisensäure bildet mit Basen die eisensauren Salze. Die Oxydulsalze sind wasserhaltig bläulich-grün, wasserfrei weiss, meist in Wasser löslich und von süsslich-tintenartigem Geschmack. An feuchten Orten oder in Lösung ziehen sie mit grosser Begierde Sauerstoff an und färben sich hierdurch gelb unter Abscheidung eines gel-

ben basischen Salzes. Die Oxydsalze sind wasserhaltig, braun-
gelb oder braunroth und die löslichen haben einen sehr herben,
zusammenziehenden Geschmack.

Schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenvitriol



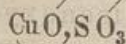
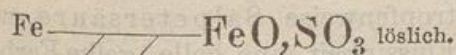
400. Dieses Salz ist das bekannteste Eisensalz, welches, wie
im Vorhergehenden gezeigt worden, bereitet werden kann:

a) durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure
(87. 96. 215);

b) durch Zerlegung des Schwefeleisens mit verdünnter
Schwefelsäure (146);

c) durch Verwitterung des Schwefeleisens an feuchter Luft
(398). Auf letzterem Wege wird es vielfach in den sogenannten
Vitriolsiedereien im Grossen dargestellt. Dasselbe bildet mit
45 Proc. Krystallwasser schiefe rhombische Säulen von blaugrüner
Farbe, die im Handel die Namen Eisenvitriol, grüner Vitriol oder
Kupferwasser führen und in der Färberei, insbesondere zum
Schwarzfärben, zur Bereitung von schwarzer Tinte u. a. viel ge-
braucht werden. Wie der Eisenvitriol sich in der Hitze verhält,
ist bei der Bereitung der rauchenden Schwefelsäure (207) ange-
geben worden.

Kupferwasser. *Versuch.* Man löse 4 Grm. Kupfervi-
triol in 20 Grm. Wasser und lege in die Lösung ein Stück
blankgeputztes Eisenblech, das man vorher gewogen hat: die
blaue Farbe wird allmählig in eine grünliche übergehen, während
das Eisen sich mit einem rothen Ueberzuge von Kupfer bedeckt.
Das stärkere Eisen entzieht dem Kupfer den Sauerstoff und die



nicht
löslich.

Schwefelsäure und verbindet
sich selbst mit beiden. Man
erhält etwa 1 Grm. Kupfer-
metall, wofür sich nahezu
0,9 Grm. Eisen aufgelöst ha-
ben. An die Stelle von

1 Aeq. Kupfer (31,7) ist 1 Aeq. Eisen (28) getreten. Der hier
stattfindende Vorgang wird eine Metallreduction auf nassem
Wege genannt. In der über dem Kupfer stehenden Flüssigkeit

ist kein Kupfer mehr aufgelöst, sondern nur Eisenvitriol, den man durch Abdampfen zum Krystallisiren bringen kann. Der unpassende Name Kupferwasser für letzteren erklärt sich hieraus von selbst.

Eisenvitriol an der Luft. *Versuch.* Man lasse eine Lösung von Eisenvitriol längere Zeit an der Luft stehen: sie wird nach und nach eine gelbliche Farbe annehmen und einen braungelben Körper, basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, fallen lassen. Alle übrigen Eisenoxydulsalze thun dasselbe, sie ziehen nämlich Sauerstoff aus der Luft an und werden allmählig zu Eisenoxysalzen. Die vorhandene Säure reicht aber nicht hin, um alles Oxyd aufzulösen, da das Eisenoxyd eine grössere Sättigungscapacität hat, d. h. mehr Säure zu seiner Auflösung braucht als das Eisenoxydul; daher fällt ein Theil des entstandenen Oxyds in Verbindung mit schwefelsaurem Eisenoxyd zu Boden. — Aus demselben Grunde scheidet sich aus den Oxydulsalzen der übrigen Metalle immer Oxyd aus, wenn sie in Oxydsalze umgewandelt werden. Will man in solchen Fällen eine klare Lösung haben, so muss man noch so viel Säure hinzusetzen, als nöthig ist, um das ausgeschiedene basische Salz zu neutralem zu machen.

Schwefelsaures Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$).

401. *Versuch.* Schneller und vollständiger als beim letzten Versuche wird das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd durch den Sauerstoff der Salpetersäure umgewandelt. Man erhitze in einem Porcellanschälchen 10 Grm. Eisenvitriol, 30 Grm. Wasser und 2 Grm. Schwefelsäure und setze zu der kochenden Lösung so lange tropfenweise Salpetersäure zu, bis die entstandene tintenartige Flüssigkeit eine helle, gelbe Farbe angenommen hat; sie enthält jetzt schwefelsaures Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$) aufgelöst, das man aufbewahrt. Der Salpetersäure werden dabei 3 Aeq. Sauerstoff entzogen; es entsteht aus ihr sonach Stickstoffoxyd, welches die Eigenschaft hat, sich in einer Eisenvitriollösung mit schwarzer Farbe aufzulösen. Beim Kochen entweicht das Stickstoffoxyd und wird an der Luft zu salpetriger Säure, wie man an den gelben Dämpfen bemerkt, die während

der Oxydation aus dem Gefässe emporsteigen und nicht eingeathmet werden dürfen.

Mischt man eine verdünnte Lösung dieses Salzes mit gebrannter Magnesia zusammen, so erhält man eine braune, trübe Flüssigkeit, in welcher schwefelsaure Magnesia gelöst und Eisenoxydhydrat suspendirt ist. Dieses Gemisch stellt ein kräftiges Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen dar (*Antidotum Arsenici*), da das frisch ausgeschiedene Eisenoxydhydrat mit der arsenigen Säure im Magen zu einer unlöslichen Verbindung zusammentritt.

Dialysirtes Eisenoxyd. Das frisch gefällte Eisenoxydhydrat wird von einer Lösung von Eisenchlorid in reichlicher Menge aufgelöst. Bringt man eine solche Lösung in einen Dialysator (535) und stellt diesen in Wasser, welches man öfters erneuert, so diffundirt das Lösungsmittel in das äussere Wasser und im Dialysator bleibt lösliches Eisenoxydhydrat mit einem kleinen Gehalt von Eisenchlorid als eine blutrothe, neutrale, schwach zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit zurück. Bei der Verwendung derselben als Arzneimittel ist darauf zu achten, dass Säuren, Alkalien und Salze das gelöste Eisenoxydhydrat als eine braune Gallerte daraus abscheiden.

Hydrate der Eisenoxyde.

402. *Versuch.* Man bereite sich 1) eine verdünnte Lösung von Eisenvitriol, 2) eine Mischung aus schwefelsaurer Oxydlösung und Wasser (siehe den vorigen Versuch), und 3) eine Mischung von 1 und 2, und giesse dann zu jeder der drei Flüssigkeiten so lange Salmiakgeist, bis sie deutlich nach Ammoniak riechen: es entsteht in der

1.	2.	3.
Eisenoxydul-	Eisenoxyd-	Eisenoxydul-
lösung	lösung	oxydlösung
ein weissgrünlicher	ein braungelber	ein schwarzer
Niederschlag	Niederschlag von	Niederschlag von
von Eisenoxydul-	Eisenoxyd-	Eisenoxydul-
hydrat;	hydrat;	oxydhydrat.

Das Ammoniak ist eine stärkere Basis als das Eisenoxydul oder Eisenoxyd, es entzieht deshalb den letzteren ihre Schwefel-

säure und die Oxyde müssen niederfallen, da sie, wie fast alle Metalloxyde, in Wasser unlöslich sind. Treffen die Metalloxyde in dem Augenblicke, wo sie aus einer Verbindung ausgeschieden werden, mit Wasser zusammen, so verbinden sie sich gern mit demselben zu Hydraten. Hierin liegt der Grund, warum die auf nassem Wege dargestellten Metalloxyde oft eine ganz andere Farbe haben als die auf trockenem Wege (durch Glühen) gewonnenen. Erhitzt man die Hydrate, so geht das Wasser fort und die Oxyde erscheinen nun in ihrer eigenthümlichen Farbe. Recht deutlich kann man diese Farbenumwandlung an den bekannten Mauerziegeln sehen; ungebrannt, als sogenannte Lehmziegel, haben diese eine gelbe Farbe, die von Eisenoxydhydrat herrührt; gebrannt sind sie roth, weil in der Hitze das Hydratwasser ausgetrieben wird und dadurch Eisenoxyd entsteht, welches eine rothe Farbe besitzt. In der Färberei erzeugt man durch Eisenoxydhydrat, das sich mit der Faser der Leinwand und des Katuns fest verbindet, gelbe und braune Farben, die, wie die Eisen- und Tintenflecke, durch Oxalsäure wieder gelöst und entfernt werden können (262).

Affinität zum Sauerstoff. Filtrirt man die oben erhaltenen Niederschläge ab, so bemerkt man bei dem ersten, dem Eisenoxydulhydrat, bald eine auffallende Veränderung, er wird nämlich dunkelgrün, dann schwarz (Eisenoxyduloxhydrat), endlich braun (Eisenoxydhydrat), indem er Sauerstoff absorbirt. Es ist, wie schon erwähnt, eine der wichtigsten Eigenschaften des Eisenoxyduls, dass es sich mit grosser Begierde noch mit mehr Sauerstoff verbindet, eine Eigenschaft, die es, wie wir gesehen haben, auch den Salzen, in denen es enthalten ist, mittheilt.

Aehnlich verhält sich der schwarze Niederschlag von Eisenoxyduloxyd. Kocht man denselben aber, ehe man ihn filtrirt, mit der Flüssigkeit auf, so behält er seine schwarze Farbe beim Trocknen. In diesem Zustande wird er unter dem Namen schwarzes Eisenoxydul als Arzneimittel gebraucht. Ein anderes Arzneimittel ähnlicher Art ist das kohlensaure Eisenoxydulhydrat, welches man erhält, wenn man eine Eisenvitriollösung mit kohlensaurem Ammoniak oder Natron zerlegt. Man setzt dem schnell ausgewaschenen, grünlichgrauen Nieder-

schlage vor dem Trocknen etwas Zucker zu und vermindert dadurch die Neigung desselben, Sauerstoff anzuziehen.

Eisen und Salpetersäure.

403. Von sehr verdünnter, kalter Salpetersäure wird das Eisen zu grünlichem salpetersauren Eisenoxydul (FeO, NO_5) aufgelöst; auch bildet sich hierbei zugleich salpetersaures Ammon, wozu das Wasser den Wasserstoff liefert. Wirft man in stärkere Salpetersäure so lange Eisenfeilspäne, als sie aufgelöst werden, so entsteht durch den Sauerstoff der Salpetersäure eine braune Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_5$), welche unter dem Namen „Eisenbeize“ in der Färberei benutzt wird.

Tröpfelt man einen Tropfen Scheidewasser auf Gusseisen, Stahl und Stabeisen, so entstehen schwarze Flecken, weil das Eisen, nicht aber der Kohlenstoff, sich auflöst; beim Gusseisen ist der Fleck am dunkelsten, beim Stabeisen am hellsten. Um ungefähr zu ermitteln, wie viel eine Eisensorte Kohlenstoff enthalte, braucht man daher nur eine gewogene Menge davon in stark verdünnter Salpetersäure zu lösen und die zurückbleibende Kohle zu wägen.

Eisen und Phosphorsäure.

404. Phosphorsaures Eisenoxydul ($3\text{FeO}, \text{PO}_5$) erhält man als weissen Niederschlag, wenn man eine Lösung von Eisenvitriol mit einer Lösung des gewöhnlichen, dreibasischen phosphorsauren Natrons vermischt. Es tauschen sich dann die 2 Aeq. Natron und das Aequivalent basischen Wassers gegen 3 Aeq. Eisenoxydul aus. Während des Abfiltrirens, Auswaschens und Trocknens färbt sich der weisse Niederschlag blau, indem er Sauerstoff anzieht und zu phosphorsaurem Eisenoxyduloxyd wird. Letzteres bildet sich auch in der Natur, namentlich in Sümpfen und Torflagern; man nennt es dann Blaueisenerde, wenn es pulverig und erdig ist, und Vivianit, wenn es in der Form durchsichtiger blauer Krystalle vorkommt. Das phosphorsaure Eisenoxyd ist gleichfalls weiss, wird aber leicht gelb oder braun; in dieser Verbindung kommt die für das Pflanzenwachsthum wichtige Phosphorsäure in den meisten Bodenarten und in vielen Pflanzenaschen vor.

Gerbsaures Eisenoxyd.

405. *Versuch.* Uebergiesst man einen zerklopfen Gallapfel mit Weingeist, so erhält der letztere nach einigen Tagen eine braungelbe Farbe und einen sehr zusammenziehenden Geschmack. In der Flüssigkeit — man nennt sie Galläpfeltinctur — sind, ausser mehreren anderen Stoffen, zwei organische Säuren, Gerbsäure oder Gerbstoff und Gallussäure, aufgelöst. Von dieser Tinctur giesse man etwas zu einer Lösung von Eisenvitriol, wie gleichfalls zu einer Mischung aus Wasser und schwefelsaurem Eisenoxyd: in der ersteren wird sich ein hellfarbiger Niederschlag bilden, der bald eine violette, endlich eine schwarze Farbe annimmt; in der zweiten Flüssigkeit dagegen wird sogleich eine schwarze Färbung und bei ruhigem Stehen ein schwarzer Niederschlag entstehen; derselbe ist der Hauptsache nach gerbsaures und gallussaures Eisenoxyd. Die Galläpfeltinctur wird dieses Verhaltens wegen als ein Reagens zur Erkennung des Eisens in seinen Lösungen benutzt.

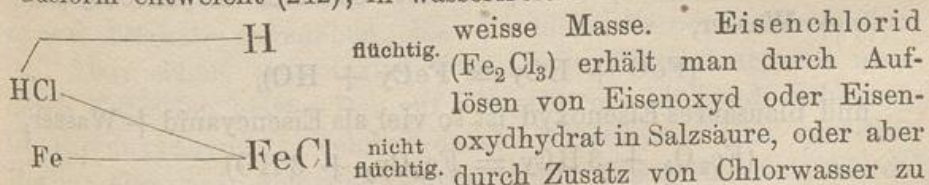
Tinte und Schwarzfärben. Setzt man zu dem in der Flüssigkeit suspendirten schwarzen Niederschlage Gummi oder Zucker hinzu, wodurch eine schleimige Flüssigkeit gebildet wird, aus der sich das gallus- und gerbsaure Eisenoxyd nur äusserst langsam zu Boden senkt, so hat man gewöhnliche Tinte. Die Verbindung des Eisenoxyduls mit der Gerbsäure und Gallussäure ist nicht schwarz, sie wird es aber beim Stehen an der Luft, weil sich dann das Oxydul in Oxyd verwandelt. Hieraus erklärt sich die blasse Farbe der frischen Tinte und das Nachdunkeln derselben auf dem Papiere. Taucht man ein Leinwandläppchen erst in Galläpfeltinctur und dann in Eisenlösung, so bildet sich der schwarze Niederschlag in der Faser selbst und haftet dann so fest, dass er nicht wieder ausgewaschen werden kann. Auf diese Weise färbt man allgemein Zeuge, Leder, Haare etc. schwarz oder grau, und deswegen haben die Eisensalze, und zwar vorzüglich der Eisenvitriol, eine so grosse Anwendung in der Färberei und Druckerei gefunden.

Essigsäures Eisenoxyd.

406. Diese Verbindung kann direct durch Auflösen von frisch niedergeschlagenem, noch feuchtem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhalten werden. Mit Weingeist und Aether versetzt, entsteht daraus die als Arzneimittel wichtige Klaproth'sche Eisentinctur. Wenn der Schuhmacher Bier auf eiserne Nägel giesst, um sich die Eisenschwärze, mit der er sein Leder schwarz macht, zu bereiten, so bekommt er auch essigsäures Eisenoxyd, denn das Bier wird an der Luft zu Essig, das Eisen zu Oxyd. Das Leder ist eine Verbindung der Haut mit Gerbsäure, trifft die letztere mit Eisenoxyd zusammen, so muss sich schwarzes gerbsäures Eisenoxyd (Tinte) bilden. Für die Färberei stellt man sich jetzt sehr häufig eine Eisenbeize durch Auflösen von gerostetem Eisen in Holzeisig dar (holzeisigsäures Eisen).

Eisen + Chlor und Jod.

407. Eisenchlorür ($\text{FeCl} + 4\text{HO}$), ein grünes, dem Eisenvitriol ähnliches, leichtlösliches Salz, entsteht, wenn man Eisen in Salzsäure auflöst, während der Wasserstoff der Salzsäure in Gasform entweicht (242); in wasserfreiem Zustande bildet es eine



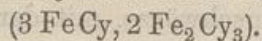
Es stellt eine schwarzbraune, hygroskopische Masse dar, die sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auflöst. Im Handel kommt es auch sublimirt vor und erscheint dann in der Form von grauschwarzen, metallisch glänzenden Flittern. Sonst sah man das Eisenchlorür als salzsaures Eisenoxydul, das Eisenchlorid als salzsaures Eisenoxyd an.

Eisenjodür ($\text{FeJ} + 4\text{HO}$) erhält man als eine grünliche Lösung, wenn man Eisenpulver und Jod mit Wasser einige Zeit stehen lässt. Die Lösung giebt mit Zucker den als Heilmittel beliebten Jodeisensyrup.

Eisen und Cyan.

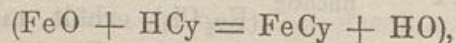
Wie Chlor sich mit Eisen verbindet, so kann auch das Cyan Verbindungen mit dem Eisen eingehen. Zwei derselben, das Berlinerblau und das gelbe blausaure Eisenkali, haben eine sehr grosse technische Wichtigkeit erlangt.

Eisencyanürcyanid oder Berlinerblau

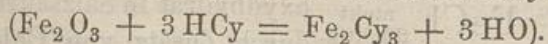


408. Das Cyan vereinigt sich mit dem Eisen und anderen Metallen sehr gern zu Doppelverbindungen. Am bekanntesten ist die unlösliche, schwarzblaue Verbindung, welche in reinem Zustande als Pariserblau, in Vermischung mit Thonerde, Thon, Stärke etc. in helleren Nüancen als Berlinerblau oder Mineralblau im Handel vorkommt. Dieselbe ist eine Doppelverbindung von Eisencyanür und Eisencyanid, gleichsam Eisenoxyduloxyd in dem Cyan an die Stelle des Sauerstoffs getreten ist. Um sich die Zusammensetzung derselben leicht einzuprägen, kann man sie sich als blausauren Hammerschlag oder blausaures Eisenoxyduloxyd vorstellen. Beide Betrachtungsweisen stehen im besten Einklange mit einander,

denn blausaures Eisenoxydul ist so viel als Eisencyanür + Wasser,



und blausaures Eisenoxyd ist so viel als Eisencyanid + Wasser,



Das Berlinerblau ist wegen seiner herrlichen Farbe nicht nur eine wichtige Anstrichfarbe (Deckfarbe) für Holz, Papier etc. geworden, sondern es gehört auch zu den wichtigsten Pigmenten, um damit Tuch, Kattun, Seide etc. blau zu färben. Die damit dargestellte Farbe wird in den Färbereien, zum Unterschiede von dem Indigblau, Kaliblau genannt. Die Bereitung desselben wird später in Nr. 410 gelehrt werden. Das Berlinerblau ist nicht giftig, obwohl es Cyan enthält. Aehnliche Widersprüche finden sich oft bei chemischen Verbindungen; bald entsteht aus unschädlichen Körpern eine giftige Verbindung, bald aus giftigen Körpern eine unschädliche. Man kann also aus den

Bestandtheilen eines Körpers allein nicht immer einen Schluss auf seine medicinische Wirkung machen.

Versuch a. Man reibe 3 Grm. Pariserblau (reines Berlinerblau) und $\frac{1}{2}$ Grm. Oxalsäure mit Wasser zusammen: die in Wasser unlösliche Farbe wird durch die Oxalsäure löslich gemacht und man erhält eine blaue Flüssigkeit, die, mit etwas Gummi arabicum verdickt, als blaue Tinte benutzt werden kann.

Versuch b. Erhitzt man ein Stückchen Berlinerblau auf Kohle durch die Löthrohrflamme, so erzeugt sich ein brenzlicher Geruch, das Cyan verbrennt (aus C_2N wird durch den Sauerstoff der Luft $2CO_2$ und N) und man behält endlich nur einen braunrothen Rückstand von Eisenoxyd. Die meisten Verbindungen des Cyans werden auf ähnliche Weise durch Glühen zerlegt.

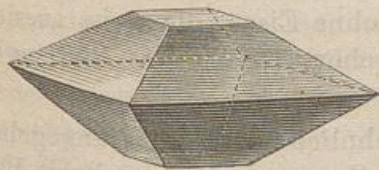
Kaliumeisencyanür (Ferrocyankalium) oder gelbes Blutlaugensalz
($2KCy, FeCy + 3HO$).

409 Bereitung. *Versuch.* 20 Grm. feingeriebenes Berlinerblau werden mit der sechsfachen Wassermenge bis zum Kochen erhitzt und zu der Mischung während des Kochens nach und nach so viel Aetzkali zugegeben, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Man erhält eine trübe, braungelbe Flüssigkeit, die man durch Filtration klärt. Der auf dem Filtrum bleibende Schlamm ist Eisenoxydhydrat, welches durch das stärkere Kali aus dem Berlinerblau ausgeschieden wurde. Aus der gelblichen, klaren

Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten gelbe, tafelförmige Krystalle (abgestumpfte Quadratoctäeder) ab, die im gewöhnlichen Leben gelbes blausaures Kali, in der wissenschaftlichen Sprache Kaliumeisencyanür genannt werden.

Dieses Doppelsalz hat sich auf folgende Weise gebildet:

Fig. 145.



Berlinerblau:	Eisen mit mehr Cyan + Eisen mit weniger Cyan,
Kali:	Sauerstoff und Kalium,
Wasser:	Wasser,
Producte:	Eisenoxydhydrat, <u>Cyankalium + Eisencyanür</u>
	(unlöslich) (löslich)

Das Kalium des Kalis tritt, wie man sieht, an die Stelle des Eisens in dem Eisencyanid und bildet Cyankalium, welches mit dem unzersetzt gebliebenen Eisencyanür ein Doppelsalz bildet. Der Sauerstoff des Kalis geht an das in Freiheit gesetzte Eisen und verwandelt es in Eisenoxyd. Hiernach haben wir in dem gelben Salze Kalium und Eisen, beide mit Cyan vereinigt. Bei Anwesenheit von Wasser kann man das Cyankalium auch als blausaures Kali, das Eisencyanür aber als blausaures Eisenoxydul, das ganze Salz also als eine Verbindung von Kali und Eisenoxydul mit Blausäure ansehen. Ist dem also, dann muss aus demselben durch eine stärkere Säure die Blausäure ausgetrieben werden können. Dies geschieht in der That, denn man bereitet sich die Blausäure gewöhnlich aus diesem Salze, indem man dasselbe mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure und etwas Wasser übergiesst und destillirt.

Bereitung aus Blut. Kocht man Blut und Kalilauge bis zur Trockne ein und glüht die übriggebliebene Masse, so erhält man aus der letzteren durch Ausziehen mit Wasser gleichfalls eine Auflösung von Kaliumeisencyanür. So gewann man dieses Salz früher, und daher kommt der Name Blutlaugensalz für dasselbe. Dieser Name verdient den Vorzug vor den übrigen, weil er nicht so leicht zu Verwechslungen Veranlassung geben kann, wie die Benennungen blausaures Kali und Cyaneisenkalium; denn unter blausaurem Kali (Cyankalium) versteht man auch eine Verbindung aus Kalium und Cyan, ohne Eisen, die weiss aussieht und zu den heftigsten Giften gehört (283). Das Blutlaugensalz ist nicht giftig.

Bereitung im Grossen. Aehnlich, wie oben angegeben, bereitet man das Blutlaugensalz im Grossen. Man verkohlt Blut, Hornspäne, Leder oder andere thierische Abfälle (am besten durch trockne Destillation, um Ammoniak als Nebenproduct zu gewinnen [323]), mengt dann die erhaltene Kohle mit Pottasche und Eisen, und erhitzt das Gemenge in Flammenöfen bis zum

Schmelzen. In der Thierkohle ist noch Stickstoff enthalten, der beim Glühen mit einer starken Basis sich mit Kohlenstoff zu Cyan vereinigt, welches letztere dann mit dem ebenfalls durch die Kohle reducirten Kalium der Pottasche zu Cyankalium zusammentritt. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse (Schmelze) in Wasser giebt ein Theil dieses Salzes sein Cyan an Eisen ab, wodurch Blutlaugensalz (und Aetzkali) entsteht, welches nach hinlänglichem Abdampfen aus der Flüssigkeit herauskrystallisirt. In neuerer Zeit ist es gelungen, den Stickstoff der Luft zur Cyanbildung zu benutzen, wodurch die thierischen Stoffe zur Bereitung von Blutlaugensalz ganz entbehrlich werden würden.

Versuche mit Blutlaugensalz.

410. Eisenoxydsalze und Blutlaugensalz. Versuch a.
Man vermische eine Lösung von Blutlaugensalz mit schwefelsaurem Eisenoxyd: es entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Berlinerblau, denn aus

Blutlaugensalz:	Eisencyanür + Cyankalium, und
Schwefels.Eisenoxyd:	— — Eisen, Sauerstoff u. Schwefelsäure
entsteht: <u>Eisencyanür + Eisencyanid</u> u. <u>schwefels. Kali</u>	
	(unlöslich) (löslich)

Eisenoxydulsalze und Blutlaugensalz. Versuch b.
Man vermische eine Lösung von Blutlaugensalz mit einer Eisenvitriollösung: es entsteht ein hellblauer Niederschlag (blausaures Eisenoxydul oder Eisencyanür). Die Hälfte der Flüssigkeit wird hingestellt und öfters umgerührt: die helle Farbe des Niederschlages geht nach und nach in eine dunkelblaue über. Schneller geschieht dies, wenn man die andere Hälfte noch einmal erhitzt und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt. In beiden Fällen tritt eine Oxydation ein, wodurch ein Theil des Oxyduls in Oxyd übergeht, so dass blausaures Eisenoxyduloxyd oder Eisencyanürcyanid entsteht. Beide Methoden werden angewendet, um Berlinerblau im Grossen darzustellen. In der Zeugfärberei tränkt (beizt) man die Waare erst mit der Eisenlösung und zieht sie dann durch eine heisse und ein wenig angesäuerte Auflösung von Blutlaugensalz (Reagens auf Eisenoxydsalze).

Kupfersalze und Blutlaugensalz. Versuch c. Zu einer sehr verdünnten Lösung von Kupfervitriol tröpfe man aufgelöstes

Blutlaugensalz: man erhält einen kupferrothen Niederschlag von Kupfereisencyanür. Das Kupfer giebt den Sauerstoff und die Schwefelsäure, womit es im Kupfervitriol verbunden ist, an das Kalium des Blutlaugensalzes ab; das auf diese Weise gebildete schwefelsaure Kali bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Dies ist die genaueste Probe, um die Gegenwart von Kupfer in einer Flüssigkeit zu entdecken. Die meisten basischen Elemente gehen, wie hier das Kupfer, mit dem Eisencyanür Doppelverbindungen ein.

Stahl durch Blutlaugensalz. *Versuch d.* Wird ein Stückchen glühendes Eisenblech mit gestossenem Blutlaugensalz bestreut und nachher in Wasser abgelöscht, so erlangt es eine so grosse Härte, dass es sich nicht mehr feilen lässt; es bildet sich nämlich durch den Kohlenstoff des Cyans eine Stahlkruste auf dem Eisen. Diese einfache Verstählungsmethode ist besonders geeignet, um den eisernen Ackergeräthschaften, Werkzeugen u. a. eine grössere Härte und Dauer zu geben.

Kaliumeisencyanid (Ferridcyankalium) oder rothes
Blutlaugensalz ($3 \text{ KCy}, \text{Fe}_2 \text{Cy}_3$).

411. Leitet man durch eine kalte Lösung von Kaliumeisencyanür so lange Chlor, bis diesem Salze $\frac{1}{4}$ seines Kaliumgehaltes entzogen ist, so erhält man beim Verdunsten der Lösung gelbrothe, säulenförmige Krystalle von Kaliumeisencyanid. Das hierbei in Freiheit gesetzte Cyan tritt an das Eisencyanür und macht dasselbe zu Eisencyanid. Dieses Salz giebt mit den Eisenoxydsalzen einen tiefblauen Niederschlag (mit den Eisenoxydsalzen gar keinen) und wird daher, ausser zum Blaufärben (*bleu français*), auch als Reagens auf Eisenoxydsalze und zum Unterscheiden dieser von den Eisenoxydsalzen gebraucht.

Systematische Zusammenstellung der Eisen-
verbindungen.

Eisen.

Kohleneisen.

- a) Stabeisen (Eisen + $\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff),
- b) Gusseisen (Eisen + 4 bis 5 Proc. Kohlenstoff),
- c) Stahl, ein Gemenge von beiden.

Schwefeleisen.

- a) Einfach-Schwefeleisen, schwarz,
 b) Zweifach- " gelb,
 b) $1\frac{1}{2}$ fach- " braungelb, ein Gemenge von beiden.

Eisenoxyde.

- a) Eisenoxydul, schwarz,
 Eisenoxydulhydrat, weiss,
 b) Eisenoxyd, braunroth,
 Eisenoxydhydrat, braungelb,
 c) Eisenoxyduloxyd, schwarz, ein Gemenge von beiden.
 d) Eisensäure (nur in Verbindung mit Basen bekannt).

Eisensalze.

a) Sauerstoffsalze.

Oxydulsalze.

(meist grün)

Schwefels. Eisenoxydul,

Salpetersaures "

Kohlensaures "

Essigsaures "

Phosphorsaures "

b) Haloidsalze.

Eisenchlorür,

Kaliumeisencyanür (gelb),

Kupfereisencyanür (roth).

Oxydsalze.

(meist braun)

Schwefelsaures Eisenoxyd,

Salpetersaures "

Gerbsaures "

Essigsaures "

Phosphorsaures "

Eisenchlorid,

Kaliumeisencyanid (roth),

Eisencyanürcyanid (blau).

M a n g a n (Mn).

(Aeq.-Gew. = 27,5 [Braunsteinmetall]. — Specif. Gew. = 8.)

— 1780 von Gahn entdeckt; Braunstein 1744 von Scheele als Metalloxyd erkannt. —

Manganüberoxyd oder Braunstein (MnO_2).

412. Mit diesem stahlgrauen, glänzenden Erze, welches besonders auf dem Harze und in Thüringen gebrochen wird und den mineralogischen Namen Psilomelan oder Weichmanganerz erhalten hat, sind im Vorigen bereits mehrfache Versuche angestellt worden; wir benutzten es namentlich zur Sauerstoff- und zur Chlorbereitung. Es ist eine der wenigen Sauerstoffverbindun-

gen, die man Ueberoxyde oder Superoxyde nennt, weil sie gleichsam überflüssigen Sauerstoff enthalten, den sie beim Glühen oder beim Erhitzen mit einer starken Säure zum Theil entweichen lassen.

100 Pfd. Braunstein enthalten reichlich . . 36 Pfd. Sauerstoff

Diese geben ab:

- | | | | |
|-------------------------------------------------|----|---|---|
| a) bei gelindem Glühen $\frac{1}{4}$ oder . . . | 9 | " | " |
| übrig bleibt Manganoxyd; | | | |
| b) bei starkem Glühen $\frac{1}{3}$ oder . . . | 12 | " | " |
| übrig bleibt Manganoxyduloxyd; | | | |
| c) beim Erhitzen mit Schwefelsäure | | | |
| $\frac{1}{2}$ oder | 18 | " | " |
| übrig bleibt Manganoxydul. | | | |

Der Chemiker hat deshalb in dem Braunstein ein treffliches Mittel, um andere Körper mit Sauerstoff zu verbinden, wie wir bei der Chlorbereitung gesehen haben, wo der Sauerstoff des Braunsteins den Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser oxydirte und dadurch das Chlor der letzteren in Freiheit setzte.

Glasmacherseife. Die Glasmacher werfen oft Braunstein ins geschmolzene Glas, um aus dem schwarzen oder dunkelgrünen Bouteillenglase gelbes oder orangefarbenes zu machen, welches man lieber hat als das dunkle. Auch hierbei wird durch den Braunstein eine Oxydation bewirkt. Was die Glasmasse dunkel färbt, ist Eisenoxydul und feinertheilte Kohle; diese erhalten Sauerstoff vom Braunstein und werden zu Eisenoxyd, welches die Glasflüsse gelb oder braun färbt, und zu Kohlenoxyd, welches entweicht. Wegen dieser Wirkung, die indess auch in einer „Farbenergänzung“ ihren Grund haben kann, nennen die Glasbläser den Braunstein Glasmacherseife. Kleine Mengen davon, zu weissem Glase gesetzt, geben diesem durch das erzeugte Manganoxyduloxyd eine violette Farbe; auf diese Art bereitet man sich künstliche Amethyste.

Braunsteinglasur. *Versuch.* Man menge 4 Grm. Bleiglätte, 4 Grm. Lehm und 1 Grm. feingeriebenen Braunstein mit Wasser, so dass daraus ein dünner Brei entsteht, mit dem man ein Dachziegelstück begiesst. Legt man das letztere zwischen glühende Kohlen, oder erhitzt es an einer Stelle stark mit der

Löthrohrflamme, so schmilzt die Masse und bildet nach dem Erkalten einen glänzenden, schwarzen, bei weniger Braunstein einen braunen Ueberzug. So stellen sich die Töpfer ihre braune und schwarze Glasur dar, und hierin ist der Grund zu suchen, weshalb man dem Manganüberoxyd den Namen Braunstein gegeben hat.

Prüfung des Braunsteins. Bringt man Braunstein mit Oxalsäure, nebst etwas Wasser und Schwefelsäure zusammen, so wird dieselbe durch den Sauerstoff des Braunsteins in Kohlensäure umgewandelt, welche entweicht; man kann auf diese Weise durch den eintretenden Gewichtsverlust die Güte des Braunsteins bestimmen. Andere Prüfungsmethoden beruhen auf der Chlor-entwicklung aus Salzsäure, welche durch eine bestimmte Menge von Braunstein hervorgerufen wird.

Mangan und Sauerstoff.

413. Das Manganmetall ist röthlich grau, sehr hart und spröde und gehört zu den strengflüssigsten Körpern. Man erhält es im Kleinen durch Erhitzen von Manganoxyd und reiner Kohle in einem Kalktiegel im heftigsten Gebläsefeuer. An der Luft und im Wasser zieht es bald wieder Sauerstoff an und zerfällt dabei zu schwarzem, pulverigem Oxyd.

Sehr charakteristisch für das Mangan ist seine grosse Verbindungsfähigkeit. So giebt dasselbe mit dem Sauerstoff fünf Oxydationsstufen, in denen sich die Sauerstoffmengen wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$ verhalten.

Es können sich 27,5 Pfd. oder 1 Aeq. Mn verbinden:
 mit 8 Pfd. oder 1 Aeq. O zu Manganoxydul . . = MnO ;
 „ 12 „ „ $1\frac{1}{2}$ „ O „ Manganoxyd . . . = $\text{MnO}_{1\frac{1}{2}}(\text{Mn}_2\text{O}_3)$;
 „ 16 „ „ 2 „ O „ Manganüberoxyd . = MnO_2 ;
 „ 24 „ „ 3 „ O „ Mangansäure . . = MnO_3 ;
 „ 28 „ „ $3\frac{1}{2}$ „ O „ Uebermangansäure = $\text{MnO}_{3\frac{1}{2}}(\text{Mn}_2\text{O}_7)$.

Die geringeren Mengen Sauerstoff ertheilen den Oxyden basische Eigenschaften, die grösseren Mengen saure; das mittlere Ueberoxyd ist indifferent, weder sauer noch basisch. Welche grosse Armee von Salzen, dieser Doppelnatur zufolge, durch

das Mangan allein ins Feld gerufen werden kann, davon erhält man eine Idee, wenn man bedenkt, dass es als Oxydul und Oxyd sich nicht nur mit allen Säuren, sondern auch als Mangansäure und Uebermangansäure mit allen Basen zu besonderen Salzen zu vereinigen vermag.

Manganoxydul und dessen Salze.

414. Braunstein und Schwefelsäure. *Versuch.* Man mengt in einem Porcellantiegel 10 Grm. feingeriebenen Braunstein mit 5 Grm. Schwefelsäure und erhitzt das Gemenge

Fig. 146.



erst $\frac{1}{4}$ Stunde gelind, dann eine Stunde stark. Nach dem Erkalten kocht man die schwarze Masse mit Wasser aus und dampft die Auflösung, zuletzt unter stetem Umrühren, zur Trockne ein: das röthlich-weiße Pulver ist schwefelsaures Manganoxydul ($\text{MnO}, \text{SO}_3 + \text{Krystallwasser}$). Die Hälfte

von dem Sauerstoff ist in der Hitze entwichen und Manganoxydul (MnO) übrig geblieben, welches, da es eine Salzbasis ist, sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Auf ähnliche Weise bildete sich salzsaures Manganoxydul oder Manganchlorür (MnCl) bei der Bereitung von Chlor (166) und blieb, durch Chloreisen gelb gefärbt, in dem Kochfläschchen zurück. Dabei wurde zugleich gezeigt, wie leicht die höheren Chlorverbindungen in Chlorür und freies Chlor zerfallen. Die meisten Manganoxydulsalze haben eine schwachröthliche Farbe.

Affinität zum Sauerstoff. *Versuch.* Lässt man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul an der Luft stehen, so färbt sich die Lösung dunkelbraun und lässt mit der Zeit ein ebenso gefärbtes Pulver fallen. Der Vorgang hierbei ist genau derselbe wie bei einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Das Manganoxydulhydrat zieht nämlich Sauerstoff aus der Luft an und wird zu Manganoxydhydrat, von dem sich ein Theil ausscheidet, weil die vorhandene Säure nicht hinreicht, um alles Oxyd aufgelöst zu erhalten.

Manganoxydhydrat. *Versuch.* Zu einem anderen Theile der Lösung wird Salmiakgeist oder Kalilauge gegossen: die stärkeren Basen bemächtigen sich der Schwefelsäure und Manganoxydulhydrat ($\text{MnO} + \text{HO}$) wird als ein weisser Niederschlag ausgeschieden. Beim Abfiltriren und Trocknen verwandelt sich dieses nach und nach in dunkelbraunes Manganoxydhydrat ($\text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$), ganz so wie das Eisenoxydulhydrat. Taucht man ein Läppchen in die Manganlösung und zieht es, nachdem es trocken geworden, durch Kalilauge, so bleibt der Niederschlag auf der Faser festhaften und man erhält beim Aushängen an die Luft ein schönes Dunkelbraun. In der Färberei nennt man dieses Braun Manganbister.

Kohlensaures Manganoxydul (MnO, CO_2) kommt als röthliches Mineral unter dem Namen Manganspath und als ein häufiger Begleiter der Kalksteine und anderer Steine vor. Da es, wie kohlensaures Eisenoxydul, in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist, so finden wir kleine Mengen davon auch in vielen Quellen, zumal in den eisenhaltigen und in dem aus diesem abgesetzten Eisenerz. Beim Verdunsten der Kohlensäure scheidet sich das Manganoxydulhydrat ab und bildet unter Sauerstoffaufnahme die in Steinspalten häufig vorkommenden moosartigen braunen und schwarzen Zeichnungen von Mangandendriten (Manganoxydhydrat).

Die Salze des Manganoxys sind sehr unbeständig.

Schwefelmangan (MnS).

415. *Versuch.* Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit Schwefelwasserstoffwasser, so erfolgt keine Veränderung; diese tritt aber sofort ein, wenn man Salmiakgeist (oder Schwefelammonium) zutröpfelt; es bildet sich ein blassrother Niederschlag, der aus Manganmetall und Schwefel besteht (MnS oder Mangansulfuret). Auf diese Weise lässt sich das Mangan in seinen Auflösungen erkennen, denn das Mangan ist das einzige Metall, welches ein Schwefelmetall von röthlicher Farbe giebt. An der Luft ändert sich diese Farbe bald in Dunkelbraun um, indem das Mangan sich zu Oxydhydrat oxydirt, während der Schwefel sich abscheidet. Als ein grünes Pulver erhält man das Schwefelmangan durch Glühen von Braun-

stein mit überschüssigem Schwefel. Manganbisulfuret (MnS_2) ist schwarz von Farbe.

Mangansäure (MnO_3).

416. *Versuch a.* Man reibt in einem Mörser 5 Grm. Braunstein mit 5 Grm. Aetzkali innig zusammen, schüttet das Gemenge in einen Porcellantiegel und erhitzt es bei Luftzutritt $\frac{1}{2}$ Stunde stark. Nach dem Erkalten giesst man destillirtes Wasser auf die schwarze Masse: man wird eine tiefgrüne Auflösung erhalten, die durch Absetzen in einem Probirgläschen geklärt wird. Das Grünfärbende darin ist ein Salz, welches den Namen mangansaures Kali bekommen hat und durch vorsichtiges Abdunsten des Wassers unter der Luftpumpe in grünen Krystallen erhalten werden kann. Durch das Glühen mit Kali wird der Braunstein disponirt, noch 1 Aeq. Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen; aus MnO_2 wird MnO_3 , und diese Verbindung verhält sich wie eine Säure, d. h. sie verbindet sich mit der vorhandenen Basis zu einem Salze (KO, MnO_3). In freiem Zustande ist die Mangansäure nicht bekannt, da sie, wenn man sie durch eine Säure von der Basis trennt, sogleich zerfällt.

Mineralisches Chamäleon. *Versuch b.* Zu einem Theile der grünen Lösung bringe man einige Tropfen Schwefelsäure: das Grün wandelt sich alsbald in Purpurroth um, indem die Mangansäure in Uebermangansäure und Manganüberoxydhydrat zerfällt; 3MnO_3 und HO werden zu Mn_2O_7 und MnO_2, HO . Die Uebermangansäure bleibt mit einem Theile des Kalis als purpurrothes Salz gelöst. Was hier augenblicklich geschieht, tritt langsam ein, wenn man die mit Wasser verdünnte grüne Lösung in einem offenen Glase an der Luft stehen lässt: das Grün geht nach und nach in Violett und endlich in Roth über. Dieser Farbenänderung wegen nannte man das mangansaure Kali sonst mineralisches oder grünes Chamäleon.

Uebermangansäure (Mn_2O_7).

417. *Roths Chamäleon.* Die bei dem vorigen Versuche erhaltene purpurrothe Flüssigkeit enthält uebermangansaures Kali oder rothes Chamäleon aufgelöst. Um eine

concentrirtere Lösung dieses Salzes zu erhalten, setzt man ein inniges Gemenge von 4 Thln. sehr fein zerriebenem Braunstein, 5 Thln. Aetzkali und $3\frac{1}{2}$ Thln. chlorsaurem Kali längere Zeit einer gelinden Glühhitze aus. Die Masse giebt mit Wasser gekocht eine dunkel-violettrothe Auflösung, aus der man beim Abdampfen der durch Absetzen geklärten Lösung schwarze Krystalle von grünlichem Metallglanz erhält, die zerrieben ein rothes Pulver geben, das sich in 16 Thln. Wasser auflöst. Die Lösung von übermangansauerm Kali (Chamäleonlösung) giebt an andere Körper sehr leicht Sauerstoff ab und ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel. Tröpfelt man sie zu einer mit etwas Schwefelsäure versetzten schwachen Eisenvitriollösung, so verschwindet das Roth augenblicklich und zwar so lange, bis alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt ist; ein Tropfen mehr färbt dann die Eisenflüssigkeit rosenroth und giebt durch diese Färbung den Endpunkt der Oxydation genau an. Mittelst einer Chamäleonlösung von bestimmter Stärke (titrirt) kann man den Gehalt von Eisenerzen, Eisenoxydulsalzen u. a. an Eisen nach der volumetrischen Methode oder Maassanalyse leicht bestimmen. Die Uebermangansäure zerfällt dabei in Manganoxydul und freien Sauerstoff. Durch den letzteren werden auch organische Körper oxydirt und zersetzt, man benutzt daher die Chamäleonlösung als das kräftigste Desinfectionsmittel zur Zerstörung fauliger Gerüche, sehr verdünnt als Mundwasser u. a. m.

Die freie Uebermangansäure ist wasserfrei eine grünlich schwarze, metallisch glänzende, wasserhaltig eine purpurrothe Flüssigkeit, die beim Erhitzen oder in Berührung mit Alkohol, Fett und anderen oxydirbaren Substanzen explodirt und sehr leicht in Manganüberoxydhydrat und Sauerstoff zerfällt.

Cer, Lanthan, Didym.

418. Diese drei Metalle kommen zusammen als Oxyde, mit Kieselsäure verbunden, in dem seltenen Mineral Cerit vor und sind sich in ihren Eigenschaften so ähnlich, dass sie nur schwierig und unvollständig von einander getrennt werden können.

Kobalt (CO) und Nickel (Ni).

(Aeq.-Gew. = 29,5. Specif. Gew. 8,5.) — (Aeq.-Gew. = 29,5. Specif. Gew. 8,8.)

— Kobaltmetall 1733 von Brandt, Nickel 1751 von Cronstedt entdeckt. —

419. Zur Zeit, als der Bergmann in der einsamen Tiefe seines Schachtes noch mit Erdgeistern und Bergmännchen verkehrte, fand man hier und da, besonders in den Bergwerken zu Schneeberg im Erzgebirge, Erze, die glänzend und schwer waren wie die schönsten Silberstufen, in dem Schmelzofen aber doch kein Silber gaben, sondern unter unangenehmem Knoblauchgeruche zu einer grauen Asche zerfielen. Dem Glauben der damaligen Zeit gemäss hielt man das Verschwinden des vermeintlichen Silbers beim Ausschmelzen für eine Neckerei schadenfroher Erdgeister und warf diese Erze, die man nach den Namen der letzteren Kobolde und Nickel taufte, verächtlich bei Seite. Jetzt wirft man sie nicht mehr weg, sondern hält sie in hohen Ehren, da man in den Kobold- oder Kobalterzen ein Metall aufgefunden hat, mit dem man Glas und Porcellan aufs Prachtvollste blau färben kann, in den Nickelerzen aber ein Metall, welches dem Messing das Ansehen von Silber verleiht. Der Grund, warum man sonst aus diesen Erzen kein Metall ausschmelzen konnte, liegt einfach in der ausserordentlich schweren Schmelzbarkeit des Kobalt- und Nickelmetalles; die Hitze der früheren Schmelzöfen reichte nicht hin, sie in Fluss zu bringen. Der Knoblauchgeruch ist dem Arsenik zuzuschreiben, der die Kobalt- und Nickelerze immer begleitet.

Kobalt und Nickel zeigen als reine Metalle grosse Aehnlichkeit mit dem Eisen, sowohl in ihrem Aeusseren als in ihrer Verbindungsweise; nur sind sie edler, d. h. sie ziehen den Sauerstoff nicht so begierig an, sie rosten nicht so leicht wie das Eisen. Die drei Metalle: Eisen, Kobalt und Nickel bilden das magnetische Kleeblatt; sie allein unter allen Metallen werden von dem Magnet angezogen. Bemerkenswerth ist ausserdem, dass auch das Meteoreisen immer Nickel und meist auch Kobalt enthält. Einen charakteristischen Unterschied zeigen die beiden letzteren Metalle bei der Behandlung mit Säuren; Kobalt giebt eine rothe Auflösung, Nickel eine grüne.

Der in den Apotheken vorkommende Fliegenstein wird häufig auch Kobalt oder Scherbenkobalt genannt, aber ganz mit Unrecht, denn es findet sich in ihm kein Kobalt; er ist gediegenes Arsen oder Arsenmetall.

Kobaltverbindungen.

420. Smalte oder Kobaltglas. In der Natur kommen Kobalt und Nickel meist mit Arsen oder mit Arsen und Schwefel verbunden und neben einander vor. Diese Erze (Speiskobalt, Glanzkobalt, Kupfernickel u. a.) werden zuerst in einem Flammenofen so lange geröstet, bis das an das Kobalt gebundene Arsen und der Schwefel sich mit Sauerstoff verbunden und verflüchtigt haben und aus dem Kobaltmetall Kobaltoxyd geworden ist; dann mengt man sie mit Sand und Pottasche und bringt das Gemenge in Thonhäfen zum Schmelzen. Es entsteht Glas und in diesem löst sich das Kobaltoxyd mit tiefblauer Farbe auf, nicht aber das Arsennickel, welches, nebst dem meist zugleich vorhandenen Silber und Wismuth, sich am Boden der Gefässe als eine metallartige, geschmolzene Masse (Kobaltspeise, richtiger Nickelspeise) absetzt. Das geschmolzene blaue Glas wird, um es rissig und spröde zu machen, in kaltes Wasser gegossen und dann auf Mühlen zu einem zarten Pulver zermahlen und geschlämmt. Man nennt solche Fabrikanlagen Blaufarbenwerke und benutzt die Fabrikate derselben unter den Namen Königsblau, Smalte und Eschel als sehr dauerhafte blaue Farben, und zwar nicht nur als Schmelzfarben für Glas-, Porcellan- und Töpferwaaren, sondern auch durch Aufpudern auf dicken Firniss als Anstrichfarben, sowie zum Bläuen der Wäsche, des Papiers etc., doch ist es zu letzteren Zwecken durch das künstliche Lasursteinblau oder Ultramarin sehr zurückgedrängt worden.

Kobaltoxyde. Mit Sauerstoff bildet das Kobalt, wie das Eisen, Kobaltoxydul (CoO), olivengrün, als Hydrat rosenroth, eine starke Basis, und Kobaltoxyd (Co_2O_3) von schwarzer Farbe, eine schwache Basis. Auch existirt, wie beim Eisen, eine Zwischenstufe, Kobaltoxyduloxyd, vielleicht selbst eine Kobaltsäure. Diese Oxyde, wie auch das phosphorsaure Kobaltoxydul, dienen als blaue Schmelzfarben in der Porcellan- und Glasmalerei, wie auch zur Bereitung des Kobaltultramarins (365). Die blaue

Farbe, welche Spuren von Kobalt der Boraxperle ertheilen, dient auch zur Erkennung desselben mittelst des Löthrohes.

Kobaltsalze. Die Kobaltoxydulsalze sind heller oder dunkler rosenroth und geben mit Kali blaue Niederschläge von basischen Kobaltsalzen, mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure aber bei gelinder Erwärmung gelbe von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali (Unterschied von Nickel). Durch Schwefelwasserstoffwasser werden sie nicht, durch Schwefelammonium aber schwarz, als Schwefelkobalt oder Kobaltsulfuret (CoS) gefällt.

Kobaltchlorür (CoCl) ist wasserfrei blau, wasserhaltig roth und kann in schwacher Lösung als sympathetische Tinte dienen. Schreibt man damit auf Papier, so ist die getrocknete, schwach röthliche Schrift nicht zu erkennen, sie kommt aber mit blauer Farbe zum Vorschein, wenn man das Papier behutsam erwärmt, und verschwindet nach dem Erkalten (durch Anziehen von Feuchtigkeit) wieder.

Salpetersaures Kobaltoxyd ($\text{Co, NO}_5 + 6\text{HO}$) wird als Lösung zu Löthrohrversuchen, hauptsächlich zur Erkennung der Thonerde, gebraucht (365).

Nickelverbindungen.

421. Neusilber oder Argentan. Schmilzt man von dem aus Kupfer und Zink bestehenden Messing 4 bis 5 Thle. mit 1 Thl. Nickel zusammen, so erhält man ein Metallgemisch (eine Legirung) von silberweisser Farbe, schönem Glanze und grosser Dehnbarkeit, welche als Surrogat des Silbers die vielfachste Verwendung zur Anfertigung von Speisegeräthschaften und Luxusgegenständen aller Art, auch zum Schlagen von Scheidemünzen, unter dem Namen Neusilber, Argentan oder Packfong gefunden hat. Das meiste Nickel gewinnt man aus der bei der Smaltbereitung abfallenden Kobaltspeise (420), indem man dieser erst das Arsen, dann das Wismuth und Silber entzieht.

Nickeloxydul (NiO) ist grünlichgrau, als Hydrat schön apfelgrün; Nickeloxyd (Ni_2O_3) ist schwarz. Der als Schmuckstein bekannte Chrysopras ist ein durch Nickeloxydul grün gefärbter Quarz. Die Nickeloxydulsalze und ihre Auflösungen sind grün. Kali schlägt aus den letzteren apfelgrünes Oxydulhydrat

nieder, Ammoniak färbt sie blau, ohne einen Niederschlag zu bewirken. Schwefelwasserstoffwasser verursacht keine Fällung, Schwefelammonium aber eine schwarze von Schwefelnickel (NiS).

U r a n (U).

(Aeq.-Gew. = 60. — Specif. Gew. = 18,4.)

— 1789 von Klaproth entdeckt. —

422. Das nur vereinzelt, hauptsächlich in Johanngeorgenstadt und Joachimsthal vorkommende schwarze Uranpecherz ist Uranoxduloxyd (UO , U_2O_3); aus ihm stellt man die andern Uranverbindungen dar. Das schwer darstellbare, grauweiße, spröde, sehr schwere Metall liefert, dem Eisen ähnlich, mit Sauerstoff schwarzes Uranoxdul (UO), welches mit Wasser braunes Hydrat und mit Säuren grüne Salze giebt; ferner ein rothes Sesquioxid (U_2O_3), dessen Hydrat gelb und dessen Salze grünlichgelb sind. Das Uranoxyd verbindet sich nicht nur mit Säuren, sondern auch mit starken Basen. Uranoxydammoniak und Uranoxydnatron, schön gelbe unlösliche Pulver, färben schmelzendes Glas gelbgrün und dienen zur Darstellung der beliebten mai-grünen Glaswaaren. Ebenso wird das Uranoxduloxyd als Schmelzfarbe benutzt, da es auf Porcellan das tiefste und feuerbeständigste Schwarz liefert. Das leichtlösliche salpetersaure Uranoxyd (oder essigsäure) wird in der Photographie und als Reagens auf Phosphorsäure benutzt, welche eine unlösliche gelbe Verbindung mit dem Uranoxyd eingeht. Phosphorsaures Uranoxyd macht auch den Hauptbestandtheil des schönen Minerals Uranglimmer aus.

Z i n k (Zn).

(Aeq.-Gew. = 32,5, — Specif. Gew. = 6,8.)

— Seit 1750 in Europa dargestellt; Messing war schon im Alterthume bekannt. —

423. Vor nicht gar langer Zeit brauchte man das Zink fast nur allein zur Bereitung von Messing und Tombak; jetzt aber, seitdem man gelernt hat, es in Blech auszuwalzen und in Draht ausziehen, benutzt man es auch zur Anfertigung vieler Gegen-

stände, die man sonst aus Blei, Kupfer und Eisen machte, z. B. zu Nägeln, Schnallen, Gasometern und Gasleitungsröhren, zu Dachrinnen und zur Dachbedeckung etc., denn es ist härter und doch leichter als Blei, wohlfeiler als Kupfer und durch Luft und Wasser weniger zerstörbar als Eisen. Gewöhnlich kommt es in der Form von Platten im Handel vor, die so spröde sind, dass sie mit dem Hammer in kleine Stücke zerschlagen werden können; auf dem frischen Bruche zeigt es ein krystallinisches, hakiges Gefüge und eine bläulichweisse Farbe. Sonst hiess es auch Spiauter oder Galmeimetall.

Zinkblech. *Versuch.* Man halte mittelst einer Zange oder Pincette ein Stückchen Zink so lange in eine Weingeistflamme, bis es zischt, wenn man ein feuchtes Hölzchen daran hält; hämmer man es jetzt schnell auf einem vorher erwärmten Steine oder Ambosse, so zerspringt es nicht, sondern breitet sich, wie Blei, zu einer dünnen, zusammenhängenden Platte aus. Das Zink hat die auffallende Eigenthümlichkeit, dass es zwischen 100 bis 150° C. dehnbar, unter oder über dieser Temperatur aber spröde ist. Seitdem man dieses Verhalten des Zinks in der Hitze kennt, ist man leicht dahin gelangt, die Schwierigkeiten zu überwinden, die früher der Umwandlung dieses in der Kälte unbiegsamen Metalles in Blech und Draht entgegenstanden.

Zinkkörner. *Versuch.* Bei chemischen Versuchen, insbesondere zur Entwicklung von Wasserstoff, ist es sehr bequem, das Zink granulirt, d. h. in Gestalt kleiner Körner anzuwenden. Aus dem geschmolzenen Metalle sind diese sehr leicht darzustellen; man braucht das flüssige Metall nur durch einen angefeuchteten Besen, den man über ein Wassergefäss hält und gelinde rüttelt, zu giessen (Fig. 147 a. f. S.). Auf diese Weise lassen sich auch andere leicht schmelzbare Metalle, als Blei, Zinn, Wismuth etc., und zwar bequemer als durch Zerschneiden oder Feilen, in kleinere Stücke zertheilen. Unter dem Namen Zinkstaub kommt jetzt unreines Zink in Pulverform im Handel vor.

Zinkoxyd (ZnO).

424. Schmelzen des Zinks. *Versuch a.* Bleibt blankes Zink längere Zeit an der Luft liegen, so überzieht es sich mit

einem grauen Häutchen von Suboxyd. Erhitzt man ein kleines Stück davon in einem eisernen Löffel in einer Weingeistflamme,

Fig. 147.



so läuft es ebenfalls grau an, das erzeugte Suboxyd zieht aber beim Schmelzen des Zinks, welches bei 412°C . eintritt, rasch noch mehr Sauerstoff aus der Luft an und wird zu Zinkoxyd, das als eine lockere, gelbe Masse auf dem Zink schwimmt. Beim Erkalten geht das Gelb in Weiss über; das Zinkoxyd gehört zu den Körpern, welche in der Hitze eine andere Farbe als bei gewöhnlicher Temperatur haben.

Verdampfen des Zinks. Versuch. In noch stärkerer Hitze verdampft das Zink und brennt dabei mit bläulicher Flamme. Um diese Erscheinung wahrzunehmen, muss man den Löffel mit Zink auf glühende Kohlen stellen, damit er heisser werde als durch die Spirituslampe. Recht schön sieht man dieselbe schon im Kleinen, wenn man ein kleines Stückchen Zink auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt; das Metall verwandelt sich bald, zum Theil in der Luft, in eine lockere, schwammige Masse von Oxyd, und während dies geschieht, brechen blaue Flammen aus der Oxyddecke hervor. Das Oxyd ist nämlich nicht flüchtig, denn sonst würde gar nichts übrig bleiben. Was die Flamme hervorbringt, ist brennender Zinkdampf; was bei der Verbren-

nung gebildet wird, ist Zinkoxyd. Man nennt dieses Oxyd auf trockenem Wege bereitetes oder Zinkblumen, und kann es durch Zerreiben und Schlämmen mit Wasser von den etwa noch eingeschlossenen Metalltheilchen befreien. Durch Verbrennen des Zinks in Flammenöfen bereitet man sich das Oxyd jetzt im Grossen, da es unter dem Namen Zinkweiss, an Stelle des Bleiweisses, als weisse Anstrichfarbe verwendet wird. Das Zink hat nur diese eine Oxydationsstufe, welche die Basis der Zinksalze bildet und in den meisten Säuren, wie auch in Alkalien, leichtlöslich ist.

Lösliche Zinksalze.

425. Verdünnte Säuren lösen das Zink mit Leichtigkeit unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf und bilden mit dem entstandenen Oxyd farblose Zinksalze. Das hierbei freiwerdende Wasserstoffgas ist viel reiner als das mit Eisen dargestellte; man wendet deswegen gewöhnlich Zink und verdünnte Schwefelsäure an, wenn man sich Wasserstoff darstellen will, z. B. bei den Platinfeuerzeugen, Luftballons etc.

Schwefelsaures Zinkoxyd oder Zinkvitriol ($\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$) wird durch Lösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure dargestellt und krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, welche beinahe zur Hälfte aus Krystallwasser bestehen. Es führt auch die Namen weisser Vitriol oder weisser Galitzenstein, ist leicht löslich in Wasser und wird in sehr verdünnter Lösung äusserlich als ein kühlendes Mittel, insbesondere bei Augenentzündungen, angewendet. Aus den unbrauchbar gewordenen Flüssigkeiten der Platinfeuerzeuge lassen sich durch Abdampfung ohne grosse Mühe ziemliche Quantitäten dieses Salzes darstellen. Der schwarze Schlamm, der sich aus der Zinklösung absetzt, ist zum grössten Theil Kohle, von welcher sich beim Ausschmelzen des Zinks aus seinen Erzen immer ein wenig mit dem Zink verbindet. Da sie in Säuren nicht löslich ist, so muss sie beim Lösen des Metalls zurückbleiben.

An manchen Orten gewinnt man auch Zinkvitriol aus Schwefelzink, nachdem dasselbe an der Luft eine hinlängliche Oxydation erfahren hat, ganz auf dieselbe Weise, wie man aus dem Schwefel-eisen Eisenvitriol darstellt.

Chlorzink (ZnCl), ein farbloses, zerfliessliches Salz, wird am einfachsten durch Auflösung des Zinks in Salzsäure erhalten und dient zur Imprägnation von Holz, um es gegen Moder und Fäulniss zu schützen. Eine concentrirte und mit Salmiak versetzte Lösung davon wird unter dem Namen Löthwasser zum Löthen, Verzinnen und Verbleien benutzt.

Kali, Natron und Ammoniak schlagen aus den Lösungen der Zinksalze weisses Zinkoxydhydrat nieder, im Ueberschuss lösen sie es wieder auf.

Die löslichen Zinksalze schmecken herb und widrig und wirken giftig, in kleinen Mengen brechenenerregend. Als Gegenmittel sind Milch, Eiweiss und Kaffee anzuwenden.

Kohlensaures Zinkoxyd.

426. Basisches. Versuch. Man lege ein Stück gescheuertes Zinkblech abwechselnd in Wasser und an die Luft: es wird sich nach und nach mit einem weissen Ueberzuge bedecken, es rostet, wie das Eisen; der Zinkrost hat aber eine weisse Farbe. Beim Eisen pflanzt sich die Oxydation schnell nach innen zu weiter fort, beim Zink nicht oder doch nur sehr langsam; daher halten zinkene Gegenstände in Wind und Wetter viel länger als eiserne; daher überzieht man eiserne Gegenstände oft mit Zink (galvanisirtes Eisen). Eisenrost ist Eisenoxydhydrat, Zinkrost ist Zinkoxydhydrat (ZnO, HO). Nächst dem Sauerstoff zieht aber das Zink auch etwas Kohlensäure aus der Luft an, was man an dem Brausen erkennt, wenn ein Tropfen Säure auf das gerostete Zink gebracht wird; der weisse Ueberzug ist hiernach eine Doppelverbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zinkoxyd (basisch kohlensaures Zinkoxydhydrat).

Eine ähnliche Verbindung erhält man, wenn man zu einer Lösung von Zinkvitriol kohlensaures Natron bringt. Glüht man den erhaltenen Niederschlag, so entweicht alle Kohlensäure und man behält Zinkoxyd übrig, das man als auf nassem Wege gewonnenes bezeichnet.

Neutrales kohlensaures Zinkoxyd (ZnO, CO_2) kommt krystallisirt als Zinkspath und derb als Galmei in der Natur, zumal in Oberschlesien und Belgien vor und ist das wichtigste Erz für die Zinkgewinnung.

Schwefelzink (ZnS).

427. *Versuch.* Zu einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd setze man Schwefelwasserstoffwasser: es erfolgt kein Niederschlag; fügt man aber Ammoniak (oder Schwefelammonium) zu, so entsteht eine weisse Fällung von Schwefelzink (ZnS). Dieses Verhalten dient zur Erkennung und Scheidung des Zinks von anderen Metallen. Schwefelzink ist das andere Zinkerz, welches in solcher Menge vorkommt, dass es, wie der Galmei, zur hüttenmännischen Verwendung gelangt. Das natürliche Schwefelzink wird immer von Eisen begleitet und hat deshalb eine gelbe, braune oder schwarze Farbe; es führt den Namen Zinkblende. Es muss, wie alle mit Schwefel verbundenen Metalle, erst in eine Sauerstoffverbindung umgewandelt werden, ehe es durch Kohle eine Reduction erfährt. Dies geschieht durch die sogenannte Röstung, d. h. durch längeres Erhitzen an der Luft, wobei der grösste Theil des Schwefels als schweflige Säure entweicht, ein kleinerer Theil davon aber zu Schwefelsäure wird, welche mit dem gebildeten Zinkoxyd als basisch schwefelsaures Zinkoxyd (geröstete Zinkblende) zurückbleibt.

428. *Darstellung von Zink.* Soll aus dem Galmei Zinkmetall werden, so muss man die Kohlensäure und den Sauerstoff von ihm wegnehmen. Das Erstere geschieht, ähnlich wie bei dem Kalk, durch Brennen in Oefen, das Letztere, ähnlich wie bei dem Eisen, durch Glühen mit Kohle. Der Reductionsprocess darf aber begreiflich nicht in offenen Oefen vorgenommen werden, denn in diesen würde das reducirte Zink verdampfen und an der Luft wieder zu Zinkoxyd verbrennen, so dass man aus dem Zinkoxyd im Ofen nur Zinkoxyd in der Luft erhielte. Man muss vielmehr statt einer Ausschmelzung eine Destillation vor-

Fig. 148.



nehmen. Als Destillirgefässe wendet man entweder Thonröhren (belgische Methode) oder Thonkästen, sogenannte Muffeln (schlesische Methode) an, deren mehrere entweder über einander oder im Kreise herum in einem Ofen aufgestellt werden. Figur 148 ist das Abbild einer Muffel (M). An

der vorderen Seite derselben ist ein gebogenes Thonrohr (*b, c, d*) befestigt, durch welches die beim Glühen des gerösteten Galmeis mit Kohle sich bildenden zwei luftförmigen Stoffe, Kohlenoxydgas und Zinkdampf, abziehen können. Der letztere verdichtet sich meist schon in dem Rohre und tröpfelt unten als Metall in ein Gefäß mit Wasser ab. Man hat dasselbe jetzt nur noch einmal umzuschmelzen und in Platten auszugießen. Das Zink des Handels (Werkzink) enthält immer noch kleine Quantitäten von Eisen und Blei beigemischt. Steigt der Bleigehalt bis über $1\frac{1}{2}$ Proc., so bleibt das Zink auch in der Hitze brüchig und lässt sich nicht mehr zu Platten auswalzen.

Cadmium (Cd).

(Aeq.-Gew. = 56. — Specif. Gew. = 8,6.)

— 1818 gleichzeitig von Stromeyer und Herrmann entdeckt. —

429. Das Cadmium ist ein seltenes Metall und kann als ein Zwilling Bruder des Zinks angesehen werden, in dessen Erzen es in geringer Menge angetroffen wird. Es ist leichter flüchtig als Zink und destillirt daher bei der Gewinnung des letzteren mit den ersten Zinkportionen über. Weiter unterscheidet es sich von dem Zink durch eine hellere Farbe und eine grössere Weichheit, sowie dadurch, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur geschmeidig ist und in der Glühhitze zu gelbbraunem Oxyd (CdO) verbrennt, das mit Säuren farblose Salze giebt. Die Lösungen der letzteren geben mit Schwefelwasserstoffwasser einen schön gelben Niederschlag von Schwefelcadmium (CdS). Aus den Zinksalzen wurde, wie schon erwähnt, durch dieses Reagens gar nichts, durch Schwefelwasserstoffammoniak aber weisses Schwefelzink ausgefällt.

Indium (In), und Thallium (Tl).

(Aeq.-Gew. = 38. — Spec.-Gew. = 7,3). (Aeq.-Gew. = 204. — Spec.-Gew. = 11,9.)

— In 1863 von Reich und Richter, Tl 1862 von Crookes und Lamy entdeckt. —

430. Indium. Die Existenz dieses höchst seltenen, silberähnlichen, sehr weichen und dehnbaren Metalles verrieth sich, wie

die des Cäsiums und Rubidiums, durch eine charakteristische Spectrallinie, und zwar von indigblauer Farbe, an welche der Name Indium erinnern soll. Man hat es bis jetzt nur in gewissen Zinkblenden und dem daraus dargestellten Zink gefunden. Es giebt mit Sauerstoff blassgelbes Indiumoxyd (InO) und mit Schwefel tiefgelbes Schwefelindium. — In einer französischen Zinkblende hat man neuerlich ein schon durch die Handwärme schmelzbares, grauweisses Metall entdeckt und Gallium genannt; dasselbe zeigt im Spectrum zwei violette Linien.

431. Thallium. Dieses durch eine grüne Spectrallinie ausgezeichnete Metall kommt in manchen Schwefelkiesen und Salzsöolen vor, ist zinnweiss, sehr weich und schon bei 290^0 schmelzbar. Verdünnte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Wasserstoff auf. Es hat zwei basische Oxyde, Oxydul = TlO und Oxyd = TlO_3 . Das Oxydul hat Aehnlichkeit mit den Alkalien, ist in Wasser löslich, reagirt basisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an; es unterscheidet sich aber wieder dadurch von denselben, dass es mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag (TlS) giebt. In anderen Verbindungen kommt es dagegen mit dem Blei überein.

Rückblick auf die Metalle der Eisengruppe.

(Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Uran, Zink etc.)

1) Die Metalle dieser Gruppe zersetzen das Wasser bei Gegenwart einer Säure; sie lösen sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung auf.

2) Ihre niedrigsten (oder einzigen) Oxydationsstufen bestehen aus 1 Aeq. Metall oder Radical (R) und 1 Aeq. Sauerstoff (O) und sind starke Basen (FeO , MnO , ZnO etc. = RO).

3) Die nächstfolgenden höheren Oxyde sind nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzt, als: (Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Co_2O_3) etc.; die höchsten verhalten sich wie Säuren, als: FeO_3 , MnO_3 .

4) In der Natur kommen diese Metalle nicht gediegen vor, sondern meist mit Sauerstoff, nächstdem mit Schwefel verbunden.

5) Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink werden aus ihren sauren Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern nur durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle niedergeschlagen (elektropositive Metalle). In der Analyse dient dieses Verhalten, um sie von den anderen (elektronegativen) Metallen zu trennen.

6) Die genannten fünf Metalle sind chemisch stärker als die anderen, sie können diese aus ihren Lösungen und anderen Verbindungen verdrängen und metallisch niederschlagen.

7) Das Thallium steht nur äusserer Gründe wegen hier; es zeigt so viel Abweichendes in seinem chemischen Verhalten, dass es in keine Metallgruppe passt.

II. Silbergruppe.

Blei, Plumbum (Pb).

(Aeq.-Gew. = 103,5. — Specif.-Gew. = 11,4.)

— Seit den ältesten Zeiten bekannt. —

432. Nächst dem Eisen ist das Blei das verbreitetste und billigste Metall; dabei auch ein sehr nützliches, nicht bloss, weil wir Schrot und Buchdruckerlettern daraus giessen und Schwefelsäurekammern daraus erbauen, sondern auch wegen der vielen brauchbaren Verbindungen, die es mit dem Sauerstoff und den Säuren giebt. Gegen die menschliche Gesundheit tritt dieses Metall als ein Feind auf, aber nicht mit offenem Visir, sondern unter der Maske der Freundlichkeit, denn es verbirgt seine schädlichen Wirkungen hinter einem süssen Geschmacke, der den meisten seiner Verbindungen eigen ist; auch äussern sich diese Wirkungen nicht sogleich, wenn das Blei in den Körper kommt, sondern oft erst nach Jahren (Bleikolik). Man rechnet es aus diesem Grunde zu den schleichenden Giften. Deswegen wohl verglich man es sonst auch mit dem Gott der Zeit und gab ihm den Namen Saturnus und das Zeichen ♄ . Die äusseren Eigenschaften des Bleies: sein Glanz, seine leichte Schmelzbarkeit, seine Weichheit und Biegsamkeit, seine bedeutende Schwere etc. sind

bekannt genug. An der Luft verliert das Blei seinen metallischen Glanz sehr bald, indem es sich mit einem schwachen Häutchen von Suboxyd überzieht.

Bleischrot. Will man das Blei kornen, so giesst man es, wie beim Zink angegeben, durch einen Besen in Wasser. Aehnlich ist das Verfahren bei der Bereitung von Schrot, nur nimmt man hierzu statt des Besens einen eisernen Durchschlag und lässt die Bleitropfen von einer solchen Höhe herabfallen, dass sie erstarrt sind, ehe sie das Wasser erreichen. Für die größten Nummern von Schrot braucht man Thürme von mehr als 100 Ellen Höhe. Gewöhnlich setzt man dem Bleie ein wenig Arsenik zu, weil es dann vollkommener runde Tropfen bildet. Da Blei und Arsenik ein Paar Feinde der menschlichen Gesundheit sind, so sollte man Schrot nicht mehr zum Ausspülen der Flaschen anwenden.

Bleioxyd oder Bleiglätte (PbO).

433. Blei in der Hitze. *Versuch.* Man erhitze ein Stückchen Blei in der äusseren Flamme des Löthrohrs: dasselbe schmilzt — bei etwa 330°C . — und überzieht sich dabei mit einer grauen Haut, ja es verwandelt sich endlich ganz in ein graues Pulver, in sogenannte Bleiasche, ein Gemenge von schwarzem Bleisuboxyd (Pb_2O) und gelbem Bleioxyd (PbO). Bei längerem Blasen verändert sich das Grau in Gelb, indem die Bleiasche durch weitere Sauerstoffaufnahme vollständig in Bleioxyd übergeht. In stärkerer Hitze schmilzt das Oxyd und erstarrt beim Erkalten zu einer röthlichgelben, aus glänzenden Schuppen zusammengesetzten Masse, zu der bekannten Bleiglätte oder Silberglätte. Lenkt man auf diese die innere Löthrohrflamme, so erhält man wieder metallisches Blei. Diese leichte Reducirbarkeit, welche fast allen Bleisalzen eigen ist, verbunden mit dem gelben Oxydbeschlage der Kohle um die Metallkörnchen herum, giebt ein ebenso einfaches als sicheres Mittel ab, um einen Körper auf die Gegenwart von Blei zu untersuchen.

Das Bleioxyd enthält auf 103,5 Blei nur 8 Sauerstoff, oder auf 1 Aeq. Blei 1 Aeq. Sauerstoff; das Blei gehört sonach zu den Metallen, welche ein sehr hohes Verbindungsgewicht haben, zu

den chemischen Schwächlingen, da von ihm 103,5 Pfund nur so viel ausrichten, als 28 Pfd. Eisen oder 32,6 Pfd. Zink.

Bleiglätte. Als Bleiglätte findet das Bleioxyd eine ungemein grosse Anwendung in den Künsten und Gewerben. Wie man Bleiglas (Flintglas), Bleiglasur und Bleizucker daraus darstellt, ist schon in dem Früheren angegeben worden; ausserdem gebraucht es der Chemiker, um Mennige, Bleiweiss und andere Bleifarben und Bleisalze daraus darzustellen; der Apotheker, um mit Baumöl eine unlösliche Bleiseife (Bleipflaster), der Tischler, um mit Leinöl den schnelltrocknenden Firniss daraus zu kochen u. s. w. Als die reinste Glätte ist die englische anzusehen; in der sächsischen und Goslarschen finden sich immer kleine Quantitäten von Kupfer- und Eisenoxyd, auch wohl von Silber. Wie sie im Grossen gewonnen wird, soll beim Silber angeführt werden. Schmilzt man die Glätte in einem hessischen Schmelztiegel, so erhält man nach dem Erkalten ein braungelbes, durchsichtiges Glas; dieses ist Bleioxyd mit etwas Kieselsäure verbunden. Die Kieselsäure stammt aus dem Schmelztiegel her. Die gewöhnlichen Topfwaaren werden mit einem Ueberzuge von solchem Glase versehen (glasirt).

Bleioxydhydrat ($3 \text{ PbO}, \text{H O}$).

434. Blei und Wasser. Versuch. Man giesse in ein Glas destillirtes Wasser, in ein anderes Brunnenwasser und stelle in jedes ein Stück blankes Blei: Das destillirte Wasser wird bald trübe werden und schwach basisch reagiren, das Brunnenwasser nicht. Reines Wasser nebst atmosphärischer Luft überziehen die Oberfläche des Bleies mit einer weissen Haut von Bleioxydhydrat, welche sich im Wasser theils vertheilt, theils löst. Ebenso verhalten sich weiches Wasser, Regenwasser und solche Wässer, welche salpetersaure Salze, Chlorverbindungen und organische Stoffe enthalten; diese dürfen daher nicht in Bleigefässen aufbewahrt oder durch Bleiröhren fortgeleitet werden. Die meisten harten Wässer dagegen, insbesondere die kalk- und gypshaltigen, greifen das Blei nicht an oder doch nur in höchst unbedeutendem Grade. Hieraus erklärt sich die Unschädlichkeit der bleiernen Wasserpumpen und Wasserleitungen, die in manchen Gegen-

den ganz allgemein statt der bei uns gebräuchlichen hölzernen in Anwendung gekommen sind.

Setzt man zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd oder Bleizucker (264) Kali- oder Natronlauge, so erhält man Bleioxydhydrat als einen weissen Niederschlag, der sich jedoch in einem Ueberschusse der Lauge wieder auflöst. Getrocknet und erhitzt geht derselbe in wasserfreies gelbes Bleioxyd über.

Bleioxyd-Ueberoxyd oder Mennige.

435. *Versuch.* Man erhitze in einem Löffel 4 Grm. Bleiglätte und 1 Grm. chloresaures Kali: das gelbliche Gemisch verglimmt zu einem rothen Pulver, welches man mit Wasser auswäscht. Dasselbe geschieht, wenn man, wie bei der Fabrikation im Grossen, die Glätte tagelang, jedoch nicht bis zum Schmelzen, erhitzt und öfters umrührt. In beiden Fällen nimmt das Bleioxyd noch $\frac{1}{3}$ mehr Sauerstoff, im ersten Falle aus der Chlorsäure, im zweiten aus der Luft auf, und wird dadurch zu Pb_3O_4 (Bleiüberoxydul), oder, was wahrscheinlicher, zu einer Verbindung von Bleioxyd ($2 PbO$) mit Bleiüberoxyd (PbO_2). Diese unter dem Namen Mennige bekannte Verbindung wird vielfach als scharlachrothe Anstrichfarbe benutzt, wie auch, statt der Glätte, zur Bereitung des Krystallglases, da sie bei starker Erhitzung in Bleioxyd und Sauerstoff zerfällt.

Bleiüberoxyd (PbO_2).

436. *Versuch.* Erwärmt man Mennige einige Zeit mit Salpetersäure, so zerfällt sie in Oxyd, welches sich auflöst, und in Bleiüberoxyd, welches als ein dunkelbraunes Pulver ungelöst bleibt. Das Blei gehört zu den wenigen Metallen, die mit Sauerstoff zu Ueber- oder Superoxyden zusammentreten können. Wie diese giebt das Bleiüberoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs sehr leicht an andere Körper ab und kann daher benutzt werden, um anderen Körpern, unorganischen wie organischen, Sauerstoff zuzuführen oder durch diesen Wasserstoff zu entziehen. So zersetzt es sich, mit Schwefel zusammengerieben, unter Entzündung des letzteren; so mit Zucker oder Weinsäure unter Erglühen;

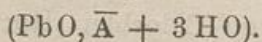
so oxydirt es Oxalsäure zu Kohlensäure; so entzieht es der Salzsäure ihren Wasserstoff unter Bildung von Chlorgas, Wasser und Chlorblei. Ozon verwandelt das metallische Blei direct in Bleiüberoxyd (83).

Blei und Säuren.

437. Das Blei zersetzt das Wasser nicht, wie dies die Metalle der vorhergehenden Gruppe vermochten, zu seiner Oxydation und Auflösung sind daher concentrirte Säuren anzuwenden. Das beste Auflösungsmittel für das Blei ist die Salpetersäure. Schwefelsäure (die man in Bleikammern darstellt), Phosphorsäure und Salzsäure können das Blei nicht auflösen, weil sie mit demselben unlösliche oder doch sehr schwer lösliche Salze bilden. Der bei der Lösung stattfindende Vorgang wurde schon bei 188 näher angegeben. Von den Sauerstoffverbindungen des Bleies verhält sich nur das Oxyd als eine Basis, es giebt daher nur eine Reihe von Bleisalzen, Oxydsalze etc. Da das Bleioxyd leicht darzustellen ist, so bereitet man dieselben am vortheilhaftesten durch Auflösung des Oxyds in Säuren, weil man dann den Theil der Säure erspart, welcher zur Umwandlung des Bleimetalls in Bleioxyd erforderlich sein würde.

Die Bleisalze sind meist farblos und besitzen einen süßlich zusammenziehenden Geschmack, wenn sie sich im Speichel des Mundes auflösen können. Viele derselben verbinden sich noch mit mehr Oxyd und bilden basische Salze. Durch ihr Verhalten auf Kohle vor dem Löthrohre, wie gegen Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff sind sie leicht zu erkennen und von anderen Salzen zu unterscheiden.

Essigsaures Bleioxyd oder Bleizucker



438. Von den löslichen Bleisalzen ist dieses das bekannteste und gebräuchteste; insbesondere verwenden es die Druckereien und Färbereien in solcher Menge, dass selbstständige Fabrikanlagen sich allein mit der Darstellung desselben beschäftigen. Wie es durch Auflösen der Bleiglätte in Essig und Abdampfen der Lösung gewonnen wird, ist schon bei Bereitung der Essigsäure

(264) angegeben worden. Der Bleizucker krystallisirt mit 14 Proc. Krystallwasser in farblosen, durchsichtigen, vierseitigen und zweiflächig zugeshärften Säulen. Bei längerer Aufbewahrung in trockner Luft entweicht etwas Wasser und die Krystalle beschlagen weiss, auch wird durch die Kohlensäure der letzteren etwas Essigsäure ausgetrieben und sie geben nun mit Wasser, von dem sie nur $1\frac{1}{2}$ Thle. zur Lösung brauchen, eine trübe Auflösung, die aber durchsichtig wird, wenn man einige Tropfen Essigsäure zusetzt.

Basisch essigsaures Bleioxyd. *Versuch.* Man übergiesse in einem Gläschen 3 Thle. Bleizucker und 1 Thl. feingepulverte Bleiglätte mit 10 Thln. Wasser und lasse das Gemenge unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen. Die klar abgegossene, basisch reagirende Flüssigkeit enthält auf 1 Aeq. Essigsäure 3 Aeq. Bleioxyd — daher auch „Drittel-essigsaures Bleioxyd“ genannt — und stellt den zu kühlenden Umschlägen vielfach benutzten Bleiessig (*Extractum Saturni*) der Apotheken dar. In unverschlossenen Gefässen zieht der Bleiessig Kohlensäure aus der Luft an und setzt weisses kohlen saures Bleioxyd ab. Gleiches geschieht beim Vermischen mit Brunnenwasser durch die Kohlensäure des letzteren. Eine solche trübe, aus 1 Thl. Bleiessig und 50 Thln. Brunnenwasser dargestellte Flüssigkeit wird unter dem Namen „Goulard'sches Wasser“ gleichfalls zu Umschlägen benutzt.

Ausser dieser basischen Verbindung giebt es noch ein Halb-, Anderthalb- und Sechstel-essigsaures Bleioxyd.

Andere lösliche Bleisalze.

439. Chlorblei ($PbCl$). *Versuch.* Man erhitze 5 Grm. Bleioxyd mit 20 Grm. Salzsäure und 20 Grm. Wasser bis zum Kochen und giesse die klare Flüssigkeit von dem Bodensatz in ein Glas ab: man erhält beim Erkalten weisse, glänzende Krystallnadeln von Chlorblei (Hornblei). Dieses Salz löst sich nur sehr schwer im Wasser, man erhält es daher auch als einen krystallinischen Niederschlag, wenn man die Lösung eines Bleisalzes mit Salzsäure oder Kochsalzlösung vermischt.

Casseler gelb (Bleioxyd-Chlorblei). *Versuch.* Bringt man in einem eisernen Löffel 8 Grm. Bleiglätte und 1 Grm. Salmiak zum Schmelzen, so bildet sich eine Verbindung von wenig Chlor-

blei mit viel Bleioxyd in der Form einer glänzenden, gelben, blättrigen Masse, die zerrieben ein angenehm gelbes Pulver giebt. Dieses Pulver wurde früher, ehe die schöneren Chromfarben bekannt waren, unter dem Namen Cassler- oder Mineralgelb als Malerfarbe angewendet.

Jodblei (PbJ) bildet goldgelbe, glänzende Blätter, wenn es sich aus einer kochendheissen Lösung abscheidet; in kaltem Wasser ist es noch schwerer löslich als das Chlorblei.

Salpetersaures Bleioxyd (PbO, NO_5) ist schon in 7 Thln. kalten Wasser löslich und krystallisirt in farblosen, regulären Octaedern. Seine Darstellung aus Bleioxyd und Bleimetall wurde schon in 187 und 188 gelehrt.

Kohlensaures Bleioxyd oder Bleiweiss (PbO, CO_2).

440. *Versuch.* Man versetze eine Bleizuckerlösung so lange mit einer Auflösung von Soda, als ein Niederschlag entsteht: der weisse, schwere Niederschlag ist kohlensaures Bleioxyd. Im Mineralreiche kommt diese Verbindung in rhombischen, stark lichtbrechenden Krystallen als „Weissbleierz“ vor.

Die unter dem Namen Bleiweiss bekannte Anstrichfarbe ist ebenfalls kohlensaures Bleioxyd, aber gemengt mit wechselnden Mengen von Bleioxydhydrat (basisch-kohlensaures Bleioxyd). Man bereitet dieses im Grossen auf verschiedene Weise.

a. Nach der englischen Methode rührt man Bleiglätte mit Essig zu einem Breie an, breitet diesen auf einer Steinplatte aus und bläst den Rauch von brennenden Coaks darüber hinweg, dessen Kohlensäure sich mit dem Bleioxyd verbindet. Die Essigsäure spielt hierbei eine ähnliche Vermittlerrolle, wie das Stickoxyd in den Schwefelsäurekammern: sie löst Bleioxyd auf und bietet es dann der Kohlensäure dar; hat sie die erste Portion abgegeben, so löst sie eine zweite auf etc. Man begreift leicht, dass auf diese Weise eine kleine Quantität Essigsäure (oder auch Bleizucker) hinreicht, um nach und nach eine grosse Menge Bleiglätte in Bleiweiss umwandeln zu helfen.

b. Nach der ältesten, der holländischen Methode, werden in einer Kammer eine grosse Menge von Töpfen, in die man etwas Essig giesst, auf eine Unterlage von Strohdünger oder gebrauchte

Lohe gestellt, mit mehren Schichten von Bleiplatten belegt und dann auch oben mit Strohdünger zugedeckt. Nach mehren Monaten findet man die Bleiplatten, wo nicht ganz, doch zum grössten Theile in Bleiweissplatten umgewandelt. Dünger ist verwesendes Stroh, Lohe verwesendes Holz; Verwesung ist eine langsame Verbrennung, oder, was dasselbe ist, eine langsame Verwandlung der organischen Körper in Kohlensäure und Wasser. Bei jeder Verbrennung oder Verwesung wird Wärme frei; diese reicht in dem vorliegenden Falle hin, den Essig allmählig zu verdampfen. In der Luft der Bleiweisskammer sind demnach zugegen: Sauerstoff, Wasserdampf, Essigdampf und Kohlensäure. Denkt man sich, diese Stoffe verbanden sich in der angegebenen Reihenfolge nach einander mit dem Blei, so gelangt man zu der Stufenleiter: 1) Bleioxyd, 2) Bleioxydhydrat, 3) essigsaures Bleioxyd, 4) basisch-kohlensaures Bleioxyd; es bildet sich also zuerst Bleioxyd, welches, ganz so wie bei der vorigen Methode, durch Vermittlung der Essigsäure in kohlensaures Bleioxyd übergeführt wird. Die feinste Sorte dieses Bleiweisses heisst Kremser Weiss.

c. Bei dem französischen Verfahren wird das Bleiweiss auf nassem Wege, durch Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) erzeugt. Wie man oben (438) gesehen, kann Bleizuckerlösung noch 2 Aeq. Bleioxyd auflösen; diese werden durch die Kohlensäure als Bleiweiss niedergeschlagen, wodurch in der Flüssigkeit wieder neutrales essigsaures Bleioxyd entsteht, welches abermals mit Glätte digerirt und nachher wieder mit Kohlensäure behandelt wird. Mit einem Pfunde Bleizucker kann man auf diese Weise nach und nach viele Pfunde Glätte auflösen und als Bleiweiss wieder niederschlagen. Das nach dieser Methode gewonnene Bleiweiss hat zwar eine blendend weisse Farbe, deckt aber, seiner krystallinischen Beschaffenheit halber, beim Anstreichen nicht so gut, als das durch das englische oder holländische Verfahren dargestellte. Die billigeren Sorten erhält man durch Versetzen des Bleiweisses mit Schwerspathpulver; das letztere bleibt übrig, wenn man das Bleiweiss in verdünnter Salpetersäure auflöst. Beim Erhitzen des Bleiweisses geht Kohlensäure und Wasser fort und der gelbe Rückstand ist Bleioxyd.

Andere unlösliche Bleisalze.

441. Schwefelsaures Bleioxyd (PbO, SO_3). Diese schon in 214 aus ihren Bestandtheilen direct dargestellte Verbindung entsteht auch durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft, wenn man zu einer Bleilösung Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron tröpfelt. Selbst in mehr als tausendfach verdünnten Bleilösungen erhält man noch eine weisse Trübung, da das schwefelsaure Bleioxyd ein ganz unlösliches Salz ist; wir haben demnach in der Schwefelsäure ein sehr genaues Reagens auf Bleisalze. In grosser Menge gewinnt man dieses Salz als Nebenproduct in den Druckereien bei der Bereitung der essigsauren Thonerde (Thonbeize) aus Bleizucker und Alaun (365).

Phosphorsaures Bleioxyd, mit Chlorblei verbunden, kommt natürlich als Grünbleierz vor.

Kieselsaures Bleioxyd macht einen Hauptbestandtheil des Krystall- und Flintglases und vieler Glasuren aus.

Chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) siehe bei Chrom.

Weinsaures Bleioxyd. *Versuch.* Man vermische eine Lösung von 10 Grm. Bleizucker mit einer Lösung von 4 Grm. Weinsäure: der entstandene weisse Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet; er ist unlösliches weinsaures Bleioxyd.

Fig. 149.

**Pyrophor. Versuch.**

Ein kleines Gläschen mit dünnem Boden wird $\frac{1}{3}$ voll trocknes weinsaures Bleioxyd gefüllt und im Sandbade über einer Weingeistlampe so lange erhitzt, als noch Dämpfe entweichen. Diese riechen brenzlich und brennen mit blauer Flamme, weil viel Kohlenoxydgas in ihnen enthalten ist, welches sich

beim Verkohlen der Weinsäure bildet. Die Weinsäure enthält aber so viel Kohlenstoff, dass ein Theil davon, innig gemengt mit dem entstandenen metallischen Blei, zurückbleibt. Die erhaltene schwarze Masse ist ein Pyrophor, d. h. sie entzündet sich von selbst, wenn man sie auf einen Stein ausschüttet, weil sie ihrer grossen Porosität zufolge mit der grössten Begierde Sauerstoff aus der Luft einsaugt. Das beim Verglühen entstehende gelbe Pulver ist Bleioxyd. Wird das Gläschen, während es noch heiss ist, verstopft, so hält sich die Zündkraft dieses Pyrophors mehre Tage lang.

Blei und Schwefel.

442. Schwefelblei (PbS). Versuch. Zu einer Bleizuckerlösung wird Schwefelwasserstoffwasser gegossen: der tief-schwarze Niederschlag ist Schwefelblei (148); 1 Thl. Bleizucker, in 20,000 Thln. Wasser gelöst, verräth sich auf diese Weise noch durch eine braune Farbe; wir haben in dem Schwefelwasserstoffwasser sonach ein höchst empfindliches Reagens auf Bleisalze. Dieselbe Verbindung erhält man auch auf directem Wege durch Zusammenschmelzen von granulirtem Blei und Schwefel; im Momente der Vereinigung tritt, wie bei dem Schwefeleisen (398), ein Erglühen der Masse ein.

Bleiglanz. In dieser Verbindung mit Schwefel finden wir das Blei am häufigsten in der Natur, und aus ihr allein wird im Grossen das metallische Blei dargestellt. Man nennt dieses Bleierz Bleiglanz und erkennt es leicht an seiner grauschwarzen, glänzenden Farbe, seiner Würfelform und seiner ausserordentlichen Schwere. Der durch Umschmelzen krystallinisch gewordene Bleiglanz führt in den Hüttenwerken den Namen Bleistein.

Darstellung von Blei.

443. Bleiarbeit. Der Schwefel ist in den Schwefelmetallen so fest mit den Metallen verbunden, dass es nicht möglich ist, ihn so leicht wie den Sauerstoff, z. B. durch Glühen mit Kohle, wegzuschaffen. Man muss deswegen einen Umweg einschlagen, nämlich das Schwefelmetall zuerst in ein Sauerstoffmetall oder

Oxyd umwandeln (Röstung) und dann dem Oxyde den Sauerstoff entziehen (Reduction). Zu dem Ende erhitzt man den Bleiglanz anhaltend bei Luftzutritt, wodurch sowohl dessen Blei als dessen Schwefel sich mit Sauerstoff verbinden. Aus Blei wird Bleioxyd, welches zurückbleibt; aus Schwefel wird schweflige Säure, welche entweicht; nächstdem erzeugt sich auch mehr oder weniger schwefelsaures Bleioxyd. Der geröstete Bleiglanz besteht demnach im Wesentlichen aus Bleioxyd, schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei. Wird er nun in Flammen- oder Schachtöfen mit Kohle einer starken Glühhitze ausgesetzt, so schmilzt metallisches Blei aus, indem hauptsächlich folgende drei Zerlegungen neben einander stattfinden:

- a) aus PbO und C werden Pb und CO ;
- b) aus 2PbO und PbS werden 3Pb und SO_2 ;
- c) aus PbO , SO_3 und PbS werden 2Pb und 2SO_2 .

444. Niederschlagarbeit. Ein zweiter Weg, das Blei vom Schwefel zu befreien, besteht darin, dass man den Bleiglanz ohne vorherige Röstung mit einem Metalle erhitzt, welches grössere Affinität zum Schwefel hat und sich an die Stelle des Bleies setzt. Ein solches Metall ist das Eisen. Aus Schwefelblei und Eisen wird Schwefeleisen und Blei; das erstere ist leichter als das Blei und erstarrt auch leichter, es kann daher ohne Schwierigkeit von dem letzteren getrennt werden. Das Eisen wirkt hier gerade so wie das Zink bei dem folgenden Versuche; 1 Aeq. Eisen vertritt 1 Aeq. Blei, man kann daher mit 28 Pfund Eisen 103,5 Pfund metallisches Blei ausscheiden oder niederschlagen.

Nasse Bleireduction.

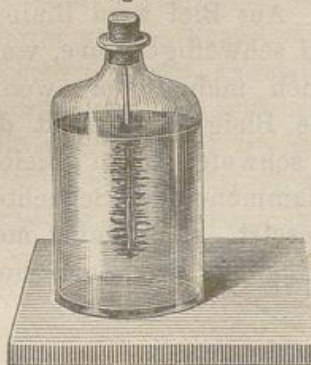
445. Eisen und Zink sind die chemisch kräftigsten oder stärksten Metalle; sie können nicht nur, wie bei dem vorigen Versuche, das Blei in der Glühhitze aus seinen Schwefelverbindungen verdrängen und sich an dessen Stelle setzen, sondern auch aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff und Säuren, aus Lösungen von Bleisalzen.

Bleibaum. Versuch. Man löse 20 Grm. Bleizucker in der 12fachen Menge Wasser, kläre die Flüssigkeit durch einige Tropfen Essigsäure, giesse sie in ein weisses Fläschchen und hänge dann

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

in letzteres einen Zinkstab hinein, den man an dem Korne befestigt: das Zink wird sich bald mit einem grauen Ueberzuge

Fig. 150.



bedecken, aus dem nach und nach glänzende Metallfitter hervorwachsen, die endlich den Rand des Glases erreichen. Sie bestehen aus reinem Blei (Bleibaum). Nach 24 Stunden findet sich keine Spur von Blei mehr in der Flüssigkeit gelöst, sondern dafür essigsaures Zinkoxyd; das stärkere Zink hat dem schwächeren Blei allen Sauerstoff und alle Essigsäure entzogen. An diesem Versuche sieht man nicht nur die verschiedene Affinitäts-

stärke dieser beiden Metalle recht deutlich, sondern er ist auch ein sehr schönes Beispiel von der stöchiometrischen Gesetzmässigkeit der chemischen Verbindungen und Zersetzungen; denn man hat nur nöthig, das gebildete Blei und die Zinkstange vor und nach dem Versuche zu wägen, um zu finden, dass das Gewicht des ausgeschiedenen Bleies sich zu dem Zinkverluste wie 103,5 zu 32,6 verhält. 1 Aeq. Blei ist also durch 1 Aeq. Zink ersetzt worden.

Kupfer, Cuprum (Cu).

(Aeq. Gew. = 31,7 — Specif. Gew. = 8,8.)

— Im Alterthume noch vor dem Eisen bekannt. —

446. Das Kupfer holte man sich im Alterthume hauptsächlich von der Insel Cypern, wo sich Kupfererze in grosser Menge vorfinden; hieraus erklärt sich der Name Cuprum oder cyprisches Metall. Als man es später für gut fand, den Metallen mythologische Namen beizulegen, erhielt das Kupfer den Namen der Schutzgöttin von Cypern, Venus, und deren Zeichen ♀. Das Kupfer besitzt mehre vortreffliche Eigenschaften, die es zu einem überaus nützlichen Metalle gemacht haben, nämlich:

a) Es ist dehnbar und dabei zugleich sehr haltbar und zähe; man kann es daher zu Blech aushämmern, welches, selbst wenn es sehr dünn ist, doch noch fest zusammenhält.

b) Es schmilzt schwer (erst bei einer Hitze über 1000°C.); deswegen eignet es sich vortreflich zu Geräthen, die dem Feuer ausgesetzt werden sollen, z. B. zu Kesseln, Pfannen, Blasen, Gussformen etc.

c) Es leidet an der Luft durch Rosten weniger als Eisen; die kupfernen Geschirre haben deswegen eine viel längere Dauer als die eisernen. Mit Kupferblech beschlägt man das Holz der Seeschiffe und die Dächer von Thürmen und anderen Gebäuden.

d) Es ist ziemlich hart und nutzt sich daher beim Gebrauche zu Kupferstichplatten und Druckwalzen nur langsam ab.

e) Es giebt mit Zink, Zinn und Nickel sehr brauchbare Legirungen, z. B. Messing, Tombak, Bronze, Glockenspeise, Kanonenmetall, Neusilber etc.

f) Es wird aus seinen Lösungen durch den galvanischen Strom als eine feste, zusammenhängende Masse niedergeschlagen; auf diese Weise stellt man sich die in neuerer Zeit so bekannt gewordenen galvanoplastischen Abdrücke von anderen Körpern dar.

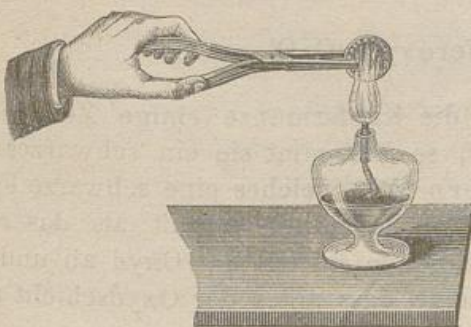
g) Es liefert mit Sauerstoff und mehreren Säuren unlösliche Verbindungen von schön grüner und blauer Farbe, die vielfach in der Malerei benutzt werden.

Obwohl das Kupfer keinen Geruch besitzt, so ertheilt es doch schweissigen Händen und dem Wasser, das lange (z. B. in kupfernen Blasen oder Kesseln) darin gestanden hat, einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch.

Kupferoxydul (Cu_2O).

447. Aus Kupfer. *Versuch.* Man halte eine blank geriebene Kupfermünze über

Fig. 151.



eine Weingeistflamme: es tritt ein Farbenwechsel von Gelb in Purpurroth, Violett und Blau ein, der endlich mit Schwarzgrau endigt. Besonders schön zeigen sich diese Regenbogenfarben, wenn man die Münze, mit dem

Rande nach oben gekehrt, mitten in die Flamme hineinhält und sie darin hin- und herbewegt: in dem Kerne der Flamme verschwindet dann der Ueberzug, er kommt aber augenblicklich wieder zum Vorschein, so wie die Münze in den äusseren Mantel der Flamme oder ausserhalb desselben gelangt. Löscht man jetzt die Münze schnell in Wasser ab, so wird sie braunroth; dieser rothe Ueberzug ist Kupferoxydul. Man bringt auf Kupfermedaillen einen solchen Ueberzug oft absichtlich hervor, weil er an der Luft unveränderlicher ist als das glänzende Kupfermetall (Bronziren des Kupfers, Bronzemedaillen). Wirft man Kupferoxydul in schmelzendes Glas, so färbt sich dasselbe blutroth; auf diese Weise erzeugt man in den Glashütten das schöne, rothe Ueberfangglas. Hieraus erklärt sich auch die rothe Farbe der beim Aus- und Umschmelzen des Kupfers entstehenden Schlacken. Das Rothkupfererz ist natürlich vorkommendes Kupferoxydul.

Aus Kupferoxyd. *Versuch.* Zu einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol setze man ein wenig gestossenen Milchzucker und dann etwas mehr Kalilösung als zum Niederschlagen des Kupferoxydhydrats nöthig ist, und erwärme das Gemisch: die blaue Farbe wird bald in Grün, Gelb, Orange, zuletzt in Roth übergehen. Der entstandene rothe Niederschlag ist Kupferoxydul, welches aus dem Kupferoxyd entsteht, weil der Zucker im Stande ist, diesem die Hälfte Sauerstoff zu entziehen. Schöner roth erhält man dasselbe, wenn man Grünspan mit Essig kocht und zu der erhaltenen Lösung etwas Honig bringt und abermals kocht. Es erklärt sich hieraus leicht, warum sich aus dem *Oxymel Aeruginis* der Pharmacie immer ein rother Absatz bildet; bei dieser langsamen Ausscheidung erscheint derselbe oft in deutlichen kleinen Krystallen. Kupferoxydulhydrat ist gelb und wird an der Luft bald blau.

Kupferoxyd (CuO).

448. *Versuch.* Wird die Kupfermünze einige Zeit in der Spitze der Flamme gelassen, so bekommt sie ein schwarzes Ansehen; es bildet sich Kupferoxyd, welches eine schwarze Farbe hat und noch einmal so viel Sauerstoff enthält als das rothe Oxydul. Beim schnellen Ablöschen springt das Oxyd ab und das rothe Ansehen der Münze zeigt, dass unter der Oxydschicht auch

noch Oxydul zugegen ist. Durch langes Erhitzen lässt sich die ganze Masse der Münze in Oxydul, durch noch längeres endlich vollständig in Oxyd verwandeln. Der in den Werkstätten der Kupferschmiede abfallende Glühspan (Kupferhammerschlag) besteht aus einem Gemenge von Oxydul mit Oxyd. Reines Oxyd s. 452.

Glasfärben. *Versuch.* Man reibe ein wenig Borax mit einem Krümelchen des abgesprungenen schwarzen Kupferoxyds zusammen und schmelze daraus mit dem Löthrobre auf einem Platindrahte eine Perle: das Kupferoxyd wird sich in dem Boraxglase auflösen und dasselbe grün färben. Auch hiervon macht man Anwendung in der Glas- und Porcellanmalerei. In der inneren Flamme geht das Grün in Roth über, weil daselbst das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt wird.

Organische Analyse. Wegen dieser Eigenschaft des Kupferoxyds, in der Glühhitze Sauerstoff abzugeben, benutzt man es bei der Analyse organischer Körper, um deren Kohlenstoff und Wasserstoff so zu verbrennen, dass man die Verbrennungsproducte (Kohlensäure und Wasser) sammeln und wägen kann.

Auch auf nassem Wege lässt sich das Kupferoxyd leicht darstellen, dann hat es aber eine ganz andere Farbe.

Kupferoxydhydrat (CuO , HO).

449. *Versuch.* Zu einer Lösung des bereits bekannten Kupfervitriols oder schwefelsauren Kupferoxyds tröpfe man eine Auflösung von kaustischem Kali: ein grünlichblaues Pulver fällt nieder, es ist Kupferoxydhydrat, in der Flüssigkeit bleibt das mit erzeugte schwefelsaure Kali gelöst. Ammoniak zeigt in diesem Falle ein ganz anderes Verhalten als Kali, es giebt eine dunkelblaue Flüssigkeit (451). Das schwarze Oxyd giebt also, chemisch mit Wasser verbunden, einen blauen Körper. Mit Gyps versetzt bildet dieser das bekannte lockere Bremerblau. Man koche einen Theil der Flüssigkeit: sie wird schwarz werden, weil bei der Kochhitze die Verbindung zwischen dem Kupferoxyd und dem Wasser aufgehoben wird, abermals ein Beispiel, wie durch blosse Temperaturerhöhung eine chemische Verbindung zerlegt wird.

Natürlicher Grünspan. An feuchter Luft wird das Kupfer langsam grau, später grün; der erzeugte grünblaue Kupferrost

ist der Hauptsache nach ebenfalls Kupferoxydhydrat, jedoch gemengt mit etwas kohlensaurem Kupferoxyd, da das Kupfer, ähnlich wie das Zink, nicht bloss Sauerstoff und Wasser, sondern auch etwas Kohlensäure aus der Luft anzieht. Der Kupferrost ist sonach basisch kohlensaures Kupferoxydhydrat (453).

Kupfer und Säuren.

450. Verdünnte Säuren lösen das Kupfer nicht auf, veranlassen aber unter Mitwirkung der Luft die Bildung grüner Ueberzüge (basischer Salze) auf der Oberfläche desselben. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen auf unter Bildung von schwefliger Säure (217), Salpetersäure schon in der Kälte unter Bildung von Stickstoffoxyd (193); Salzsäure wirkt nur schwach darauf ein, löst aber das Oxyd mit Leichtigkeit auf, Chlor verbindet sich begierig damit (174). Bei diesen Einwirkungen können Kupferoxydsalze oder Kupferoxydulsalze entstehen; die letzteren sind von geringer praktischer Bedeutung und werden hier übergangen.

Die Kupferoxydsalze kommen gewöhnlich wasserhaltig vor und sind dann blau oder grün, bei Entziehung des Wassers werden sie meist schmutzigweiss; ihr Geschmack ist unangenehm metallisch. Durch Ammoniak wird ihre Lösung tief blau gefärbt, durch Blutlaugensalz wird braunrothes Kupfereisencyanür (410), durch einen blanken Eisenstab metallisches Kupfer (175) daraus abgeschieden; die Weingeistflamme färben sie grün oder blau. Die Kupfersalze sind heftige Gifte. Bei Anwendung kupferner Kochgeschirre ist darauf zu halten, dass sie vor dem Gebrauche immer blank geputzt sein müssen und dass Speisen nie darin erkalten und länger verweilen dürfen. Als wirksame Gegenmittel sind in Vergiftungsfällen Eiweiss und Milch anzuwenden.

Schwefelsaures Kupferoxyd oder Kupfervitriol ($\text{CuO}, \text{SO}_3 + 5\text{HO}$).

451. Nächst dem Grünspan ist dieses Salz, welches auch die Namen blauer Vitriol und blauer Galitzenstein führt, das

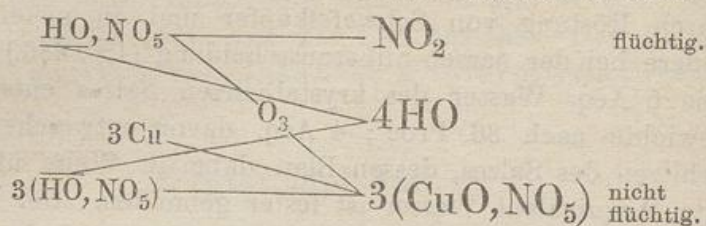
im gewerblichen Leben am meisten gebrauchte Kupfersalz, dessen Bereitung aus Kupferasche schon in 214, die aus Kupfermetall in 217 und 220 angegeben worden. Im Grossen wird es auch durch Röstung von Schwefelkupfer und in neuerer Zeit insbesondere bei der nassen Silberausscheidung (480. 486.) gewonnen. Die 5 Aeq. Wasser des krystallisirten Salzes entsprechen dem Gewichte nach 36 Proc.; 4 Aeq. davon entweichen leicht beim Erhitzen des Salzes, dessen Blau dabei in Weiss übergeht, das letzte Aequivalent Wasser ist fester gebunden. Der Kupfervitriol löst sich schon in 2 Thln. kochendem und in 4 Thln. kaltem Wasser auf.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak ($\text{CuO}, \text{SO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{HO}$). *Versuch.* Zu einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol tröpfe man Salmiakgeist: es entsteht, ähnlich wie durch Kali in 449, ein hellblauer Niederschlag, der jedoch hier aus basisch schwefelsaurem Kupferoxyd besteht und bei weiterem Zusatz von Ammoniak sich zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit auflöst. Ammoniak ist deshalb ein Reagens auf Kupfersalze. Auf die blaue Flüssigkeit wird die doppelte Menge von starkem Weingeist am Rande des Glases herabgegossen, so dass er auf der ersten schwimmen bleibt: man wird nach 24 Stunden eine Menge dunkelblauer Krystallnadeln im Glase wahrnehmen, die aus einer Verbindung von Kupfervitriol mit Ammoniak bestehen und schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak genannt werden. Durch Auflösen derselben in Wasser erhält man das sogenannte Blauwasser der Apotheken. Der Weingeist bewirkt dasselbe, was man sonst durch Einkochen erreicht, nämlich eine Entfernung des Wassers; er entzieht der blauen Flüssigkeit einen Theil ihres Wassers, und das Doppelsalz, welches in Weingeist unlöslich ist, wird ausgeschieden. Auf diese Weise kann man auch anderen Salzlösungen ihr Wasser entziehen, die beim Verdampfen des Wassers durch Wärme eine Zersetzung erleiden würden.

Salpetersaures Kupferoxyd ($\text{CuO}, \text{NO}_5 + 3\text{HO}$).

452. Kupfer und Salpetersäure. In Salpetersäure löst sich das Kupfer mit der grössten Leichtigkeit zu einer blauen Flüssigkeit auf (193); durch Hinstellen der Lösung an einen war-

men Ort setzen sich daraus blaue Krystalle von salpetersaurem Kupferoxyd ab, die leicht an der Luft zerfließen. Der beim Auflösen des Kupfers wie der meisten anderen Metalle in Sal-



petersäure stattfindende Vorgang wird durch das beistehende Schema erläutert. Dass das dabei entweichende Stickoxydgas, so wie es an die Luft tritt, zu salpetriger Säure wird, ist bekannt. In der Glühhitze wird das salpetersaure Kupferoxyd vollständig zersetzt und es bleibt reines Kupferoxyd zurück, das man sich gewöhnlich auf diesem Wege darstellt.

Versuch. Man wickle einige Krystalle von salpetersaurem Kupferoxyd, mit einem Tropfen Wasser angefeuchtet, schnell in ein Blättchen von Stanniol ein und lege das zusammengedrückte Päckchen auf einen Stein: es wird bald unter Aufsprudeln Flamme und Rauch aus demselben hervorbrechen, weil das Zinn sich der Salpetersäure bemächtigt und durch deren Sauerstoff zu Zinnoxid oxydirt wird.

Kohlensaures Kupferoxyd.

453. Halb-kohlensaures ($2\text{CuO, CO}_2 + \text{HO}$). *Versuch.* Zu einer warmen Lösung von Kupfervitriol setze man eine Lösung von kohlensaurem Natron: es entsteht ein hellblauer Niederschlag, der nach einiger Zeit eine grüne Farbe annimmt und eine dem natürlichen Grünspan ähnliche Zusammensetzung hat. Man benutzt ihn unter dem Namen Mineralgrün in der Oelmalerei. Den gleichen Namen führt aber auch das arsensaure Kupferoxyd. In Sibirien kommt dieselbe Verbindung in ganzen Lagern in der Erde vor und heisst dann Malachit. Aus ihr hauptsächlich wird das durch Reinheit ausgezeichnete russische Kopeken-Kupfer gewonnen; auch benutzt man die schön marmorirten Arten davon wie den Marmor zu Kunstsachen und zur Verzierung von Palästen etc.

Zweidrittel-kohlensaures ($3\text{CuO}, 2\text{CO}_2 + \text{HO}$). Diese Verbindung kommt in tiefblauen Krystallen in der Natur vor und führt den Namen Kupferlasur. Das fein gepulverte oder künstlich dargestellte Mineral heisst Bergblau und wird als Malerfarbe gebraucht, besonders in der Stubenmalerei, da seine Farbe durch den Kalk der Wände nicht verändert wird, wie die des Berlinerblaus.

Neutrales kohlensaures Kupferoxyd, (CuO, CO_2), ist noch unbekannt; man kann jedoch Malachit als eine Verbindung davon mit gleichem Aequivalent Kupferoxydhydrat, und Kupferlasur mit $\frac{1}{2}$ Aeq. Kupferoxydhydrat ansehen.

Essigsaures Kupferoxyd oder Grünspan.

454. Basischer oder roher Grünspan. *Versuch.* Besprengt man eine Kupfermünze von Zeit zu Zeit mit Essig, so überzieht sie sich nach und nach mit Grünspan; dies ist aber eine andere Art von Grünspan als der in 449. erwähnte. Rostet Kupfer durch die Feuchtigkeit der Luft oder der Erde allein, so entsteht basisch kohlensaures Kupferoxyd, beim Rosten durch Essig aber basisch essigsaures Kupferoxyd, indem der Sauerstoff der feuchten Luft das Kupfer an der Oberfläche in Kupferoxydhydrat umwandelt und dieses sich theilweise mit Essigsäure verbindet. Die gebildete grüne Kruste liefert zusammengeknetet den in Kugeln oder Broden vorkommenden Grünspan des Handels, den man als Farbe und zur Bereitung von Farben etc. mannigfach benutzt. Im Grossen bereitet man ihn entweder direct aus Kupfer und Essig (grüner oder deutscher Grünspan) oder indirect durch Einpacken von Kupferblech in Weintrester, wobei der in den ausgepressten Schalen oder Stielen der Trauben hängen gebliebene Saft allmählig in Essig übergeht (blauer oder französischer Grünspan).

Neutrales Salz oder krystallisirter Grünspan ($\text{CuO}, \text{A} + \text{HO}$). *Versuch.* Kocht man den Grünspan mit starkem Essig, so erhält man eine blaue Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd, aus der sich dieses Salz in dunkel blaugrünen Krystallen abscheidet, welche sich in Wasser ziemlich leicht lösen und bei längerem Aufbewahren durch einen grünen, pulverigen Ueberzug trübe werden.

Weitere Kupfersalze.

455. Kupferchlorid ($\text{CuCl} + 2\text{HO}$). *Versuch.* Wird Kupferasche mit Salzsäure erwärmt, so erhält man eine schön grüne Lösung und daraus durch Abdampfen und Abkühlen grüne, säulenförmige Krystalle von Kupferchlorid. Man bringe etwas davon in den Docht einer Weingeistlampe: es löst sich in Weingeist auf und färbt die Flamme grün. Eine wässrige Lösung wird bei stärkerer Verdünnung mit Wasser blau; man schreibe mit einer solchen verdünnten Lösung auf Papier: die Schrift wird nach dem Trocknen nicht zu erkennen sein, beim Erwärmen des Papiers aber mit gelber Farbe zum Vorschein kommen, indem sich gelbbraunes wasserfreies Chlorid erzeugt. Also ein ähnlicher Vorgang wie bei der sympathetischen Kobalttinte (420). Beim Verbrennen von Messingdraht in Chlorgas im Versuche 174 c. wurde ebenfalls Kupferchlorid gebildet. Das farblose, unlösliche Kupferchlorür (Cu_2Cl) ist dadurch bemerkenswerth, dass es an der Luft grün, im Sonnenlichte aber kupferfarben und metallisch glänzend wird.

Cyankupfer ist in dem braunrothen Niederschlage enthalten, welchen Blutlaugensalz in Kupferoxydsalzen hervorbringt.

Mit Phosphorsäure, Kieselsäure, Arsensäure und Oxalsäure giebt das Kupferoxyd unlösliche, blaue oder grüne Verbindungen, von denen mehr als seltene Mineralien vorkommen.

Arsensaures und arsenigsaures Kupferoxyd (Scheel'sches und Schweinfurter Grün) siehe bei Arsen.

Kupfer und Schwefel.

456. Einfach-Schwefelkupfer (Sulfuret = CuS). *Versuch.* Zu der Lösung irgend eines Kupfersalzes wird Schwefelwasserstoffwasser, oder auch Schwefelammonium, gegossen: es erfolgt ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer (CuS). In höchst verdünnten Lösungen entsteht anfänglich nur eine braune Färbung der Flüssigkeit. In der Analyse wird das Kupfer auf diesem Wege aus seinen Lösungen abgeschieden und von anderen Elementen getrennt. Will man den Niederschlag auf nassem Wege weiter prüfen, so erhitzt man ihn, nachdem man ihn abfiltrirt und ausgewaschen, mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure

oder Salzsäure: das Schwefelkupfer wird zerlegt und aufgelöst, indem sich salpetersaures Kupferoxyd oder Kupferchlorid bildet und der Schwefel abscheidet. Es ist dies eine allgemeine Methode, um die durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium erzeugten unlöslichen Schwefelmetalle wieder in auflösliche Salze umzuwandeln.

Halb-Schwefelkupfer (Subsulfuret = Cu_2S). Entsteht leicht aus dem vorigen, wenn man es gelinde erhitzt, indem die Hälfte des Schwefels davon weggeht. Dieselbe Verbindung wurde schon früher als eine schwarzgraue, krystallinische Masse direct aus Schwefelgas und Kupfer gewonnen (143). In der Natur findet sie sich als Kupferglanz. Häufiger noch tritt hier der messinggelbe, metallglänzende Kupferkies und das braunrothe, oft blau angelaufene Buntkupfererz auf, welche aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen bestehen. In dem schwarzen Kupferschiefer (Mansfeld) sind diese beiden Schwefelmetalle mit bituminösem Thon und Kalk, im Fahlerz mit Schwefelzink, Schwefelarsen, Schwefelsilber u. a. m. gemengt.

Darstellung von Kupfer.

457. Aus schwefelhaltigen Erzen. In Deutschland kommen nur die in voriger Nummer namentlich aufgeführten fünf Schwefelverbindungen des Kupfers, am häufigsten der Kupferkies, in solcher Menge vor, dass man sie zur Gewinnung dieses Metalls benutzen kann. Die Aufgabe für den Hüttenmann ist hier eine weit schwierigere als bei der Verhüttung sauerstoffhaltiger Erze, denn es müssen nicht nur grosse Mengen von Schwefel, sondern auch von Eisen weggeschafft werden, ehe der Reductions- und Schmelzprocess des Kupfers stattfinden kann. Man löst diese Aufgabe: 1) durch Rösten an der Luft, wobei das Kupfer sich in Kupferoxyd, das Eisen in Eisenoxyduloxyd, der Schwefel in schweflige Säure verwandelt; 2) durch Niederschmelzen des gerösteten Erzes mit Kohle und Quarz, wobei aus dem Kupferoxyd und der Kohle Kupfermetall und Kohlenoxydgas, aus dem Eisenoxydul und dem Quarz aber kieselsaures Eisenoxydul (Eisenglas oder Schlacke) gebildet werden. Was hier so einfach erscheint, erfolgt aber in der Wirklichkeit so schwierig, dass oft ein 10- bis 20maliges abwechselndes Rösten und Schmelzen dazu gehört, um alles Eisen und allen Schwefel zu entfernen.

Die geschmolzene Masse, die man erhält, wenn ungefähr die Hälfte Eisen und Schwefel abgeschieden ist, wird Kupferstein genannt; Schwarzkupfer aber dann, wenn sie von diesen beiden Stoffen nur noch ungefähr 5 Proc. enthält. Das Schwarzkupfer wird durch längeres Schmelzen an der Luft, wobei sich Eisen, Schwefel und die etwa ausserdem vorhandenen fremden Metalle, z. B. Blei und Antimon, eher oxydiren als das Kupfer, vollends gereinigt oder gar gemacht. Ist das Schwarzkupfer silber- und goldhaltig, so wird es noch dem Saigerungs- oder dem Affinirprocesse unterworfen (480. 486.).

Aus oxydischen Erzen. Ungleich leichter ist das Aus-schmelzen aus denjenigen Kupfererzen, die statt mit Schwefel mit Sauerstoff verbunden sind, z. B. aus Rothkupfererz, Malachit etc. Diese werden in einem Schachtofen mit Kohle und einem Zuschlage, der mit der Gangart leichtflüssige Schlacke erzeugt, verschmolzen. Solche Erze kommen aber lange nicht häufig genug in der Natur vor, um daraus so viel Kupfer zu gewinnen, als man braucht.

Reductionsprobe. *Versuch.* Man verreise einige Krümel von Kupfervitriol, Soda und Kohle mit einander, erhitze das Gemenge einige Minuten lang stark mit dem Löthrohre auf Kohle, und schlämme dann die zerriebene schwarze Masse mit Wasser: auf dem Boden des Gefässes werden zahllose kleine Flitterchen von metallischem Kupfer übrig bleiben. Die Soda entzieht dem Kupfervitriol seine Schwefelsäure, die Kohle dem Kupferoxyd seinen Sauerstoff. Selbst sehr kleine Mengen von Kupfer lassen sich auf diese Weise erkennen.

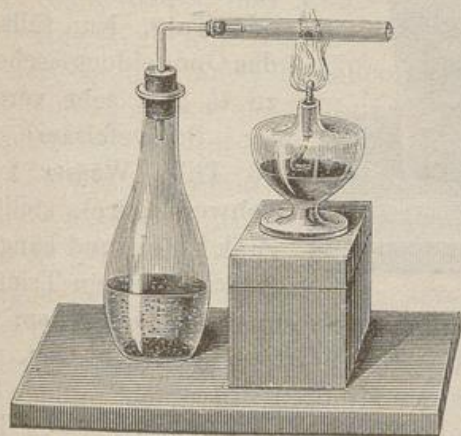
Nasse Reductionsproben.

458. Reduction durch Zink. *Versuch.* Werden in einem Porcellanschälchen 20 Grm. Kupfervitriol mit 60 Grm. Wasser zum Sieden erhitzt und dann noch einige Minuten lang mit etwas granulirtem Zink gekocht, so scheidet sich gleichfalls metallisches Kupfer, und zwar in Pulverform aus, da das Zink eine grössere Affinität zum Sauerstoff und zur Schwefelsäure hat als das Kupfer. Aus CuO , SO_3 und Zn werden ZnO , SO_3 und Cu. Das erhaltene Pulver wird abgewaschen und dann noch mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure ausgekocht, um alles Zink

zu entfernen. Das Trocknen desselben muss rasch, aber nicht bei starker Wärme vorgenommen werden, da das Kupfer in dieser feinertheilten Gestalt den Sauerstoff begieriger anzieht, als wenn es compacte Massen bildet.

459. Reduction durch Wasserstoff. *Versuch.* Man schütte etwas Kupferoxydhydrat in ein Probirgläschen, dessen Boden durchbrochen ist, erwärme es und leite dann Wasserstoffgas, welches aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, darüber hinweg: der Wasserstoff entzieht in der Hitze dem Kupferoxyd seinen Sauerstoff und bildet damit Wasser, welches gemeinschaftlich mit dem Hydratwasser entweicht. Diese Methode benutzt man häufig, um im Kleinen Metallreduktionen vorzunehmen.

Fig. 152.



schütte etwas Kupferoxydhydrat in ein Probirgläschen, dessen Boden durchbrochen ist, erwärme es und leite dann Wasserstoffgas, welches aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, darüber hinweg: der Wasserstoff entzieht in der Hitze dem Kupferoxyd seinen Sauerstoff und bildet damit Wasser, welches gemeinschaftlich mit dem Hydratwasser entweicht. Diese Methode benutzt man häufig, um im Kleinen Metallreduktionen vorzunehmen.

460. Reduction durch Galvanismus. *Versuch.* Man stosse mit einer eisernen Stange so stark in ein grösseres Opodeldocglas, dass der Boden desselben abspringt, stumpfe die scharfen Ränder der entstandenen Oeffnung mit einer Feile ab und überbinde die ursprüngliche Oeffnung des Glases mit angefeuchteter Blase. Um das Glas wird ein Draht gelegt, den man so fest zusammendreht, dass er genau an dem Glase anschliesst (Fig. 153) und zugleich auf zwei oder drei Seiten Handhaben bildet, mittelst deren dasselbe in ein Trinkglas gehangen werden kann.

Fig. 153.



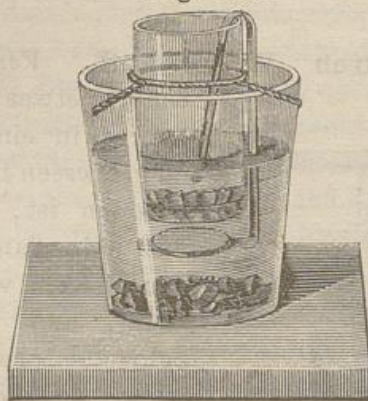
Ausserdem lasse man sich einen fingerbreiten und 5 Zoll langen Streifen von starkem Zinkblech mit einem 10 Zoll langen Streifen von dünnem Kupferblech zusammenlöthen und biege das erhaltene Blechband so,

wie es Fig. 155 angiebt. Auf den unteren, horizontalen Theil des Kupferstreifens legt man eine Münze, z. B. einen blanken Thaler oder einen anderen Gegenstand von Metall, von dem man

Fig. 155.



Fig. 154.



einen Kupferabdruck haben will. Da, wo sich kein Kupfer ansetzen soll, überzieht man Münze und Blech mit etwas Wachs oder Talg. Nun füllt man das Opodeldocgläschen bis zu $\frac{3}{4}$ mit sehr verdünnter Schwefelsäure (auf 16 Thle. Wasser 1 Thl. Schwefelsäure), stellt das Zink hinein und hängt den Apparat in ein Trinkglas,

in das man gesättigte Kupfervitriollösung und ausserdem noch einige ganze Krystalle von Kupfervitriol gebracht hat. Die Münze wird schon nach einigen Minuten mit einem dünnen Häutchen von metallischem Kupfer bedeckt sein, nach einigen Tagen aber mit einer mehre Linien dicken Schicht, die man als ein zusammenhängendes Ganze abnehmen kann. Der erhaltene vertiefte Abdruck kann auf gleiche Weise wieder statt der Münze als Form benutzt werden, um einen erhabenen Abdruck zu gewinnen. Hat die Gasentwicklung in dem Opodeldocgläschen aufgehört, so setzt man einige Tropfen starke Schwefelsäure unter Umrühren hinzu, oder ersetzt die Flüssigkeit, die schwefelsaures Zinkoxyd aufgelöst enthält, durch frische verdünnte Schwefelsäure. Statt der Schwefelsäure kann auch Salzwasser angewendet werden, nur erfolgt dann die Kupferausscheidung langsamer.

Was hier die Zersetzung des Kupfervitriols bewirkt, das ist der galvanische Strom, der sich immer erzeugt, wenn verschiedenartige Metalle sich berühren oder in verschiedene Flüssigkeiten getaucht werden. Die Blase ist ein poröser Körper, durch welchen die galvanische Strömung durchzugehen vermag. Der Galvanismus vertritt also hier die Stelle des bildenden Künstlers, daher der Name Galvanoplastik. Auf ähnliche Weise wird auch eine Gold- oder Silberlösung zerlegt (galvanische Vergoldung und Versilberung).

Kupferlegirungen.

461. Das Kupfer bildet mit mehreren anderen Metallen sehr wichtige Legirungen.

Gold und Kupfer geben zusammen das gewöhnliche Gold, Silber und Kupfer das gewöhnliche Silber, woraus die Gold- und Silberwaaren und Münzen gemacht werden.

Aus Zink und Kupfer besteht das bekannte Messing und andere goldähnliche Metallcompositionen, als: Tombak, Similor, Neugold, Prinzmetall, Rothguss etc. In ihnen steigt der Kupfergehalt von 50 bis 80 Proc. Zur Statuenbronze kommen noch einige Procent Zinn. Durch Ausschlagen des Tombaks zu ganz feinen Blättchen erhält man das unächte Blattgold (Goldschaum); durch Zertheilung dieses Blattgoldes zu einem zarten Staube die sogenannte Goldbronze für den Buch- und Steindruck. Wird das goldfarbene Bronzepulver gelind erhitzt, bis es purpurroth angelauten ist, so entsteht daraus die Purpur- oder Kupferbronze. Eine sehr feste Legirung aus Zink, Kupfer und Eisen, Aichmetall genannt, findet neuerdings bei dem Schiffsbau nützliche Anwendung.

Zink, Nickel und Kupfer bilden die Bestandtheile des Neusilbers (Packfong oder Argentan).

Zinn und Kupfer geben eine sehr harte graue Legirung, aus der man Bildsäulen, Kanonen, Glocken, Spiegel u. a. m. giesst (Bronze [alte], Kanonenmetall, Glockenspeise, Spiegelmetall).

Aus Aluminium und Kupfer bereitet man die schön gelbe Aluminiumbronze, die jetzt vielfach zu Schmucksachen verwendet wird.

Quecksilber, *Hydrargyrum* (Hg).

(Aeq.-Gew. = 100. — Specif. Gew. = 13,6.)

— Schon im Alterthume bekannt. —

462. In dem Quecksilber haben wir das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; dies und sein silberähnlicher Glanz sind Ursache, warum es *Hydrargyrum*

(Wassersilber oder flüssiges Silber) genannt wurde. Nur in höchst feinertheiltem Zustande nimmt es die Form eines grauen Pulvers an. Seine Beweglichkeit gab später Veranlassung, es dem beweglichsten der alten Götter, dem Mercur, zu widmen und ihm mit dessen Namen zugleich das Zeichen γ zu verleihen. Die Namen: *Mercurius vivus* (lebendiges Quecksilber) für metallisches Quecksilber, *Mercurius dulcis* (mildes Quecksilber) für Quecksilberchlorür, *Mercurius corrosivus* (ätzendes Quecksilber) für Quecksilberchlorid, und Mercurialpräparate für Quecksilberverbindungen etc. werden noch jetzt, besonders in der Medicin, häufig gebraucht. In dem nördlichen Sibirien wird das Quecksilber in jedem Winter fest, so wie die Kälte — 40° C. oder 32° R. erreicht; bei uns aber erzwingen wir dies nur durch künstliche Frostmischungen. Hiermit steht auch sein Verhalten in der Hitze im Einklange: es kocht nämlich schon bei 360° C. (also nur $3\frac{1}{2}$ mal schwerer als Wasser) und ist daher leicht zu verflüchtigen und zu destilliren; sein Dampf ist 7mal schwerer als der des Wassers. Mit Blei, Zinn oder Wismuth verunreinigtes Quecksilber hinterlässt jene hierbei als Rückstand. Durch das im Vergleich zu Wasser schwere Gefrieren und schwere Kochen des Quecksilbers, wie durch sein grosses specifisches Gewicht, wird dieses Metall zu einem vortrefflichen Material zur Bereitung von Thermometern, Barometern und Aräometern. Bei den Aräometern oder Senkwagen hat es hauptsächlich die Bestimmung, den Schwerpunkt dieser Instrumente nach unten zu ziehen, um sie dadurch zu zwingen, in senkrechter Lage zu schwimmen. Bei weniger genauen Senkwagen vertritt oft Bleischrot die Stelle des Quecksilbers.

Verdunstung und Giftigkeit des Quecksilbers.
Versuch. In den Kork eines Quecksilbergeäßes stecke man ein Hölzchen, woran man unten etwas ächtes Blattgold gedrückt hat: das Gold wird nach einigen Tagen eine weisse Farbe angenommen haben und in eine Legirung von Gold und Quecksilber umgewandelt sein. Man ersieht hieraus, dass in der Luft des Gefäßes Quecksilberdampf enthalten sein muss und dass das Quecksilber, ähnlich dem Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdampfen kann. Quecksilberdampf, wie Quecksilberpräparate überhaupt, sind sehr schädlich, sie bewirken erst ein unfreiwilliges Zusammenfließen und Stinkend-

werden des Speichels (Speichelfluss) und später langwierige, gefährliche Krankheiten; man muss daher nicht nur das Einathmen der Dämpfe bei den Versuchen mit Quecksilber vermeiden, sondern auch das Abwägen und Umfüllen desselben über einer Schüssel vornehmen, damit das etwa daneben laufende nicht in die Stube falle. In Schlaf- und Wohnzimmern sollte man nur Weingeistthermometer aufhängen, weil Quecksilberthermometer beim etwaigen Zerschlagen die Zimmer mit Quecksilber verunreinigen, welches sich in den Fugen der Dielen versteckt und nur äusserst schwierig wieder daraus entfernt werden kann. Gleiches gilt von den Gewächshäusern, da Quecksilberdampf auch für Pflanzen ein Gift ist.

Quecksilber und Säuren.

463. In Luft und Wasser behält das Quecksilber, wenn es rein ist, seinen metallischen Glanz, man rechnet es aus diesem Grunde zu den edlen Metallen; ist es aber durch fremde Metalle verunreinigt oder verfälscht, so überzieht es sich allmählig mit einer grauen Haut. Wegen dieser geringen Verwandtschaft der edlen Metalle zum Sauerstoff lassen sich die Oxyde derselben nicht direct durch Auslegen an die Luft oder durch Glühen darstellen, sondern nur indirect, am besten durch Behandlung mit Säuren. Das kräftigste Lösungsmittel für Quecksilber ist Salpetersäure, das billigste concentrirte Schwefelsäure. Von Salzsäure wird es nicht aufgelöst. Da das Quecksilber mit Sauerstoff ein Oxydul und ein Oxyd bildet, so liefert es zwei Reihen von Salzen: Oxydul- und Oxydsalze. Alle werden in der Hitze zersetzt oder verflüchtigt und geben beim Glühen mit Soda in einem engen Probirgläschen im oberen Theile des letzteren einen Beschlag von Metallkügelchen.

Salpetersaures Quecksilberoxydul (Hg_2O , $\text{NO}_5 + 2\text{HO}$).

464. *Versuch.* Man übergiesse in einem Porcellanschälchen 40 Grm. Quecksilber mit 5 Grm. Wasser und 20 Grm. Salpetersäure und stelle das Gefäss einige Tage bedeckt bei Seite: man wird nach dieser Zeit das Quecksilber mit farblosen Krystallen bedeckt finden; diese sind salpetersaures Quecksilber-

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

oxydul. In der Kälte und bei Ueberschuss von Metall nehmen 2 Aeq. Quecksilber nur 1 Aeq. Sauerstoff von der Salpetersäure auf. Ein Theil der Krystalle wird in wenig Wasser unter Erwärmen gelöst: man erhält eine klare Lösung. Von dieser giesse man etwas zu einer grösseren Menge Wasser: es entsteht eine milchige Trübung und mit der Zeit lagert sich ein schwefelgelbes Pulver am Boden ab, basisches oder halbsaures salpetersaures Quecksilberoxydul, während ein saures Salz gelöst bleibt. Die Zersetzung erfolgt in der Weise, welche durch die Querlinie der nachstehenden Formel angedeutet wird. Setzt man der con-

Saures Salz, löslich.	
Hg_2O	NO_5
Hg_2O	NO_5
Hg_2O	NO_5
Basisches Salz, unlöslich.	

centrirten Lösung einige Tropfen Salpetersäure zu, so behält sie bei der nachherigen Vermischung mit Wasser ihre Klarheit. Diese Lösung dient zur Bereitung von Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorür.

Quecksilberoxydul (Hg_2O).

465. *Versuch.* Zu einem Theile dieser Flüssigkeit wird Kalilösung gebracht: es entsteht lösliches salpetersaures Kali und ein schwarzer Niederschlag von unlöslichem Quecksilberoxydul. Ausgewaschen und getrocknet stellt dieses ein schweres Pulver dar, welches schon durch längeres Reiben in einem Mörser, wie durch das Tageslicht in Metall und Oxyd zerlegt wird, deshalb ist es in einem undurchsichtigen Glase aufzubewahren. Das in den Apotheken vorkommende schwarze Quecksilberoxydul ist eine Amidverbindung (470). Die Quecksilberoxydulsalze sind meist farblos und werden durch Salzsäure weiss niedergeschlagen.

Quecksilberchlorür oder Calomel (Hg_2Cl).

466. *Versuch.* Ein Theil der verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird mit Salzsäure oder Koch-

salzlösung versetzt: es bildet sich ein schwerer, weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der ganz unlöslich in Wasser ist. Gut ausgewaschen und getrocknet, bildet dieses Quecksilbersalz das unter dem Namen *Mercurius dulcis* oder Calomel (präcipitirter) bekannte, hochwichtige Arzneimittel. Befeuchtet man etwas davon mit Kali oder Kalkwasser, so wird es schwarz, weil das Quecksilberoxydul in Freiheit gesetzt wird; hieraus erklärt sich der griechische Name Calomel (*kalos* heisst schön, *melas* schwarz). Auch diese Verbindung wird langsam durchs Licht zerlegt. Auf trockenem Wege erhält man Quecksilberchlorür, wenn man Quecksilberchlorid und Quecksilber zusammenreibt und das Gemenge der Sublimation unterwirft (sublimirter Calomel). Aus HgCl und Hg entsteht dabei Hg_2Cl , eine schwere, krystallinische, weisse Masse, welche man pulverisirt und vielmal mit heissem Wasser auskocht. Das so erhaltene Pulver hat einen Stich ins Gelbliche.

Salpetersaures Quecksilberoxyd (HgO, NO_5).

467. *Versuch.* Man löse in einem Kochfläschchen etwas Quecksilber unter gelinder Erwärmung in Salpetersäure auf und lasse nach erfolgter Auflösung die Flüssigkeit einige Minuten lebhaft kochen. Beim Kochen verbindet sich das Quecksilber mit noch einmal so viel Sauerstoff als in der Kälte, und man erhält demnach salpetersaures Quecksilberoxyd, welches nur schwierig krystallisirt. Die Lösung giebt mit Kali einen gelbrothen, mit Kochsalz aber keinen Niederschlag; sie dient zur Bereitung von Quecksilberoxyd und zu folgenden Versuchen.

Verhalten gegen Kupfer. *Versuch.* Wird ein Tropfen der Quecksilberlösung auf einer Kupfermünze verrieben, so scheidet sich das Quecksilber metallisch aus und bewirkt eine falsche Versilberung des Kupfers.

Erkennung von Quecksilber. *Versuch.* Zieht man mit einem in die Quecksilberlösung getauchten Hölzchen einen Strich quer über ein Messingblech und biegt man dasselbe nachher an dieser Stelle, so bricht es ab, als ob es durchschnitten wäre, weil das reducirte Quecksilber mit grosser Schnelligkeit in das Messing eindringt und es brüchig macht. Für die Gürtler kann diese Lösung sonach die Stelle einer Scheere vertreten.

Quecksilberoxyd oder rother Präcipitat (Hg O).

468. *Versuch.* Man vermische die in voriger Nummer dargestellte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Kalilauge: es bildet sich ein röthlich gelber Niederschlag von amorphem Quecksilberoxyd. Kalkwasser bewirkt in Quecksilberoxydlösungen dieselbe Fällung. So bereitet man aus Sublimatlösung (469) und Kalkwasser das als äusserliches Mittel benutzte „*Aqua phagedaenica*“ der Apotheken. Krystallinisch und von rother Farbe erhält man das Quecksilberoxyd bei der fabrikmässigen Darstellung, indem man das trockne salpetersaure Quecksilberoxyd so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr fortgehen; die Salpetersäure entweicht, zum Theil zu salpetriger Säure zersetzt, das Quecksilberoxyd bleibt übrig. Seine rothe Farbe erscheint aber erst beim Erkalten; so lange es heiss ist, sieht es schwarz aus. Bei zu starker Hitze würde es in Sauerstoff und Quecksilbermetall zersetzt werden (57). Präparirt oder fein gerieben stellt es ein rothgelbes Pulver dar, welches unter dem Namen rother Präcipitat, insbesondere mit Fett verrieben als Augensalbe, medicinisch benutzt wird.

Quecksilberchlorid oder Aetzsublimat (Hg Cl).

469. Erwärmt man etwas Quecksilberoxyd mit Salzsäure und tröpfelt von der letzteren erforderlichen Falls so lange hinzu, bis eine vollständige Auflösung erfolgt ist, so erhält man eine Lösung von Quecksilberchlorid, welches letztere sich beim Erkalten in weissen rhombischen Säulen ausscheidet. Im Grossen gewinnt man es durch Sublimation von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz in weissen, durchscheinenden, schweren Massen, daher der bekannteste Name Quecksilber- oder Aetzsublimat (*Mercurius sublimatus corrosivus*), für dasselbe. Es ist eins der heftigsten Gifte. Wasser (18 Thle.), zumal kochendes (3 Thle.), wie auch Weingeist lösen es leicht auf. Calomel, mit Kali befeuchtet, wird schwarz (Ausscheidung von Oxydul), Aetzsublimat wird dadurch gelbroth (Ausscheidung von Oxyd). Die giftigen Substanzen haben gewöhnlich die Fähigkeit, Pflanzen- und Thierstoffe vor der Fäulniss zu schützen; in hohem

Grade besitzt auch das Quecksilberchlorid diese Kraft. So tränkt man das Holz zum Schiffsbau und zu Eisenbahnschwellen mit einer Auflösung davon in Wasser (Kyanisiren), so zieht man die Pflanzen der Herbarien durch eine Auflösung davon in Weingeist etc. Man darf dabei nur nicht vergessen, dass diese Sachen dadurch selbst zu Giften werden. Bei Vergiftungsfällen müssen schleunig grosse Quantitäten von Eiweiss genossen werden, welches mit dem Quecksilberchlorid eine unlösliche Verbindung bildet.

Quecksilbersalze und Ammoniak.

470. Ein von dem Kali sehr abweichendes Verhalten gegen die Quecksilbersalze zeigt das Ammoniak. Statt Oxydul oder Oxyd daraus niederzuschlagen, giebt es 1 Aeq. Wasserstoff an den Sauerstoff der Oxyde ab und wird zu Amid (322), welches sich mit dem Quecksilber verbindet, während das erzeugte Quecksilberamid darauf mit einem Theile des betreffenden Quecksilbersalzes in Verbindung tritt. Die folgenden zwei unlöslichen Verbindungen dieser Art werden als Arzneimittel benutzt.

Hahnemann'sches Quecksilberoxydul ($\text{Hg}_2\text{NH}_2 + \text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_5$), wird erhalten, wenn man zur Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (464) vorsichtig verdünnten Salmiakgeist setzt, so lange der Niederschlag rein schwarz erscheint; bei weiterem Zusatz nimmt er eine graue Farbe an.

Weisser Präcipitat ($\text{HgNH}_2 + \text{HgCl}$) fällt aus der Sublimatlösung als ein weisses Pulver nieder, wenn man dieselbe mit Salmiakgeist vermischt. Dieses und das vorhergehende Präparat erfahren schon durch das Licht eine Zerlegung und sind daher gegen dessen Einwirkung geschützt aufzubewahren.

Weitere Quecksilbersalze.

471. Von den weiteren Quecksilbersalzen mögen hier noch folgende kurz erwähnt werden:

Quecksilberjodür (Hg_2J), ist ein grüngelbes Pulver, welches man entweder durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod oder durch Fällung eines gelösten Quecksilberoxydulsalzes

mit Jodkalium darstellt. Wird, wie das folgende, in der Heilkunde benutzt.

Quecksilberjodid (HgJ), ein scharlachrothes Pulver, lässt sich auf gleiche Weise bereiten wie das Jodür, unter Anwendung einer grösseren Jodmenge, oder durch Fällung einer Oxyd- oder Chloridlösung mit Jodkalium. Es sublimirt beim Erhitzen in gelben, rhombischen Krystallen, die bei der Berührung mit einem festen Körper alsbald wieder roth werden und eine andere Krystallgestalt annehmen (dimorph).

Rhodanquecksilber oder Schwefelcyanquecksilber, ein weisses Pulver, glimmt beim Erhitzen langsam weiter und schwillt dabei zu wunderlichen, gewundenen Figuren auf (Pharao's Schlangen).

Knallsaures Quecksilberoxyd, krystallisirt in weissen, unlöslichen Nadeln und stellt das höchst gefährliche, durch Schlag oder Erhitzen aufs Heftigste explodirende Knallquecksilber dar, dessen man sich zur Bereitung der Zündhütchen und Zündspiegel bedient. Dabei zerfällt es in einem Momente in Stickstoff, Kohlenoxyd und Quecksilberdampf.

Quecksilber und Schwefel.

472. Schwefelquecksilber (HgS). Versuch. Schüttelt man eine Quecksilberchloridlösung mit wenig Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelwasserstoffammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag, der durch mehr Zusatz von letzterem gelbbraun und endlich schwarz wird; der schwarze Körper ist Schwefelquecksilber (Sulfuret). Man bekommt diese Verbindung auch durch Vermischen von Quecksilber mit geschmolzenem Schwefel, ja selbst durch tagelanges Reiben von Quecksilber mit Schwefelblumen (*Aethiops*). Wird dieses schwarze Schwefelquecksilber in einem Glase sublimirt, so erhält man eine schwarzrothe krystallinische Masse, deren Farbe durch Reiben in das herrlichste Scharlachroth übergeht. In diesem Zustande wird das Schwefelquecksilber Zinnober genannt. Das rothe und schwarze Schwefelquecksilber haben genau eine und dieselbe Zusammensetzung, und doch ein so himmelweit von einander verschiedenes Ansehen; sie sind eins der schönsten Beispiele von isomerischen Verbindun-

gen. Im rothen wie im schwarzen Schwefelquecksilber sind immer 1 Aeq. Schwefel mit 1 Aeq. Quecksilber oder 1 Grm. Schwefel mit $6\frac{1}{4}$ Grm. Quecksilber verbunden. In den Fabriken bereitet man den Zinnober oft auch auf nassem Wege aus Quecksilber, Schwefel und Kalilauge, die man tagelang mit einander schüttelt. Ist der Zinnober rein, so verflüchtigt er sich auf einer glühenden Kohle mit blauer Schwefelflamme vollständig; bleiben hierbei Bleikörnchen zurück, so war er mit Mennige verfälscht. Wegen seiner Unlöslichkeit ist er der Gesundheit weit weniger nachtheilig, als die übrigen Quecksilberverbindungen.

Der Zinnober findet sich auch fertig gebildet in der Natur, und wir haben in ihm das wichtigste, am reichlichsten in Spanien vorkommende Erz, aus dem wir das Quecksilber im Grossen gewinnen. Ausserdem finden sich auch in manchen porösen Steinen kleine Kügelchen von gediegenem Quecksilber.

Dem Oxydul entspricht das schwarze Subsulfuret = Hg_2S .

Darstellung des Quecksilbers.

473. *Versuch.* Man menge eine Messerspitze Zinnober mit einer halben Messerspitze Eisenpulver und erhitze das Gemenge in einem trocknen Probirgläschen: es werden sich bald an dem oberen, kälteren Theile des Gläschens Kügelchen von Quecksilber ansetzen, während der Schwefel mit dem Eisen verbunden zurückbleibt. Auf ähnliche Weise gewinnt man das Quecksilber aus dem natürlichen Zinnober durch Destillation desselben mit Eisen (oder Kalk) aus grossen eisernen Retorten; die fremdartigen erdigen Beimengungen bleiben in den letzteren zurück. Zur Versendung dieser schweren Flüssigkeit wendet man entweder Lederbeutel, eiserne Flaschen oder ausgehöhltes Bambusrohr an.

Nasse Reductionsprobe.

474. Durch Kupfer, Eisen und Zink wird das Quecksilber aus den Lösungen seiner Salze regulinisch abgeschieden. Gleiches geschieht auch durch Zinnchlorür in Folge der grossen Neigung dieses Salzes, noch mehr Chlor (oder Sauerstoff) aufzunehmen.

Versuch. Zu einer verdünnten Lösung von Aetzsublimat bringe man etwas Zinnchlorür (Zinnsalz) und erwärme die Mi-

schung: es entsteht ein weisser Niederschlag, der nach und nach eine graue Farbe annimmt; das Zinnsalz reducirt das Quecksilberchlorid erst zu Chlorür oder Calomel, schliesslich zu Metall. Das graue Pulver ist höchst fein zertheiltes Quecksilber. Kocht man dasselbe, nachdem das Flüssige abgegossen ist, mit Salzsäure, so geht das Pulver endlich zu Kügelchen zusammen. Dieses Verfahren wird in der Analyse als ein Erkennungsmittel der Quecksilbersalze benutzt.

Quecksilberlegirungen oder Amalgame.

475. *Versuch.* Auf eine Quecksilberkugel lege man in einem Porcellanschälchen ein Stückchen Blei und lasse es damit einige Zeit in Berührung: beide Metalle werden sich vollständig mit einander vereinigen; bei wenig Quecksilber erhält man eine bröckliche Masse, bei mehr einen Brei, bei noch mehr eine flüssige Auflösung. Das Quecksilber kann sich auf ähnliche Weise mit den meisten Metallen verbinden: solche Legirungen haben den Namen Amalgame erhalten. Besonders wichtig ist das Zinnamalgam, weil wir es anwenden, um damit Glasscheiben undurchsichtig zu machen, so dass die auf dieselben fallenden Lichtstrahlen von dem glänzenden Amalgamüberzuge wieder zurückgeworfen werden. Wir nennen solche Gläser dann Spiegel. Eisen amalgamirt sich auf directem Wege nicht mit Quecksilber. Natriumamalgam wird in der analytischen Chemie als ein höchst kräftiges Reductionsmittel benutzt.

Silber, *Argentum* (Ag).

(Aeq.-Gew. = 108. — Specif. Gew. = 10,5.)

— Seit den ältesten Zeiten bekannt. —

476. Am Silber kann man recht deutlich sehen, was man unter einem edlen Metalle versteht. Wir können einen Thaler von reinem Silber an der Luft liegen lassen, in das Wasser werfen oder in die Erde vergraben: er rostet nicht; wir können ihn in die grösste Hitze bringen: er ändert wohl seine Form und schmilzt (bei ungefähr 1000° C.), aber er oxydirt sich nicht,

er verflüchtigt sich nicht. Silbertiegel dienen bei chemischen Arbeiten zum Schmelzen von Aetzkali, Aetznatron und Salpeter, da sie von diesen selbst in der Rothglühhitze nicht angegriffen werden. Kieselhaltige Substanzen dürfen aber nicht darin geschmolzen werden.

Nächst dieser Unveränderlichkeit hat das Silber auch einen höheren Werth als die meisten anderen Metalle, weil seine Erze nicht sehr häufig in der Erde vorkommen und deren Gewinnung kostspieliger ist als die der anderen Erze. Ein Pfund Silber hat ungefähr einen Werth von 25 Thalern. Diese zwei Umstände sind es vorzugsweise, weshalb man das Silber, und in noch höherem Maasse das Gold, als allgemeine Tausch- und Ausgleichungsmittel bei Kauf und Verkauf, weshalb man beide als Geld benutzt. Der herrliche Glanz des Silbers und seine ausserordentliche Dehnbarkeit haben es ausserdem ebenso beliebt als geeignet gemacht, um Luxusgegenstände aller Art daraus darzustellen und andere Metalle damit zu überkleiden. Der alte Name für Silber ist Luna (☾). Mit Sauerstoff giebt das Silber ein schwarzes Oxydul (Ag_2O), ein braunschwarzes Oxyd (AgO) und ein schwarzes Superoxyd (AgO_2).

Salpetersaures Silberoxyd (AgO, NO_5).

477. Um das Silber zu oxydiren, muss man es mit starken Säuren behandeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von schwefliger Säure beim Erhitzen auf. Das weisse, krystallinische schwefelsaure Silberoxyd ist schwer löslich. Salpetersäure löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur auf und giebt ein leicht lösliches Oxydsalz. Bei den nachfolgenden Versuchen hat man sich zu hüten, Silberlösung an die Finger zu bringen, da die Haut durch sie schwarz gebeizt wird. Lösliche Silbersalze schmecken metallisch und sind giftig.

Bereitung. *Versuch a.* Man übergiesse eine Silbermünze in einem Becherglase mit Salpetersäure und stelle das Glas an einen warmen Ort; ist nach einem Tage nicht alles gelöst, so setzt man noch etwas Salpetersäure hinzu und wartet, bis die Lösung, während deren sich Stickstoffoxyd entbindet, erfolgt ist. Die blaue Lösung enthält Silberoxyd und Kupferoxyd, beide mit Salpetersäure verbunden. Um diese beiden Metalle von einander

zu trennen, wirft man einige blankgescheuerte Kupfermünzen in die Flüssigkeit und lässt die letztere einige Tage an einem warmen Orte stehen, indem man sie dann und wann einmal umschwenkt. Die ausgeschiedenen Blättchen sind reines Silber, welches man so lange mit Salmiakgeist digerirt, bis dieser nicht mehr blau gefärbt wird. Das ausgewaschene und getrocknete Silber löst man nun zum zweiten Male in Salpetersäure, und hebt die Flüssigkeit, mit etwas Wasser verdünnt, als Silberlösung auf.

Höllenstein. Beim Abdampfen derselben erhält man das salpetersaure Silberoxyd in weissen Tafeln krystallisirt. Schmilzt man diese und giesst sie dann in Messingformen zu Stängelchen aus, so wird daraus der als Beizmittel gegen wildes Fleisch und Warzen bekannte Höllenstein (geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd). Wie dieser die Haut angreift und schwarz färbt, so geschieht dies auch mit anderen organischen Stoffen; man benutzt deswegen den Höllenstein nicht selten zum Schwarzfärben von Haaren, Knochen und Elfenbein, z. B. bei Schachfiguren u. s. w. Durch zu langes Schmelzen oder durch Lichtwirkung wird derselbe grau und endlich schwarz, indem sich Silberoxyd ausscheidet. Auch zum Zeichnen der Wäsche lässt sich salpetersaures Silberoxyd sehr gut benutzen; seine Hauptverwendung findet es jetzt in der Photographie.

Reduction. *Versuch b.* Man lege ein linsengrosses Stück Höllenstein auf Kohle und erhitze es vor dem Löthrohre: es entsteht eine Verpuffung und mattes, metallisches Silber bleibt zurück, das bei stärkerer Erhitzung leicht zu einer glänzenden Kugel zusammenschmilzt.

Silberoxyd. *Versuch c.* Zu einer Auflösung von Höllenstein tröpfe man Kalilauge: der braunschwarze Niederschlag ist Silberoxyd (AgO). Mit Ammoniak verwandelt dasselbe sich in Stickstoffsilber oder Knallsilber, einem durch Stoss oder Reibung aufs Heftigste explodirenden Körper. Eine zweite, nicht minder gefährliche Art von Knallsilber bildet das Silberoxyd, wenn es sich mit der Knallsäure verbindet (229).

Silber + Chlor, Jod, Brom.

478. Chlorsilber (AgCl). *Versuch.* Zu einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tröpfe man Salzsäure oder

eine Auflösung von Kochsalz: man erhält einen weissen, der geronnenen Milch ähnlichen Niederschlag von Chlorsilber, auch Hornsilber genannt, weil es beim Schmelzen ein hornartiges Ansehen bekommt. Dieser Niederschlag ist so unlöslich im Wasser, dass er sich in einer millionenfach verdünnten Silberlösung noch durch eine Trübung ankündigt (Reagens auf Silbersalze 245); auch in Säuren ist er nicht oder doch kaum löslich, dagegen wird er von Ammoniak und einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron leicht, in geringer Menge auch von starker Kochsalz- und Salmiaklösung aufgelöst. Das Verhalten des aufgelösten Silbers gegen verdünnte Kochsalzlösungen wird als nasse Silberprobe (481), wie zur Abscheidung des Silbers aus den photographischen Waschwässern u. a. m. benutzt.

Zersetzung durch Licht. *Versuch.* Man verreise das erhaltene Chlorsilber, nachdem man die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen hat, mit einem Korke auf einem Blatte Papier und lasse dieses an einem dunklen Orte, z. B. in einer Schublade, trocken werden: es bleibt weiss. Legt man das Blatt nun zur Hälfte in ein Buch und mit diesem an das Tageslicht, so färbt sich der beleuchtete Theil desselben bald violett und endlich schwarz, während der gegen das Licht geschützte Theil seine weisse Farbe behält. Das Licht allein ist im Stande, die Verwandtschaftsbande zwischen Silber und Chlor zu lösen; das Chlor entweicht, das Silber aber bleibt, und zwar in dieser feinen Zertheilung schwarz von Farbe, zurück.

Jod- und Bromsilber (AgJ , AgBr) erhält man als gelbliche, dem Chlorsilber sehr ähnliche Niederschläge, wenn man zu einer Lösung von Höllenstein eine Lösung von Jodkalium oder Bromkalium tröpfelt. Sie sind noch lichtempfindlicher als das Chlorsilber und stellen, namentlich das Jodsilber, die Verbindungen dar, mittelst deren man die photographischen Bilder hervorbringt. Daguerre, der Erfinder dieser Kunst, erzeugte das Jodsilber, indem er eine versilberte Kupferplatte Joddämpfen aussetzte; in Papier vertheilt erhält man es, wenn man dieses nach einander durch eine Lösung von Höllenstein (Silberbad), dann durch eine von Jodkalium (Jodbad) zieht. Das Hervortreten des Bildes wird durch Quecksilberdämpfe bewirkt, welche sich mit dem an den hellen Stellen reducirten Silber verbinden; zum Fixiren des Bildes aber dient eine Lösung von unter-

schwefligsaurem Natron (302), welche das an den dunklen Stellen unzersetzt gebliebene Jodsilber auflöst und entfernt.

Silber und Schwefel.

479. Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Höllenstein Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber (Ag_2S). Das Braun- oder Schwarzwerden blanker silberner Geräthschaften durch schwefelhaltige Ausdünstungen, z. B. bei der Kloakenräumung, oder bei längerer Berührung mit schwefelhaltigen Speisen, z. B. Eiern, ist ebenfalls der Bildung einer oberflächlichen Schicht von Schwefelsilber zuzuschreiben.

Silbererze. Das Silber kommt zwar gediegen (gewachsenes Silber) in der Natur vor, am häufigsten jedoch als Schwefelsilber, theils für sich allein, bleigrau, als Silberglanz oder Glaserz, theils mit anderen Schwefelmetallen verbunden. So ist das lichte Rothgültigerz eine chemische Verbindung von 3 Aeq. Schwefelsilber und 1 Aeq. Schwefelarsen, und das dunkle eine Verbindung von 3 Aeq. Schwefelsilber mit 1 Aeq. Schwefelantimon. In wechselnden, sehr kleinen Mengen wird das Schwefelsilber auch in Blei- und Kupfererzen, namentlich im Bleiglanz, Kupferglanz, Fahlerz und anderen gefunden.

Darstellung von Silber.

480. Zur Darstellung des Silbers im Grossen befolgt man verschiedene Methoden, je nach der Art der anderen Erze, mit denen die Silbererze gewöhnlich gemengt sind. Am bekanntesten sind die folgenden:

a. Bleiarbeit. Silberhaltiger Bleiglanz und andere Bleierze werden erst durch Rösten und Ausschmelzen mit Kohle zu metallischem Blei reducirt, in welches auch das Silber mit übergeht. Ist das Blei zu silberarm, so concentrirt man es vorher in der Weise, dass man es schmilzt und die beim langsamen Erkalten zuerst sich ausscheidenden Bleikrystalle ausschöpft, das Silber bleibt dann in dem Theile des Bleies zurück, welcher zuletzt erstarrt. Nun bringt man das silberhaltige Blei in eine Art von Flammenofen,

der Treibherd heisst und kesselartig vertieft ist, und schmilzt es darin tagelang, während ununterbrochen Luft darauf geblasen wird, bis endlich alles Blei sich in Oxyd verwandelt hat. Das Bleioxyd schmilzt in der Hitze und fliesst theils als Glätte durch eine Rinne ab, theils zieht es sich in den mit poröser Thon- und Kalkmasse ausgestampften Heerd hinein; das Silber dagegen, welches sich nicht oxydirt, bleibt metallisch zurück (Silberblick). Noch reiner wird es durch abermaliges Schmelzen in porösen Thonschüsseln oder Capellen, welche den letzten Rest von Bleiglätte einsaugen (Capellen- oder Feinsilber).

Cupellation oder trockne Silberprobe. Die zuletzt angegebene Methode benutzt man auch im Kleinen, um den Silbergehalt von silberhaltigen Erzen und Legirungen zu bestimmen. Ueberschüssiges Blei löst nicht nur Silber, sondern auch Kupfer und andere Metalle auf. Treibt man dieses nachher in kleinen, aus gebrannten Knochen angefertigten Näpfchen (Capellen) in einem Muffelofen ab, so zieht sich das gebildete Bleioxyd nebst dem Kupferoxyd vollständig in die Capelle ein und das Silberkorn bleibt zurück und wird gewogen. Selbst mittelst des Löthrohres lassen sich solche Prüfungen ausführen.

b. Saigerprocess. Silberhaltiges Kupfer wird zuweilen auf folgende Weise verarbeitet. Man schmilzt dasselbe mit einer grossen Quantität Blei zusammen, formt aus der Legirung grosse Metallkuchen, und stellt diese, mit Kohlen geschichtet, auf einem geneigten Herde auf. Werden die Kohlen dann angebrannt, so reicht die Hitze wohl hin, um das Blei, nicht aber, um das Kupfer zu schmelzen; das Blei fliesst also ab und mit ihm zugleich das Silber, während das Kupfer zurückbleibt. Das so erhaltene silberhaltige Blei wird dem Treibherde übergeben.

c. Amalgamationsprocess. Aus den Erzen, welche gediegenes Silber oder Schwefelsilber, aber kein Blei enthalten, zieht man das Silber oft durch Quecksilber aus. In diesem Falle muss aber aus dem Schwefelsilber zuvor metallisches Silber dargestellt werden. Dies geschieht in zwei Acten. Im ersten röstet man die gepochten Erze mit Kochsalz: dabei entsteht Chlorsilber und schwefelsaures Natron; im zweiten bewegt man das geröstete Erz mit Wasser, Eisen und Quecksilber längere Zeit in verschlossenen Fässern: dabei entsteht Chloreisen und metallisches Silber, welches letztere sich in dem Quecksilber auflöst.

Aus dem abgelassenen Quecksilber erhält man durch Auspressen ein festes Silberamalgam, von dem man das Quecksilber vollends durch Destillation entfernt. In Freiberg hat man das Amalgamirverfahren aufgegeben und dafür das Affinirverfahren eingeführt (486).

d. Extractionsprocess (Augustin'sches Verfahren). Nach diesem zieht man die erst für sich, dann mit Kochsalz gerösteten Silbererze etc. mit heisser Kochsalzlösung aus, welche das Chlorsilber aufzulösen vermag. Oder man röstet silberhaltige kiesige Erze, namentlich Kupferstein, für sich und zieht das gebildete schwefelsaure Silberoxyd durch heisse Lauge aus (Ziervogel'sches Verfahren). Aus der einen wie der anderen Lösung lässt sich dann das Silber durch metallisches Kupfer ausfällen.

Nasse oder volumetrische Silberprobe.

481. Maassanalyse oder Titrimethode. Zur Ausführung

Fig. 156.



nasser Proben oder Maassanalysen, die ihrer Einfachheit und Kürze wegen grosse Vorzüge vor den aufhältlichen Gewichtsanalysen darbieten, werden am zweckmässigsten Messcylinder oder Buretten von beistehender Form angewendet, die in Cubikcentimeter und Zehntelcubikcentimeter eingetheilt sind, und aus denen man die Probeflüssigkeit noch bequemer und genauer als bei dem Alkalimeter (272) ausgiessen und auströpfeln kann. Die Probeflüssigkeit oder Reagenslösung muss immer eine bestimmte, genau bekannte Stärke (Titre) haben, da man aus der verbrauchten Menge der-

selben auf die vorhandene Menge des Körpers, den man quantitativ bestimmen will, schliesst.

Bei der nassen Silberprobe schlägt man das in Salpetersäure gelöste Silber mit titrirter Kochsalzlösung als Chlorsilber nieder. Die Stärke der Kochsalzlösung ist so eingerichtet, dass 100 Cubikcentimeter davon genau 1 Grm. reines Silber niederschlagen. Man braucht nun bei einer Analyse nur die Cubik-

centimeter Kochsalzlösung, welche man zur Niederschlagung gebraucht, von der Burette abzulesen, um gleichzeitig das diesen entsprechende Gewicht an Silber in Centigrammen zu erfahren. Statt der Ausfällung, wie hier, benutzt man bei anderen nasen oder volumetrischen Proben charakteristische Farbenänderungen, um den Zeitpunkt zu ermitteln, wo die beabsichtigte chemische Einwirkung erreicht ist (S. Eisenprobe 417).

Silberlegirungen.

482. Kupfer und Silber. Das reine Silber ist ziemlich weich und nutzt sich beim Gebrauche leicht ab, man versetzt es deshalb bei seiner Verarbeitung zu Münzen und Geräthschaften allgemein mit Kupfer, wodurch es härter wird, ohne seine Dehnbarkeit zu verlieren. Beträgt der Kupfergehalt nicht mehr als $\frac{1}{4}$, so bleibt die Farbe des Silbers schön weiss, durch mehr Kupfer aber geht sie in Gelb und endlich in Roth über. Nach den bis vor Kurzem geltenden Bestimmungen bildet die Mark, d. h. ein Gewicht von 16 Loth, die Münznorm; 16 Loth reines Silber nennt man eine feine Mark. Bei dem mit Kupfer versetzten Silber hat man nun zu fragen: wie viel sind in 16 Loth der Legirung reines Silber? Sind 15 Loth darin, so heisst das Silber 15löthig, bei 12 oder 8 oder 4 Loth Silbergehalt, 12-, 8- oder 4löthig u. s. w. In dem 12löthigen Silber sind sonach $\frac{3}{4}$ Silber und $\frac{1}{4}$ Kupfer enthalten; aus diesem macht man meistens die silbernen Geräthe und die grösseren Münzen, z. B. die (alten) Thaler. In dem 4löthigen dagegen ist $\frac{1}{4}$ Silber mit $\frac{3}{4}$ Kupfer verschmolzen, eine solche Legirung haben wir in manchen kleinen Scheidemünzen. Frisch geprägt sehen diese Münzen gelb aus; sie werden aber oberflächlich weiss, wenn man sie mit Weinstein und Wasser kocht (Weissieden), weil dadurch etwas Kupfer aufgelöst und somit eine dünne Haut von reinem Silber erzeugt wird. Unter Schrot versteht man das Gewicht einer Münze, unter Korn die Güte (Löthigkeit) des dazu verwendeten Silbers. Nach den neueren Münzbestimmungen bezieht man den Silbergehalt auf 1000 Theile und benutzt zu den deutschen Markstücken etc., wie schon vorher zu den Vereins-Thalern und Gulden dieselbe, reichere Legirung — $\frac{900}{1000}$ oder 14,4löthig —, aus welcher in Frankreich, Italien und der Schweiz alle Silbermünzen

geprägt werden. Zu den Fünfgroschenstücken diene eine $\frac{520}{1000}$ oder 8,3löthige, zu den Groschenstücken eine $\frac{220}{1000}$ oder 3,5löthige Legirung.

Versilberung und Silberspiegel s. bei Vergoldung (488).

Rückblick auf die Metalle der Silbergruppe.

(Blei Kupfer, Quecksilber, Silber.)

1. Die Metalle dieser Gruppe zersetzen das Wasser nicht; um sie aufzulösen, hat man concentrirte Säuren anzuwenden.

2. Mit 1 Aeq. Sauerstoff bilden sie Oxyde (RO), welche immer Basen sind; ferner niedrigere, nach der Formel R_2O zusammengesetzte Oxyde, welche meistens Basen sind. Ebenso verhalten sich diese Metalle gegen Schwefel, Chlor, Jod etc.

3. Blei und Silber gehen auch noch mit 2 Aeq. Sauerstoff Verbindungen ein (RO_2), welche den Charakter von Ueberoxyden tragen.

4. In der Natur kommen diese Metalle am häufigsten mit Schwefel verbunden vor, Silber und Quecksilber auch gediegen.

5. Durch Schwefelwasserstoff werden sie aus ihren sauren Lösungen als schwarze Schwefelmetalle niedergeschlagen, die in Schwefelammonium nicht löslich sind.

6. Silber und Quecksilber rechnet man zu den edlen, mit geringer Affinität zum Sauerstoff begabten Metallen; sie bilden den Uebergang zu der folgenden Gruppe.

III Platingruppe.

Gold, *Aurum* (Au).

(Aeq. Gew. = 197. — Specif. Gew. = 19,5.)

— Seit den ältesten Zeiten bekannt. —

483. Wenn sich das Gold auch in fast allen Ländern findet, so ist es doch immer so dünn gesäet und erfordert so viel Arbeit, um aus den Gesteinen oder dem Flusssande, worin es spurenweise vorkommt, ausgeschieden zu werden, dass es dadurch zu dem

theuersten unserer Metalle wird, obwohl es in neuester Zeit durch die reicheren Goldsandlager in Californien und Australien im Werthe ein wenig gesunken ist. Bisher stand es ungefähr 15mal höher im Preise als das Silber, und ein Pfund davon konnte ungefähr auf 430 Thaler geschätzt werden. Seine Unveränderlichkeit, seine schöne Farbe, sein herrlicher Glanz und seine grosse Schwere haben es zum edelsten Metalle, zum König der Metalle, gestempelt. Sonst betrachtete man es als das Symbol für den König der Gestirne und nannte es *Sol* oder Sonne (☉). An Dehnbarkeit übertrifft es noch das Silber und man ist im Stande, es in die dünnsten Blättchen (Goldschaum oder ächtes Blattgold) auszuschlagen und aus einem Milligramm Gold einen Draht von 8 Fuss Länge zu ziehen.

Oxyde. Das Gold schmilzt etwa bei 1000°C. , ohne sich dabei zu oxydiren; es hat überhaupt unter allen Metallen die geringste Verwandtschaft zum Sauerstoff und lässt sich nur auf Umwegen mit diesem vereinigen. Man kennt bis jetzt Goldoxydul (AuO), ein dunkelviolettes Pulver, und Goldoxyd (AuO_3), ein braunes Pulver, welches richtiger als Goldsäure bezeichnet werden könnte, da es nicht mit Sauerstoffsäuren, sondern mit Basen Salze bildet. Die Verbindung von Gold und Sauerstoff wird schon durch schwache Erhitzung wieder aufgehoben.

Goldchlorid (AuCl_3).

484. Keine der gewöhnlichen Säuren allein vermag das Gold aufzulösen, da dieses Metall, wie schon erwähnt, in hohem Grade gleichgültig gegen Sauerstoff und Säuren ist. In dem Chlor nur haben wir ein Mittel, dasselbe löslich zu machen; in Nr. 174 wurde schon gezeigt, dass Chlorwasser Blattgold aufzulösen im Stande ist. Gewöhnlich erzeugt man sich das Chlor hierzu durch Vermischen von Salzsäure mit Salpetersäure; in diesem Gemisch, dem bekannten Königswasser (247), löst sich das Gold vollständig zu einer braungelben Flüssigkeit auf, wenn man es längere Zeit damit erwärmt (Goldlösung). Dampft man diese Auflösung bis zur Trockne ab, so erhält man festes Chlorgold, oder genauer: Goldchlorid, als eine braunrothe, zerfliessliche Salzmasse. An dem Lichte scheidet sich daraus metallisches

Gold aus, ebenso durch Einlegen von Phosphor, Eisen, Zink und anderen Metallen in die Goldlösung. Kommt Goldlösung auf die Haut oder andere organische Gewebe, so giebt sie beim Trocknen dunkel purpurfarbene, fest anhaftende Flecken.

Zerlegung durch Erhitzen. *Versuch a.* Man tauche ein trocknes Probirgläschen in verdünnte Goldlösung, so dass es unten an dem Boden davon benetzt wird, und erhitze es nun über einer Weingeistflamme: es wird vergoldet erscheinen, ein Beweis, dass das Gold auch zum Chlor nur eine äusserst schwache Affinität hat, da es dasselbe beim blossen gelinden Erhitzen loslässt.

Versuch b. Man bringe einige Tropfen Goldlösung auf Fliesspapier, lasse das Papier trocknen und halte es dann mittelst eines Drahtes über eine Weingeistflamme: man erhält feinertheiltes Gold, gemengt mit der Papierasche, als eine zusammenhängende, lockere Masse.

Zerlegung durch Eisenvitriol. *Versuch.* Zu einer dünnen Lösung von Eisenvitriol tröpfe man zuerst einige Tropfen Salzsäure und dann einige Tropfen Goldlösung: die Flüssigkeit wird sogleich dunkel und bräunlich schillernd; sie erscheint aber blau, wenn man durch sie hindurchsieht. Bei längerem Stehen setzt sich ein brauner Schlamm daraus ab; dieser ist Gold in grösster Zertheilung, Goldpulver. Aus dem Eisenvitriol wird dabei schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid, letzteres durch das Chlor der Goldlösung. Auf dieselbe Weise schlagen sich die Goldarbeiter aus goldhaltenden Flüssigkeiten das Gold nieder. Mit Spieköl verrieben erhält man aus dem zarten Goldpulver die Farbe, deren sich die Maler zum Vergolden des Porcellans und Glases bedienen.

Weitere Goldverbindungen.

485. Von diesen mögen hier folgende erwähnt werden:

Cyangudd giebt mit Cyankalium Doppelsalze, deren Lösungen bei der galvanischen Vergoldung benutzt werden. — Goldsaure Alkalien dienen zu gleichem Zwecke bei der nassen Vergoldung.

Knallgold, eine gefährliche, leicht explodirbare, stickstoffhaltige Goldverbindung, erzeugt sich bei der Zersetzung einer Goldchloridlösung durch Salmiakgeist.

Goldpurpur. Versuch. Zu einer sehr verdünnten Goldchloridlösung bringe man einige Tropfen einer Lösung von Zinnchlorürchlorid: es entsteht ein dunkelpurpurner Niederschlag, den man als zinnsaures Zinn- und Goldoxydul ansieht und unter dem Namen Goldpurpur als die schönste rothe Emailfarbe benutzt (Rubinglas etc. Erkennung von Gold in seinen Lösungen). Auch Goldchlorid färbt Glas bei längerem Erhitzen purpurroth, indem es sich in kieselsaures Goldoxydul umwandelt.

Schwefelgold. Versuch. Wird zu einer sehr verdünnten Goldchloridlösung Schwefelwasserstoffwasser gebracht, so fällt schwarzes Schwefelgold (AuS_3) nieder; gelbes Schwefelammonium löst den Niederschlag wieder auf; durch Erhitzen wird das trockne Schwefelgold leicht wieder zu Gold reducirt. Diese schwache Affinität des Goldes zum Schwefel giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass beide sich direct nicht mit einander verbinden lassen und reines Gold in schwefelhaltiger Luft nicht anläuft.

Darstellung und Scheidung von Gold.

486. Auf trockenem Wege. Zur Gewinnung des Goldes aus dem abgeschlammten Goldsande braucht man diesen nur entweder für sich, oder unter Zusatz von Borax, in Tiegeln zu schmelzen. An manchen Orten zieht man auch das Gold mit Quecksilber daraus aus, ähnlich wie bei dem Amalgamirverfahren der Silbererze (480); beim Erhitzen des Goldamalgams bleibt dann das Gold metallisch zurück.

Auf nassem Wege. Seitdem die englische Schwefelsäure so billig geworden, kann man auch die kleinen Goldmengen gewinnen, welche in den Silbererzen und dem daraus gewonnenen Silber enthalten sind. Man kocht dieselben mit concentrirter Schwefelsäure, was in eisernen Kesseln vorgenommen werden kann, da die starke Schwefelsäure das Eisen nicht auflöst. Silber und Kupfer lösen sich unter Bildung von schwefliger Säure auf, während das Gold als ein braunes Pulver ungelöst zurückbleibt. Aus der Silber-Kupferlösung schlägt man das Silber durch Kupfer nieder und gewinnt als Nebenproduct Kupfervitriol. Man nennt diese Operation Affiniren und benutzt diese Scheidungsmethode auch, um aus mit Silber und Kupfer versetzten Goldsachen wieder Feingold darzustellen.

Quartscheidung. Sonst löste man in derselben Absicht das goldhaltige Silber in Salpetersäure auf, welche ebenfalls das Gold nicht aufzulösen vermag, wohl aber das Silber. Hierbei bemerkte man die merkwürdige Erscheinung, dass das Silber nur dann vollständig aufgelöst wird, wenn auf $\frac{1}{4}$ Gold mindestens $\frac{3}{4}$ Silber zugegen sind ($\frac{2}{3}$ Silber reichen jedoch auch schon hin); daher der Name Quartscheidung. Ist in der Legirung mehr als $\frac{1}{3}$ Gold enthalten, so übt das Gold einen schützenden Einfluss auf das Silber aus, demzufolge das letztere durch die Salpetersäure nicht mehr angegriffen und aufgelöst wird.

Die einfachste Methode, Gold zu probiren, besteht darin, dass man etwas davon auf einem schwarzen Kieselsteine (Probirstein) abreibt und mit einem Tropfen Scheidewasser betröpfelt. Ist das Gold rein, so verschwindet gar nichts von dem gelben Striche; ist es versetzt, so verschwindet etwas; ist es nur nachgemachtes Gold, z. B. Tombak, so löst sich Alles auf.

Goldlegirungen.

487. Gold, Kupfer und Silber. Reines Gold ist, wie reines Silber, ziemlich weich und der Abnutzung sehr unterworfen, man versetzt es daher bei seiner Verarbeitung zu Münzen oder Luxusgegenständen mit Metallen, die es härter machen, gewöhnlich mit Kupfer oder mit Kupfer und Silber. Hierbei drückt man den Goldgehalt durch das Wort karätig aus, bezieht aber die dabei stehende Zahl nicht wie beim Silber auf 16, sondern auf 24. Beim Gold theilt man nämlich die Mark (16 Loth) in 24 Theile oder Karate. 18karätiges Gold bedeutet demnach eine Mischung aus $\frac{3}{4}$ (18) Gold und $\frac{1}{4}$ (6) Zusatz; 6karätiges eine Mischung aus $\frac{1}{4}$ (6) Gold und $\frac{3}{4}$ (18) Zusatz u. s. w. Neuerdings drückt man den Feingehalt, wie bei dem Silber, in Tausendtheilen aus. So haben die Goldmünzen des deutschen Reichs, wie die von Frankreich, Italien und der Schweiz, einen Gehalt von $\frac{900}{1000}$ Gold (21,6karätig), die österreichischen Ducaten von $\frac{974}{1000}$ (23,38karätig) u. a. m.

Vergoldung und Versilberung.

488. Kalte Vergoldung. Reibt man feinzertheiltes Gold mit einem weichen Korke, den man in Salzwasser getaucht hat

einige Zeit auf einem blanken silbernen Löffel hin und her, so wird das Silber vergoldet. In gleicher Weise lässt sich Messing kalt versilbern, wenn man zur Verreibung eine genaue Mischung von Chlorsilber, Kochsalz, Pottasche und Kreide anwendet.

Feuer-Vergoldung. Diese ist dauerhafter und wird mit weichem Goldamalgam ausgeführt, welches man auf die blankgebeizte Oberfläche kupferner oder tombakener Gegenstände aufstreicht; bei nachherigem Erhitzen der letzteren verdampft das Quecksilber und ein matter Goldüberzug bleibt zurück, dem man durch Reiben mit dem Polirstahl Glanz ertheilt. Zur Feuer-Versilberung wird weiches Silberamalgam angewendet.

Galvanische Vergoldung. Mittelst dieser jetzt allgemein beliebten Methode ist man im Stande, Kupfer, Messing, Eisen und andere Metalle mit zusammenhängenden Ueberzügen von Gold, Silber, Platin und anderen Metallen in ganz beliebiger Stärke zu überkleiden, je nachdem man sie, blank gebeizt, kürzere oder längere Zeit in der betreffenden Metalllösung, welche durch einen schwachen galvanischen Strom zerlegt wird, verweilen lässt. Als allgemeines Lösungsmittel dient Cyankalium, welches mit Cyangold, Cyansilber, Cyanplatin etc. lösliche und leicht zerlegbare Doppelverbindungen darstellt.

Nasse Vergoldung. Aus einer verdünnten Lösung von goldsaurem Kali schlägt sich das Gold schon durch blosse Kochhitze auf eingetauchten kupfernen und messingenen Gegenständen nieder. Unächten Schmucksachen ertheilt man häufig auf diese Weise einen schwachen Goldüberzug, indem man sie kurze Zeit in eine siedende, mit Chlorgold und doppelt kohlensaurem Kali versetzte Flüssigkeit legt.

Silberspiegel. Versetzt man eine verdünnte Lösung von Höllenstein mit überschüssigem Aetzammoniak und Aetznatron, so erhält man eine alkalische Silberoxydlösung, aus welcher reducirende Körper, als z. B. Milchzucker, Traubenzucker, Weinsäure und andere, langsam metallisches Silber abscheiden. Nach diesem Verfahren stellt man jetzt versilberte Glastafeln dar, welche schönere und unschädlichere Spiegel liefern, als die mit Zinnamalgam dargestellten.

Platin (Pt).

(Aeq.-Gew. = 99. — Specif. Gew. = 21,5.)

— 1741 zuerst nach Europa gebracht. —

489. Das Platin, ein Metall von noch grösserer Dichtigkeit als das Gold, wurde erst im vorigen Jahrhundert aus Amerika zu uns herübergebracht, wo man es in Gestalt kleiner, platter Körnchen unter dem Sande fand, aus dem man Gold abschlämmt. Es erhielt den Namen Platina, weil es an Farbe und Dehnbarkeit dem Silber, welches im Spanischen *plata* heisst, ähnelte. Späterhin fand man es auch in dem Sande des Uralgebirges in compacten, linsen- bis faustgrossen Klumpen. Das Platin ist edel wie Gold, zähe, dehnbar und schweisbar wie Eisen und ausserdem unschmelzbar in jedem Ofenfeuer. Diese Eigenschaften sind es, die das Platin zu einem unschätzbaren Metalle für den Chemiker gemacht haben. In Platinblasen kann man Schwefelsäure und Flusssäure destilliren, in Platinschalen Scheidewasser kochen, in Platintiegeln oder auf Platinblech und Platindraht Körper bis zur höchsten Weissgluth erhitzen, ohne dass diese Geräthschaften angegriffen oder geschmolzen werden. Davor nur hat man sich zu hüten, dass keine Metalle in der Hitze mit dem Platin zusammenkommen; denn in diesem Falle können sich leichtflüssige Legirungen bilden und Platinapparate schon bei geringer Erhitzung durchschmelzen oder brüchig werden. Der Preis des Platins steht in der Mitte zwischen dem des Goldes und Silbers, man hat daher in Russland vorübergehend auch Geld daraus geschlagen. Zu Gegenständen des Luxus eignet es sich weniger, als jene Metalle, da seine Farbe nicht rein weiss, sondern grauweiss ist, auch sein Glanz dem des Silbers bedeutend nachsteht. Durch das Knallgasgebläse und galvanische Batterien kann es zum Schmelzen gebracht werden.

Oxyde. Das Platin lässt sich auf Umwegen in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden, zu Platinoxydul (PtO) und Platinoxid (PtO_2). Beide sind schwarz, als Hydrate braun, und nur sehr schwache Basen.

Platinverbindungen.

490. Platinchlorid (PtCl_2). Das Platin wird, wie das Gold, von den gewöhnlichen Säuren nicht angegriffen; um es aufzulösen, muss man es mit Chlor verbinden, was am einfachsten durch Erhitzen mit Königswasser geschieht. Man erhält eine dunkelbraune Auflösung von Platinchlorid (Platinlösung). Aus einem oder einigen Platinschwämmen, wie sie zu den Döbereiner'schen Feuerzeugen in Anwendung kommen, lässt sich leicht eine kleine Quantität dieser Lösung bereiten und zu folgenden Versuchen benutzen.

Zerlegung durch Erhitzen. *Versuch a.* Man tauche ein trocknes Probirgläschen in verdünnte Platinlösung, so dass es äusserlich benetzt wird: beim Erhitzen erhält man auf dem Glase einen Ueberzug von metallischem Platin. Die Verbindung zwischen diesem Metalle und dem Chlor ist so lose, wie beim Gold, sie wird durch blosse Erhitzung aufgehoben, indem erst grünes Platinchlorür (PtCl), zuletzt Platinmetall entsteht.

Kaliumplatinchlorid ($\text{KCl} + \text{PtCl}_2$). *Versuch b.* Man löse etwas Chlorkalium in Wasser auf und setze einige Tropfen Platinlösung zu: es entsteht, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, sogleich, ausserdem später, ein gelber, krystallinischer, schwerer Niederschlag, eine Doppelverbindung von Platinchlorid und Chlorkalium. Da auch andere Kaliumsalze sich ebenso verhalten, so benutzt man die Platinlösung als Reagens auf Kali, wie zur Unterscheidung und Trennung desselben vom Natron, in dessen Lösungen sie keinen Niederschlag hervorbringt. Beim Glühen hinterlässt diese Doppelverbindung Chlorkalium und metallisches Platin.

Ammoniumplatinchlorid ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_2$). *Versuch c.* Man tröpfe in eine Auflösung von Salmiak etwas Platinlösung: die beiden Salze verbinden sich mit einander zu einem gelben, unlöslichen Doppelsalze, welches unter dem Namen Platinsalmiak bekannt ist. Platinlösung wird, dieses Verhaltens wegen, zur Bestimmung des Ammoniaks, wie des gebundenen Stickstoffs, den man vorher zu Ammoniak macht, benutzt. (Weiteres 491.)

Schwefelplatin (PtS_2). *Versuch d.* Schwefelwasserstoffwasser schlägt aus Platinlösung schwarzbraunes Schwefelplatin nieder; gelbes Schwefelammonium löst den Niederschlag wieder auf. Direct verbinden sich beide Elemente nicht mit einander.

Man kann Schwefel auf Platinblech schmelzen und verbrennen, ohne dass das Blech angegriffen wird.

Platinbasen. Mit diesem Namen hat man gewisse merkwürdige, aus Ammoniak und Platinsalzen entstehende Verbindungen belegt, welche als Ammoniak (NH_3) angesehen werden können, in dem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Platin (NH_2Pt) oder 2 Wasserstoff durch 1 Platin und 1 Ammonium etc. vertreten sind. Die Salze dieser Basen sind in ihrem chemischen Verhalten den Ammoniumsalzen sehr ähnlich.

Platincyanverbindungen. Wie Eisencyanür mit Cyankalium und anderen positiven Cyanmetallen Doppelverbindungen liefert (409), so auch das Platincyanür (PtCy). Mehrere derselben zeichnen sich durch Dichroismus aus, sie zeigen verschiedene Farben, je nachdem man sie in gewissen Richtungen betrachtet; so das Kaliumplatincyanür Gelb und Blau; so das prachtvolle Magnesiumplatincyanür Roth, Grün und Blau etc.

Feinzertheiltes Platin.

491. Platinschwamm. Versuch. Wenn sich der beim vorigen Versuche erhaltene gelbe Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid zu Boden gesetzt hat, giesst man die Flüssigkeit ab und lässt den ersteren in einem Schälchen soweit trocken werden, dass er einen feuchten Teig bildet, den man auf einen mehrfach zusammengebogenen Platindraht drückt und in eine Weingeistflamme hält. Der Salmiak verfliegt, das Platin aber bleibt als eine graue, locker zusammenhängende, poröse Masse, als sogenannter Platinschwamm zurück. In Wasserstoffgas gehalten, geräth dieser ins Glühen und entzündet das Gas (90). Das poröse Platin wirkt auf gasförmige Körper ähnlich, wie die Pumpe bei einer Windbüchse, nur noch ungleich schneller und kräftiger: es saugt dieselben ein und presst sie in seinen Poren so gewaltig zusammen, dass oft die Molecüle von zwei verschiedenen Gasen sich nahe genug kommen, um sich chemisch mit einander zu verbinden. Wie hier Wasserstoff und Sauerstoff zur Vereinigung gezwungen werden, so kann der Platinschwamm noch viele andere Gase, die sich direct nicht mit einander verbinden lassen, zu Verbindungen forciren. Man nennt diese eigenthümliche Wirkungsweise eine katalytische. Auch Platindraht und Platinblech können katalytisch wirken, wie die Versuche 124, 126 und 331 lehren.

Darstellung von Platin. Bei der Darstellung von reinem Platin verfährt man, wie hier angegeben. Man trennt das Platin von den fremden Metallen, welche das rohe Platin immer enthält, durch Lösen in Königswasser, Niederschlagen desselben als Platinsalmiak und Ueberführung des letzteren durch Glühen in Platinschwamm, aus dem man durch starkes Zusammenpressen einen zusammenhängenden Kuchen gewinnt, welcher sich weissglühend hämmern und weiter zu Blech oder Draht verarbeiten lässt.

Platinmohr. Durch Niederschlagen des Platins aus seinen Lösungen ist man im Stande, das Platin sogar noch feiner zertheilt als im Platinschwamm, in Gestalt eines zarten, schwarzen Pulvers zu gewinnen, welches noch weit kräftiger katalytisch wirkt als das schwammige Platin und auf 1 Vol. mehrere Hundert Volume Sauerstoff zu absorbiren vermag; es führt den Namen Platinschwarz oder Platinmohr. Tröpfelt man auf dieses Platinschwarz Weingeist, so entsteht ein Erglühen und eine fast augenblickliche Umwandlung des Weingeistes in Essigsäure. Der Grund der gedachten Umwandlung ist in einer Verbindung des Weingeistes mit Sauerstoff zu suchen, welche durch das poröse Platinschwarz vermittelt wird.

Iridium, Osmium, Ruthenium, Palladium und Rhodium.

492. Diese fünf seltenen Metalle bilden gleichsam die Trabanten des Platins; sie finden sich in sehr kleinen Mengen in dem rohen Platin und werden bei der Reinigung desselben durch umständliche Processe abgeschieden. Sie tragen ebenfalls den Charakter der edlen Metalle.

Iridium (Ir). Specif. Gew. 21,1. Dem Platin ähnlich, aber noch schwerer schmelzbar, spröde und selbst in Königswasser unlöslich. Giebt mit Sauerstoff 4 Oxyde. Mit dem folgenden Metalle legirt kommt es als Osmium-Iridium in besonderen, sehr harten, spröden Krystallkörnern unter dem Platinerze vor, welche bei der Behandlung des letzteren mit Königswasser ungelöst zurückbleiben.

Osmium (Os). Specif. Gew. 21,4. Schwarzes Pulver, unschmelzbar, fünf Oxyde bildend; die höchste Oxydationsstufe, Osmiumsäure, ist flüchtig und ihr Dampf besitzt einen höchst durchdringenden, erstickenden Geruch.

Ruthenium (Ru). Specif. Gew. 11,4. Grauweiss, spröde, kaum schmelzbar und in Königswasser fast unlöslich. Hat ebenfalls fünf Oxydationsstufen, von denen die höchste, Ruthensäure, sich als Dampf durch einen sehr reizenden Geruch auszeichnet.

Palladium (Pd). Specif. Gew. 11,8. Weiss, schweisssbar und dehnbar wie Platin, doch drei Oxyde bildend und schon in Salpetersäure löslich. Die Lösung in Königswasser (PdCl_2) wird beim Eindampfen zu PdCl oder Palladiumchlorür, welches zur Entdeckung und Abscheidung des Jods benutzt wird, da es aus löslichen Jodmetallen alles Jod in der Form von schwarzem Palladiumjodür (PdJ) ausfällt.

Rhodium (Rh). Specif. Gew. 12,1. Graues Pulver, schwerer schmelzbar als Platin und in allen Säuren unlöslich. Mit Sauerstoff giebt es vier Oxyde.

Davyum, neuerdings entdeckt, hat nur 9,4 specif. Gew.

Rückblick auf die Metalle der Platingruppe.

(Gold und Platin.)

1. Gold und Platin sind edle Metalle, sie bleiben blank an der Luft, d. h. sie haben so geringe Affinität zum Sauerstoff, dass sie sich selbst in der Glühhitze nicht mit demselben verbinden. Hat man sie auf anderem Wege zu Oxyden gemacht, so reicht das blosse Erhitzen hin, um sie wieder in Metall und Sauerstoff zu zerlegen (reduciren).

2. Eben so gering ist ihre Verwandtschaft zum Schwefel, mit dem sie sich durch Schmelzung nicht verbinden lassen.

3. Dagegen werden sie aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarze Schwefelmetalle niedergeschlagen, welche sich in gelbem Schwefelammonium wieder auflösen lassen (Trennung von anderen Metallen).

4. Von einfachen Säuren werden Gold und Platin nicht aufgelöst, nur durch Königswasser erhält man Lösungen, indem das Chlor des letzteren lösliche Chlormetalle erzeugt. Auch diese werden durch Glühhitze allein wieder zerlegt.

5. In der Natur kommen beide Metalle fast nur gediegen oder mit anderen gediegenen Metallen vermengt vor.

IV. Chromgruppe.

Zinn, Stannum (Sn).

(Aeq. Gew. = 59. — Specif. Gew. = 7,3.)

— Schon im Alterthume bekannt. —

493. Das Zinn gehört zu den wenigen Metallen, welche schon in den ältesten Zeiten bekannt waren. Es wird bei sehr geringer Hitze flüssig (bei 228°C.) und seine Erze finden sich in manchen Ländern in dem Sande, mit dem die Oberfläche der Erde bedeckt ist; es war daher leicht zu finden und leicht auszuschmelzen. Man holte es sonst hauptsächlich von den britischen Inseln, die deshalb auch den Namen Zinninseln erhielten, und noch jetzt, nächst Malakka in Ostindien, das reinste Zinn liefern. Der schöne Glanz des metallischen Zinns und seine grosse Weichheit und Biegsamkeit, seine geringe Affinität zum Sauerstoff, derzufolge es sich an der Luft und im Wasser lange blank erhält, seine leichte Schmelzbarkeit, derzufolge es sich besonders zu Gusswaaren und zum Ueberziehen anderer Metalle (Verzinnen) eignet: diese Eigenschaften vor allen sind es, welche das Zinn charakterisiren und es zu einem sehr geschätzten Metalle gemacht haben. Als Material für Speise- und Trinkgeschirre hat es zwar seine frühere Bedeutung verloren, seitdem man diese Geräthschaften aus Glas und Porzellan schön und billig darzustellen gelernt hat, dafür aber weiss man es jetzt auf mannichfache andere Weise als sonst in Künsten und Gewerben, insbesondere als Beizmittel in Färbereien und Druckereien, als Zinnfolie oder Stanniol zur Verpackung von Schnupftaback, Thee etc. zu benutzen. In den älteren chemischen Werken führt es den Namen Jupiter und das Zeichen J .

Probezinn. Die Zinngiesser verwenden zur Anfertigung ihrer Gusswaaren gewöhnlich bleihaltiges Zinn, weil dieses geschmeidiger ist und die Formen besser ausfüllt als das reine. Die Menge von Blei, welche dem Zinn zugesetzt werden darf, ist in den meisten Ländern gesetzlich vorgeschrieben ($\frac{1}{9}$ bis $\frac{1}{6}$). Man nennt eine solche Legirung Probezinn, im Gegensatze zu dem feinen oder Bergzinn, worunter das reine zu verstehen ist. Giesst man eine Säure auf Probezinn, so löst sich nur Zinn

auf; das Zinn hat also die Kraft, das Blei vor dem Angriffe der Säuren zu schützen. Zum Verzinnen und zu Zinnfolie darf nur reines Zinn verwendet werden.

Krystallstructur des Zinns. Biegt man eine dünne Zinnstange, so nimmt man ein knirschendes Geräusch (Schreien) und eine Erwärmung wahr; dies kommt daher, weil das Zinn, wie die meisten Metalle, beim Erstarren ein krystallinisches Gefüge annimmt und diese krystallinischen Theilchen durch das Biegen verschoben und an einander gerieben werden. Das bleihaltige Zinn knirscht weniger als das reine. Sehr schön lässt sich diese Krystallstructur auf dem schwachen Zinnüberzuge von Weissblech oder verzinnem Eisenblech hervorbringen.

Moiré Metallique. Versuch. Man erhitze ein Täfelchen von Weissblech auf einem Dreifusse mit einer Spirituslampe,

Fig. 157.



bis das Zinn geschmolzen ist, und bespritze es dann mit Wasser, damit das Zinn schnell erstarre. Die Oberfläche des Bleches sieht grau und matt aus, denn sie ist mit einer Oxydschicht bedeckt; sehr bald aber treten auf ihr krystallinische Zeichnungen hervor, wenn man sie abwechselnd mit zwei Papierballen reibt, von de-

nen der eine mit verdünntem Königswasser, der andere mit Kalilauge befeuchtet ist. Diese beiden Flüssigkeiten lösen nämlich den Ueberzug von Oxyd auf und legen die reine Zinnfläche bloss. Noch schöner und deutlicher treten jene Krystallgebilde hervor, wenn man das Blech mit einem durchsichtigen, farbigen Lackfirniss überzieht.

Zinnsäureanhydrid, sonst Zinnoxid (SnO_2).

494. *Versuch.* Man erhitze ein Stückchen Zinn auf Kohle vor dem Löthrohre: es wird sich bald mit einem in der Hitze gelblichen, kalt aber weissen Pulver bedecken; dieses ist Zinnsäure (Zinnasche), eine Verbindung von 1 Aeq. Zinn mit 2 Aeq.

Sauerstoff. Die auf diese Weise erhaltene wasserfreie Zinnsäure löst sich in keiner Säure auf, kann auch durch keine noch so starke Hitze zum Schmelzen gebracht werden. Sie ist ein so zartes Pulver, dass man sie zum Glänzendmachen (Poliren) von Glas oder Metall anwendet.

Zinnstein. Als unlösliche wasserfreie Säure finden wir das Zinn auch in der Natur, entweder krystallisirt (Zinngrauen), oder in Felsarten eingesprengt (Zinnstein, in Sachsen und Böhmen), oder endlich als Gemengtheil des Sandes oder Schuttlandes mancher Länder (Holzzinn, in England). Die Zinnsäure ist das einzige Erz, aus dem man das Zinn im Grossen ausschmilzt; seine gewöhnlichsten Begleiter sind Eisen und Arsenik.

Zinnglasur. *Versuch.* 2 Thle. Zinn und 8 Thle. Blei werden auf Kohle gelegt und durchs Löthrohr erhitzt: sie schmelzen und vereinigen sich aufs Vollständigste mit einander; man erhält eine Legirung von Zinn und Blei. Wird diese durch weiteres Blasen ins Glühen gebracht, so tritt eine so energische Oxydation ein, dass die Masse in lebhafte Bewegung geräth und fortglimmt, auch wenn man die Erhitzung einstellt. Auf diese Weise bereiten sich die Töpfer die porzellanartige Glasur für Ofenkacheln wie für das Fayencegeschirr. Man reibe von dem erhaltenen Gemenge aus Blei- und Zinnoxid etwas unter Boraxpulver und stelle sich aus letzterem auf Platindraht eine Perle dar; die Perle wird nicht durchsichtig, sondern wegen der darin vertheilten unschmelzbaren Zinnsäure undurchsichtig und porzellanartig erscheinen (Email).

Zinnsäurehydrat, sonst Zinnoxidhydrat.

495. Das Zinnsäurehydrat kommt in zwei isomerischen Modificationen vor, die zwar in einander übergehen können, aber doch sich zu Säuren und Alkalien verschieden verhalten.

Zinnsäurehydrat. *Versuch.* Von der nach 498 bereiteten Zinnchloridlösung versetze man einen Theil mit Ammoniak: es fällt gelblich-weisses, gallertartiges Zinnsäurehydrat nieder, welches sich bald wie eine Säure, bald wie eine Basis verhält und von überschüssigem Ammoniak, wie von Salzsäure oder Salpetersäure, leicht wieder gelöst wird, durch Trocknen aber diese Löslichkeit grösstentheils verliert. Versetzt man die Zinnchlorid-

lösung vorher mit Weinsäure, so bringt Ammoniak keinen Niederschlag darin hervor.

Metazinnsäurehydrat. *Versuch.* Man erhitze in einem Probirgläschen einige Körnchen Zinn mit Salpetersäure: das Zinn verwandelt sich unter lebhafter Entwicklung von gelben Dämpfen in ein weisses Pulver, welches zwar dieselbe Zusammensetzung hat wie das beim vorigen Versuche dargestellte Zinnsäurehydrat, aber ganz unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak ist. Weiter unterscheidet sich dieses Hydrat, dem man den Namen Metazinnsäurehydrat gegeben hat, von dem ersteren noch dadurch, dass es in Salzsäure erst durch Kochen und nachherige Versetzung mit Wasser löslich wird und dass Weinsäure die Fällung desselben durch Ammoniak nicht hindert. Das angegebene Verhalten der starken Salpetersäure wird in der Analyse benutzt, um das Zinn von anderen Metallen zu unterscheiden und zu scheiden.

Beide Zinnsäurehydrate lösen sich in Kali- und Natronlauge und bilden damit zinnsaures Kali und zinnsaures Natron. Das letztere Salz findet unter dem Namen Präparirsalz in den Färbereien, insbesondere zur Herstellung lebhafter rother und gelber Farben, vielfache Anwendung.

Zinnoxidul (SnO).

496. *Versuch.* Zu einer verdünnten Lösung von Zinnchlorür (497) giesse man nach und nach etwas Kalilauge: es bildet sich ein weisser Niederschlag von Zinnoxidulhydrat. Durch Kochen der Flüssigkeit wird die Verbindung zwischen Oxydul und Wasser aufgehoben und man erhält wasserfreies Zinnoxidul, welches eine bläulich-schwarze Farbe hat und schnell mit abgekochtem Wasser ausgewaschen und getrocknet werden muss, weil es ausserdem noch mehr Sauerstoff aus der Luft anzieht. Erhitzt man das getrocknete Oxydul vor dem Löthrohre, so verglimmt es wie Zunder mit grosser Lebhaftigkeit zu weisser Zinnsäure. Mit Säuren bildet das Zinnoxidul Salze, die jedoch keine grosse Beständigkeit zeigen. Aber auch in Kali- oder Natronlauge ist es löslich, es verhält sich starken Basen gegenüber wie eine schwache Säure. Zinn, mit sehr verdünnter Salpetersäure kalt stehen gelassen, giebt eine Lösung von salpetersaurem Zinnoxidul. Bemerkenswerth hierbei ist, dass sich keine gelben Dämpfe entwickeln, weil sich neben dem Zinn-

oxydul aus dem Stickstoff der Salpetersäure und dem Wasserstoff des Wassers zugleich Ammoniak erzeugt.

Zinn und Chlor.

497. Zinnchlorür ($\text{Sn Cl} + 2 \text{H O}$). *Versuch.* Man lege in zwei Porzellanschälchen oder Steinzeugtöpfchen fein ausgewalztes Zinn (Stanniol) und übergiesse dann die eine Portion davon mit Salzsäure. Nach einigen Stunden wird die Säure auf das Zinn der zweiten Schale gegossen, von dieser wieder auf die erste u. s. f., so dass das Metall einige Tage lang abwechselnd mit der Luft und der Salzsäure in Berührung kommt. Durch den Sauerstoff der Luft bildet sich Zinnoxidul, durch die Säure wird dieses aufgelöst; man erhält auf diese Weise eine Lösung von salzsaurem Zinnoxidul oder richtiger von Zinnchlorür und Wasser, aus der sich durch Abdampfen und Erkalten farblose, rhombische Krystallsäulen oder Nadeln absetzen. Im gewerblichen Leben wird dieses besonders in den Färbereien und Druckereien viel gebrauchte Salz Zinnsalz genannt. Es hat mit den Eisenoxydulsalzen die Eigenschaft gemein, mit grosser Begierde noch mehr Sauerstoff anzuziehen und wirkt deshalb reducirend auf andere Metallverbindungen, z. B. auf Quecksilbersalze (474), wie auf gewisse Farbstoffe, z. B. Indigo u. a. Hieraus erklärt es sich, warum sich das lange mit der Luft in Berührung gewesene Zinnsalz nicht mehr klar auflöst, sondern milchig wird. Um eine klare Lösung zu erhalten, muss etwas Salzsäure zugesetzt werden, welche die ausgeschiedene Zinnsäure wieder auflöst. Die Lösung enthält dann Zinnchlorür-Chlorid. Mit Goldlösung giebt dieselbe Goldpurpur (485).

498. Zinnchlorid (Sn Cl_2). *Versuch.* Man versetze eine Lösung von Zinnsalz so lange mit Chlorwasser, als der Chlorgeruch noch verschwindet: aus Sn Cl wird dadurch die der Zinnsäure entsprechende Chlorverbindung Sn Cl_2 oder Zinnchlorid. Dieselbe Verbindung kann auch durch Kochen von Zinnsalzlösung mit Salzsäure und Salpetersäure oder durch Auflösen des Zinns in Königswasser erhalten werden. Die Färber nennen diese Flüssigkeit Zinnsolution oder Physik. Enthält die Lösung von Zinnchlorid in Wasser keine freie Säure, so scheidet sich bei längerem

Kochen alles Zinn als Zinnsäurehydrat daraus ab. Wasserfrei ist das Zinnchlorid eine farblose, schwere, ätzende Flüssigkeit, welche an der Luft dicke, weisse Dämpfe ausstösst; als Hydrat, mit 5 Aeq. Wasser verbunden, kann es krystallisirt erhalten werden.

Zinnbeizen. *Versuch.* Man vermische eine Abkochung von Rothholz mit Zinnchlorür oder Zinnchlorid: das Gelbroth der Flüssigkeit wird in schönes Purpurroth umgewandelt. Aehnliche vortheilhafte Farbenänderungen bringen diese beiden Salze auch bei anderen Farbstoffen hervor und man benutzt sie deshalb als sogenannte Beizen in der Färberei und Druckerei, wie zur Herstellung gewisser Malerfarben.

Zinn und Schwefel.

499. Einfach-Schwefelzinn oder Zinnsulfuret (SnS). *Versuch.* In ein 2 Grm. schweres Blatt von Stanniol packe man 1 Grm. Schwefelblumen ähnlich wie in ein Papier ein, rolle das Päckchen dann so lange, bis es in ein (vollkommen trocknes) Probirgläschen geht, und erhitze es in diesem: die Hälfte des Schwefels verbrennt, die andere Hälfte aber verbindet sich unter lebhaftem Erglühen mit dem Zinn zu einer braunschwarzen, glänzenden Masse. Bespritzt man das Gläschen, während es noch heiss ist, mit Wasser, so wird es rissig und lässt sich nun gut von dem geschmolzenen Schwefelzinn losmachen. Das Gewicht des letzteren beträgt nahezu $2\frac{1}{2}$ Grm.

Dieselbe Verbindung erhält man auf nassem Wege als einen dunkelbraunen Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Zinnchlorür Schwefelwasserstoffwasser bringt. An die Stelle von 1 Aeq. Chlor tritt 1 Aeq. Schwefel (Reagens).

500. Zweifach-Schwefelzinn oder Zinnsulfid (SnS_2). *Versuch.* Zu den bei dem vorigen Versuche erhaltenen und fein zerriebenen 2,5 Grm. Einfach-Schwefelzinn mische man 0,5 Grm. Schwefel und 1 Grm. Salmiak, bringe das Gemisch in ein kleines, trocknes Kochfläschchen mit dünnem Boden und erhitze dieses in einem Sandbade $1\frac{1}{2}$ Stunden lang: Man findet dann auf dem Boden des Fläschchens eine lockere, aus kleinen, goldglänzenden, krystallinischen Blättchen bestehende Masse, die unter dem

Namen Musivgold bekannt ist und aus Zweifach-Schwefelzinn

Fig. 158.



besteht. Sie kann benutzt werden, um auf Holz, Gyps, Thon etc. einen goldähnlichen Ueberzug hervorzubringen (Bronziren). Den Salmiak findet man als einen Sublimat in dem oberen Theile des Gläschens wieder; er befördert das Entstehen einer schönen Goldfarbe, ohne selbst eine chemische Veränderung zu erleiden oder zu bewirken.

Auf nassem Wege erhält man dieselbe Verbindung als einen amorphen, gelben Niederschlag, wenn man eine Lösung von Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt. An die Stelle von 2 Aeq. Chlor treten 2 Aeq. Schwefel (Reagens).

Darstellung des Zinns.

501. Das Zinn wird in den Zinnhütten auf eine sehr einfache Weise aus dem Zinnstein (Zinnsäure oder Zinnoxid) gewonnen. Zuerst röstet man das feingepochte Erz; dadurch wird das Arsen verflüchtigt und das Eisen oxydirt. Dann wäscht oder schlämmt man es mit Wasser; dadurch wird das leichtere Steinpulver (die Gangart) wie der grösste Theil des Eisenoxyds fortgespült. Endlich schmilzt man das Erzpulver (Schlich) mit Schlacken und Kohle in einem Schachtofen und erhält Kohlenoxydgas und Zinnmetall, welches letztere unten abfließt und durch eine Art von Saigerungsprocess gereinigt wird. Das sächsische Zinn wird gewöhnlich in dünne Blätter, das englische in dünne Stangen oder in Blöcke ausgegossen. Das meiste im Handel vorkommende Zinn enthält noch Spuren von Arsen und anderen Metallen, am reinsten ist das ostindische und englische.

502. Loth. Legirungen von Zinn und Blei werden von den Metallarbeitern unter dem Namen Loth allgemein benutzt, um Metall mit Metall zusammenzukleben (weich zu löthen). Was

für den Tischler der Leim ist, das ist für den Klempner das Loth. Am leichtesten schmelzbar ist eine Legirung aus 2 Thln. Zinn und 1 Thl. Blei; sie hat deswegen den Namen Schnellloth erhalten. Eine andere Legirung, die man zum Verlöthen von größeren Sachen, z. B. von Dachrinnen, anwendet, wird aus 2 Thln. Blei und 1 Thl. Zinn zusammengesetzt und Streichloth genannt, weil sie so dickflüssig ist, dass sie nicht von selbst breitläuft, sondern breitgestrichen werden muss. Das Probzinn ist eine bleiarne Zinnlegirung (493). Geräthschaften, welche zur Bereitung oder Aufbewahrung von Nahrungsmitteln dienen, müssen mit reinem Zinn gelöthet werden. Für Metallgeräthschaften, welche eine stärkere Hitze auszuhalten haben, bedient man sich des Messings oder eines ähnlichen, schwer schmelzbaren Metallgemisches zum Löthen (Hartloth). Gold wird mit Silber, Platin mit Gold gelöthet.

Aus einer Legirung von Zink und Zinn wird das unächte Blattsilber (Silberschaum) bereitet, indem man dieselbe so lange hämmert, bis sie sich zu den dünnsten Blättchen ausgedehnt hat.

1 Thl. Antimon und 6 bis 9 Thle. Zinn geben die unter dem Namen Britannia-Metall zur Anfertigung von Theekannen u. a. bekannte und beliebte Legirung.

Zinn- und Kupferlegirungen s. 461; Zinn- und Quecksilberlegirungen s. 475.

Verzinnung.

503. Wie man Kupfer oder Messing auf trockenem Wege mit Zinn überzieht, ist schon beim Salmiak (325) gezeigt worden. Das bekannte Weissblech der Klempner wird so bereitet, dass man das vollkommen oxydfreie (gebeizte) Eisenblech längere Zeit abwechselnd in geschmolzenem Zinn und geschmolzenem Talg stehen lässt; es erzeugt sich hierbei aus dem Eisen eine Eisenzinnlegirung mit einem dünnen Ueberzuge von reinem Zinn. Schwache Zinnüberzüge lassen sich auch auf nassem Wege hervorbringen.

Versuch. Man koche in einer Porzellanschale feingeschnittenes Stanniol oder Zinnsäure mit gepulvertem Weinstein und Wasser einige Zeit und werfe dann einige blank gescheuerte

Kupferpfennige und Messingstifte in die Mischung: diese werden bei fortgesetztem Kochen sich mit einem weissen Ueberzuge von Zinn bedecken. Die freie Säure des Weinstein bewirkt, dass sich etwas Zinn auflöst, welches in Folge des bei der Berührung des Kupfers und Messings mit dem noch ungelösten Zinn entstehenden galvanischen Stromes auf den ersteren, elektropositiveren Metallen wieder niedergeschlagen wird. Auf diese Weise werden die Stecknadeln verzinnt oder weiss gesotten.

Zinn und Essig. *Versuch.* Man lasse in einem Gefässe von Weissblech eine Nacht hindurch Essig stehen und prüfe ihn dann mit Goldlösung: die entstehende röthliche Färbung zeigt an, dass auch der schwache Essig Zinn aufzulösen vermag. Das Zinn wirkt zwar nicht so giftig als Blei und Kupfer, ist aber doch gesundheitsschädlich; man darf daher saure Speisen und Getränke nie längere Zeit in zinnernen oder verzinnnten Gefässen stehen lassen.

Titan (Ti), Tantal (Ta), Niob (Nb).

504. Diese drei Metalle bilden mit Sauerstoff Säuren, welche theils in ihrer Zusammensetzung, theils in ihren Eigenschaften Aehnlichkeit mit der Zinnsäure haben. Tantal und Niob kommen als Säuren, mit Eisenoxydul verbunden, in den seltenen schwarzen Mineralien Tantalit und Columbit vor. Das Titan hat eine grössere Verbreitung, denn es findet sich als freie Titansäure (TiO_2) in den Mineralien Rutil und Anatas, häufiger als titansaures Eisenoxydul in dem schwarzen, dem Magneteisenstein ähnlichen Titaneisenerz. Das Titanmetall ist durch seine grosse Affinität zum Stickstoff bemerkenswerth. Schon beim blossen starken Erhitzen nimmt es diesen aus der Luft auf und geht dabei von Eisengrau in Kupferroth über (Stickstofftitan).

Wismuth (Bismuthum (Bi).

(Aeq. - Gew. = 208. — Specif. Gew. = 9,8.)

505. Das Wismuth ist vorzugsweise ein sächsisches Metall, welches häufig die Kobalterze begleitet und sich beim Verschmelzen dieser Erze zu Smalte, zugleich mit dem selten darin fehlenden Nickel, als sogenannte Kobaltspeise absondert. Aus dieser

wie auch aus den Wismutherzen selbst, in denen es meistens gediegen vorkommt, gewinnt man das Metall auf eine sehr einfache Weise. Das Wismuth schmilzt nämlich schon bei einer Hitze, die nur reichlich $2\frac{1}{2}$ mal so stark zu sein braucht als die des kochenden Wassers (bei 264° C.), man hat also nur nöthig, die ersteren auf einer geneigten Platte oder in einer schräg liegenden eisernen Röhre gelind zu erhitzen; das Wismuth schmilzt dann und fliesst unten ab, während die anderen Metalle oder Erze, nebst der Gangart, ungeschmolzen zurückbleiben. Man nennt diese Art der Metallgewinnung eine Aussaigerung. Das Wismuth ist spröde, hat ein krystallinisch-blättriges Gefüge und eine röthlich-weiße Farbe.

Wismuthoxyd (BiO_3).

506. *Versuch.* Man erhitze ein Stückchen Wismuth auf einer Kohle vor dem Löthrohre: es schmilzt unter Funkensprühen und verdampft bei grösserer Hitze unter lebhaftem Kochen; ein Theil des Dampfes verdichtet sich dabei auf der Kohle und überzieht sie mit einem gelben Pulver; dieses ist Wismuthoxyd. Wirft man die glühende Kugel in ein aus Papier zusammengefaltetes Kästchen, so zertheilt sie sich in viele kleine Kügelchen, die einige Augenblicke glühend umherspringen. Der Knoblauchgeruch, der sich oft beim Erhitzen zeigt, rührt von Arsen her, von dem sich kleine Quantitäten fast in jedem käuflichen Wismuth vorfinden. Als weisses Oxydhydrat erhält man das Wismuthoxyd, wenn man die Lösung eines Wismuthsalzes mit Kali- oder Natronlösung versetzt. Weitere Oxydationsstufen des Wismuths sind: Wismuthoxydul (BiO_2), ein schwarzgraues Pulver, und Wismuthsäure (BiO_5), ein dunkelrothes Pulver.

Rose'sches Metall. *Versuch.* Man schmelze in einem Löffel 10 Grm. Wismuth mit 5 Grm. Blei und 5 Grm. Zinn zusammen; die erhaltene Legirung hat die höchst merkwürdige Eigenschaft, dass sie, in kochendes Wasser geworfen, vollkommen flüssig wird. Wismuth schmilzt bei 264° , Blei bei 335° , Zinn bei 228° C., und das Gemisch aus diesen drei Metallen schon unter 100° C. Vermehrt man den Zusatz des Bleies, so kann man sich leichtflüssige Legirungen für jede beliebige Temperatur über 100° C. darstellen. Solche wendet man zuweilen als Sicherheits-

platten bei Dampfkesseln an. Mit der Spannung des Dampfes im Kessel steigt auch die Hitze des Dampfes, man hat also nur die anzuwendende Legirung so auszuwählen, dass sie bei einer etwa eintretenden übermässigen Vermehrung des Dampfes eher durch die Hitze des Dampfes geschmolzen wird, als ein Reißen der Kesselwände stattfinden kann. Da diese Legirungen in geschmolzenem Zustande das Holz nicht verbrennen, so eignen sie sich auch sehr gut, um von gravirten Holzformen metallene Abdrücke für den Buch- und Zeugdruck zu machen. Nach dem Erfinder heisst diese Legirung auch Rose'sches Metall.

Wismuthsalze.

507. *Versuch.* Am leichtesten wird das Wismuth von der Salpetersäure oxydirt und aufgelöst. Man löse etwas Wismuth unter mässiger Erwärmung in dieser Säure auf und lasse einen Theil der Lösung ruhig stehen: es bilden sich schöne, farblose und durchsichtige Krystalle von salpetersaurem Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, 3\text{NO}_5 + 9\text{HO}$). Den andern Theil der Lösung giesse man unter eine grosse Menge kalten Wassers: es wird eine starke Trübung und bei ruhigem Stehen ein weisser Niederschlag entstehen, der nur noch $\frac{1}{3}$ so viel Salpetersäure enthält, als das neutrale Salz. Das Wismuthoxyd ist eine schwache Basis, deren Salze schon durch Wasser eine Zerlegung erfahren. Das zarte, feinschuppige Pulver heisst basisch oder drittelsalpetersaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, \text{NO}_5 + 2\text{HO}$). Bei

Saures Salz, löslich.

BiO_3	3NO_5
BiO_3	3NO_5
BiO_3	3NO_5
BiO_3	3NO_5

Basisches Salz, unlöslich.

Anwendung von heissem Wasser erhält man eine noch basischere Verbindung, die als Arzneimittel (Magisterium Bismuthi) Anwendung findet, sonst auch ihrer Weichheit wegen als weisse Schminke benutzt wurde. In der Flüssigkeit bleibt wenig Wismuthoxyd mit viel Salpetersäure aufgelöst. Der Strich durch die nebenstehenden Formeln giebt die hierbei stattfindende Zersetzung an, die

insofern ein allgemeines Interesse hat, als sie zeigt, dass durch die grössere oder geringere Verdünnung mit Wasser allein die Affinitäten der Körper zu einander verändert werden können. Löst man Wismuth in Königswasser, so erhält man dreifach Chlorwismuth (BiCl_3); auch aus der Lösung dieses Salzes fällt Wasser ein weisses basisches Salz.

An diesem Verhalten gegen Wasser können die Wismuthsalze erkannt werden. Tröpfelt man zu der beim vorigen Versuche verbliebenen Flüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser, so erhält man einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth (BiS_3), eine Verbindung, die auch natürlich als Wismuthglanz vorkommt.

Chrom (Cr).

(Aeq.-Gew. = 26. — Specif. Gew. = 6,8.)

— 1797 von Vauquelin entdeckt. —

508. Das Chrommetall gehört zu den schwerschmelzbarsten Metallen und ist nur erst als ein graues Pulver dargestellt worden. Obwohl noch ziemlich jung, sind doch schon mehrere seiner Verbindungen ganz allgemein verbreitete und geschätzte Handelsartikel geworden. Der Grund dieser schnellen Verbreitung ist in dem schönen Ansehen vieler Chrompräparate zu suchen, demzufolge sie sich trefflich zu Farben eignen. Dies hat auch Veranlassung zu dem Namen Chrom (Farbe) gegeben.

Chromerz. Das wichtigste Chromerz, der Chromeisenstein, ein unansehnliches, schwarzes, aus Chromoxyd und Eisenoxydul bestehendes Mineral, wird grösstentheils aus Nordamerika geholt und fabrikmässig durch Glühen mit Pottasche und Salpeter in das folgende rothe, aus Chromsäure und Kali zusammengesetzte Salz umgewandelt, aus welchem man die Chromfarben und anderen Chromverbindungen darstellt.

Chromsaures Kali.

509. Die Chromsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von leichtlöslichen Salzen, einfach- und zweifach-saure.

Roths oder zweifach-chromsaures Kali ($\text{K}_2\text{O}, 2\text{CrO}_3$). Das im Grossen dargestellte Salz kommt gewöhnlich in ansehnlichen, tafel- oder säulenförmigen Krystallen von schön gelbrother Farbe

vor, die sich in 10 Thln. kalten Wassers zu einer intensiv gefärbten Flüssigkeit lösen. Die weiteren Eigenschaften und Benutzungen ergeben sich aus den folgenden Versuchen.

Gelbes oder einfach-chromsaures Kali (KO, CrO_3).

Versuch. Zu einer Lösung von 8 Grm. des rothen Salzes in 80 Grm. Wasser schütte man 4 Grm. gereinigte Pottasche und dampfe die hellgelb gewordene Flüssigkeit stark ein: es werden sich beim Erkalten gelbe Krystalle daraus absetzen. Diese bestehen aus neutralem chromsaurem Kali. Das Kali der zugesetzten Pottasche hat sich, während die Kohlensäure entwich, mit dem zweiten Aequivalent Chromsäure verbunden. Tröpfelt man zu einer Lösung des gelben Salzes Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit dunkler, und man erhält beim Abdampfen wieder rothe Krystalle daraus, gemengt mit Salpeterkrystallen. Man bemerkt leicht, dass die Salpetersäure die Hälfte des Kalis wieder weggenommen hat. Da die Chromsäure das Färbende in den chromsauren Kalisalzen ist, so leistet 1 Pfund des rothen chromsauren Kalis in den Färbereien natürlich weit mehr als 1 Pfund des gelben.

Chromsaures Bleioxyd.

510. Mit dem Bleioxyd bildet die Chromsäure unlösliche gelbe, gelbrothe und rothe Verbindungen, welche beliebte Malerfarben darstellen.

Chromgelb oder neutrales chromsaures Bleioxyd (PbO, CrO_3). *Versuch.* Zu einer Lösung des rothen oder gelben chromsauren Kalis wird so lange aufgelöster Bleizucker gegossen, als ein Niederschlag entsteht; der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag ist das bekannte Chromgelb, die lebhafteste und ergiebigste unter allen gelben Deckfarben. Durch Vermischen mit weissen Körpern, z. B. mit Kreide, Talk, Thon, Gyps u. s. w., entstehen daraus zahllose andere gelbe Farbennüancen, als: Neu-, Kaiser-, Königs-, Pariser- etc. Gelb; durch Vermischung mit Berlinerblau aber die unter den Namen Oelgrün, Neapelgrün, grüner Zinnober etc. bekannten, wohlfeilen, grünen Anstrichfarben. Das Mineral Rothbleierz ist natürliches chromsaures Bleioxyd.

Chromorange. *Versuch.* Wird das Chromgelb mit Wasser angerührt und unter Zusatz von etwas Pottasche erhitzt, so geht dasselbe in Chromorange über, welches gleichfalls als Malerfarbe

gebraucht wird. Dieses enthält etwas weniger Chromsäure als das Chromgelb; das Kali wirkt demnach so, dass es dem Chromgelb einen Antheil Chromsäure entzieht, was man schon an der gelben Farbe der Flüssigkeit erkennt, die man beim Abfiltriren des Chromorange erhält. Da Aetzkalk ebenso wirkt wie Pottasche, so muss in der Zimmermalerei ein Kreidegrund hergestellt werden, wenn man mit Chromgelb malen oder anstreichen will; auf Kalkgrund geht letzteres in Orange über.

Chromroth oder basisch chromsaures Bleioxyd ($2\text{PbO}, \text{CrO}_3$). Durch Schmelzen mit Salpeter lässt sich dem Chromgelb noch mehr, bis zur Hälfte, Chromsäure entziehen; auf diese Weise erhält man eine Farbe, fast so schön roth wie Zinnober, das Chromroth oder basisch chromsaure Bleioxyd. Wie man sieht, verhält sichs mit der Farbe der Bleiverbindungen umgekehrt, als mit den Kaliverbindungen: das gelbe chromsaure Bleioxyd geht in orangefarbenes und rothes über, wenn man Chromsäure wegnimmt, das gelbe chromsaure Kali dagegen wird zu rothem, wenn man noch mehr Chromsäure hinzusetzt, oder, was auf Eins hinauskommt, wenn man ihm Kali entzieht.

Gelbfärben mit Chrom. *Versuch.* Auch zum Färben und Bedrucken von Garnen und Zeugen hat das Chromgelb eine ausserordentlich bedeutende Anwendung gefunden. Man tauche ein Stückchen Kattun zuerst in eine Lösung von chromsaurem Kali, dann, nachdem es trocken geworden, in eine Bleizuckerlösung: es wird gelbgefärbt. Bringt man nun ein wenig gebrannten Kalk mit Wasser in einem Schälchen zum Kochen und taucht das gelbgefärbte Zeug einige Augenblicke hinein, so nimmt es eine rothgelbe Farbe an, weil der Kalk dem Chromgelb einen Theil seiner Chromsäure entzieht. Unlösliche gelbe Verbindungen giebt die Chromsäure ferner mit Baryt, rothe mit Silberoxyd etc.

Chromsäure (CrO_3).

511. *Bereitung. Versuch.* Man zerreiße 20 Grm. rothes chromsaures Kali zu Pulver, schütte es in ein Porzellanschälchen, und darauf ein Gemisch aus 20 Grm. Wasser und 20 Grm. englischer Schwefelsäure, und erhitze das Ganze unter stetem Umrühren 5 Minuten lang. Ein Tropfen davon auf Fliesspapier gebracht, verwandelt seine gelbrothe Farbe unter Auf-

brausen sogleich in eine grüne. Wenn die Schale vollständig erkaltet ist, so bringt man unter die ziemlich dicke Salzmasse 20 Grm. kaltes Wasser, rührt einige Minuten und lässt dann unter behutsamem Neigen das Flüssige in ein Becherglas ablaufen. Was in der Schale zurückbleibt, ist schwefelsaures Kali; in der Flüssigkeit aber hat man eine Auflösung von Chromsäure, welche durch Zufügung von 60 bis 80 Grm. englischer Schwefelsäure als ein rother Schlamm niedergeschlagen wird. Man stellt das Becherglas, mit einem Brettchen bedeckt, 24 Stunden bei Seite, und giesst dann die über dem Niederschlage stehende Säure vorsichtig in ein Gefäss, den übrigbleibenden rothen Brei aber auf einen neuen Ziegelstein, in den sich das Flüssige vollends einzieht. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit eine Schüssel über den Niederschlag gedeckt wird, hat man die Chromsäure als ein krystallinisches, rothes Pulver auf dem Steine, welches man mit einem Glasstabe loskratzt und in ein weitmündiges, mit einem Glasstöpfel versehenes Glas bringt.

Zersetzung der Chromsäure. Die Chromsäure zerfällt schon durch blosses Erhitzen, indem sie die Hälfte ihres Sauerstoffs abgibt, in grünes Chromoxyd und freien Sauerstoff. Gleiches geschieht mit überraschender Schnelligkeit, wenn sie mit gewissen oxydirbaren Körpern, insbesondere organischen, zusammenkommt, wie folgende Versuche lehren.

Chromsäure und Weingeist. *Versuch a.* Man schwenke ein Trinkglas mit starkem Weingeist aus und werfe dann einige Krümel Chromsäure hinein: der an der Bodenwand haften gebliebene Weingeist wird sich mit der Hälfte von dem Sauerstoff der Chromsäure mit solcher Energie verbinden, dass er sich entzündet und augenblicklich als Flamme aus dem Glase schlägt. Die Veränderung, die der Weingeist hierbei erleidet, lässt sich schon durch den Geruch errathen, der an den der Essigstuben erinnert; in diesen zieht der im Branntwein, Bier etc. enthaltene Weingeist langsam Sauerstoff aus der Luft an und wandelt sich erst in Aldehyd, zuletzt in Essig etc. um; hier erfolgt dieselbe Umwandlung plötzlich durch den Sauerstoff der Chromsäure.

Chromsäure, Camphor und Weingeist. *Versuch b.* Man menge in einem kleinen Mörser eine Messerspitze voll Chromsäure mit ungefähr $\frac{1}{4}$ Camphorpulver (ohne stark aufzudrücken) und lasse dann von einer ziemlichen Höhe herab

einige Tropfen Weingeist in den Mörser fallen: es erfolgt eine augenblickliche Entzündung und Verpuffung, fast so, als ob man Schiesspulver abbrennte. Der Rückstand im Mörser hat nach der Zersetzung das Ansehen einer zierlichen Moosvegetation; er besteht aus Chromoxyd, welches in dem Augenblicke, wo es sich bildete, durch die brennenden Camphordämpfe auseinander getrieben und dadurch zertheilt wurde.

Wie sich aus diesem Verhalten ergibt, gehört die Chromsäure mit der Salpetersäure, Chlorsäure, Mangansäure, Uebermangansäure, dem Manganüberoxyd, Bleiüberoxyd und Chlor (und dem feinzertheilten Platin) in eine und dieselbe Kategorie: sie besitzt in hohem Grade das Vermögen, andere Körper mit Sauerstoff zu vereinigen, sie ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel. Wie jene sauerstoffreiche Körper entwickelt sie auch Chlor, wenn sie mit Salzsäure zusammengebracht wird.

Chromsäure und Wasserstoffüberoxyd. *Versuch c.* Versetzt man eine wässrige Lösung von Wasserstoffüberoxyd mit einigen Krümeln von Chromsäure, so wird sie tiefblau; die Farbe verschwindet aber bald wieder unter Entwicklung von Sauerstoff. Schüttelt man sie jedoch, ehe dies geschehen, mit Aether, so nimmt dieser die blaue Verbindung auf und bildet eine blaue Schicht auf der wässrigen Flüssigkeit. Dieses Verhalten dient zur Erkennung kleiner Mengen von Wasserstoffüberoxyd, wie von Chromsäure.

Chromoxyd (Cr_2O_3).

512. *Versuch.* In einem trocknen Probirgläschen erhitzt man einige kleine Krystalle von zweifach chromsaurem Ammoniak, bis dieselben zu verpuffen anfangen; das gelbrothe Salz quillt dann unter lebhafter Bewegung und Funkensprühen zu einer lockeren, grünen Masse (der von Versuch b. der vorigen Nummer ähnlich) auf, indem seine Bestandtheile sich in Chromoxyd, Stickstoff und Wasser umsetzen. Diese Eigenschaft der gebundenen Chromsäure, ebenso in Chromoxyd und Sauerstoff zu zerfallen, wie die freie, benutzt man bei der organischen Analyse, um durch den letzteren organische Körper in Glasröhren zu verbrennen. Am häufigsten verwendet man geschmolzenes chromsaures Bleioxyd zu diesem Zwecke.

Das Chromoxyd ist in Säuren und Alkalien unlöslich und wird durch Wasserstoff nicht, durch Kohle nur in starker Weissglühhitze reducirt. Auf Porcellan und Glas erzeugt man mit demselben das feuerbeständigste Grün; es wird deswegen als eine werthvolle Schmelzfarbe geschätzt. Smaragd und Rubin verdanken demselben ihre Farbe.

Chromoxydhydrat.

513. *Versuch.* Man koche Chromgelb in einem Probirgläschen mit Salzsäure: es wird weiss und die Flüssigkeit grün; der weisse Bodensatz besteht aus Chlorblei, in der Flüssigkeit aber ist Chromchlorid gelöst. Ein während des Kochens in das Gläschen gehaltenes feuchtes Lackmus- oder mit Tinte bestrichenen Papier wird gebleicht, denn es entweicht zugleich Chlorgas. Der Vorgang ist dem bei der Chlorentwicklung aus Braunstein oder beim Königswasser analog. Die grüne Flüssigkeit wird in kaltes Wasser gegossen, filtrirt und vorsichtig mit Kalilauge versetzt: das Kali bildet mit dem Chromchlorid lösliches Chlorkalium und unlösliches Chromoxydhydrat; aus Cr_2Cl_3 , 3 KO und 3 HO bilden sich 3 KCl und $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3 \text{HO}$. Das Chromoxydhydrat scheidet sich als ein graulich-grüner Niederschlag aus, in überschüssigem Kali löst es sich zwar auf, wird aber durch längeres Kochen aus der Lösung wieder abgeschieden. Es ist eine schwache Basis und bildet mit Säuren grün gefärbte Salze.

Eine andere Modification von Chromoxydhydrat mit anderem Wassergehalt ist in Ammoniak mit rother Farbe löslich und giebt mit Säuren violett gefärbte Salze. Beide Modificationen können in einander übergehen. Durch Kochen werden die violetten Lösungen grün, durch lange Aufbewahrung die grünen nach und nach violett.

Chromoxydul (CrO) kennt man nur als braunes Hydrat, welches mit grösster Begierde aus Wasser und Luft Sauerstoff anzieht und sich in Oxyduloxyd verwandelt.

Chromalaun.

514. *Versuch.* Löst man 20 Grm. rothes chromsaures Kali in 80 Grm. Wasser und 30 Grm. englischer Schwefelsäure unter ge-

linder Erwärmung auf und tröpfelt dann in das vollständig erkaltete Gemisch nach und nach in kleinen Quantitäten Weingeist, so lange als noch ein Aufbrausen und ein ätherartiger Geruch wahrzunehmen ist, so lagert sich bei mehrtägigem Stehen ein grauviolett Pulver am Boden ab, welches aus kleinen Krystallen von Chromalaun besteht. Löst man dasselbe, nachdem man es nach Entfernung der Lauge einigemal mit kaltem Wasser abgespült hat, in lauem Wasser auf, und stellt die Lösung an einen kühlen Ort, so findet man nach 1 bis 2 Tagen roth-schwarze, octaëdrische Krystalle von Chromalaun ($\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$) am Boden des Gefässes. Durch die Schwefelsäure wurde schwefelsaures Kali gebildet und die Chromsäure in Freiheit gesetzt, durch den Weingeist wurde die letztere zu Chromoxyd desoxydirt, das sich ebenfalls mit Schwefelsäure verband. Die beiden Salze traten zu einem Doppelsalze zusammen, welches als Alaun angesehen werden kann, in welchem die Thonerde durch Chromoxyd vertreten ist (366).

Mit Chlor bildet das Chrom: a. Chlorür (Cr Cl), weiss, in Wasser mit blauer Farbe löslich; b. Chlorid (Cr_2Cl_3), schön violette Krystallblätter, die sich bei Gegenwart von nur Spuren von Chlorür mit grüner Farbe in Wasser lösen; c. Superchlorid (Cr Cl_3), nur in Verbindung mit Chromsäure bekannt.

Mit Schwefel verbindet sich Chrom auf nassem Wege nicht. In den Lösungen der Chromoxydsalze bringt Schwefelammonium zwar einen Niederchlag hervor, dieser ist aber Oxydhydrat.

Wolfram (W).

(Aeq.-Gew. = 92. — Specif. Gew. = 18.)

— Wolframsäure 1781 von Scheele entdeckt. —

515. Als Begleiter des Zinnsteins, namentlich zu Altenberg in Sachsen, kommen zwei Mineralien vor, welche Wolframsäure (WO_3) enthalten: a. Tungstein, in farblosen Quadratoctaëdern, aus wolframsaurem Kalk bestehend; b. Wolfram, in schwarzen und sehr schweren, krystallinischen Massen, eine Verbindung von Wolframsäure mit Eisenoxydul und Manganoxydul. Das daraus dargestellte Metall ist stahlgrau, spröde, sehr hart und im Ofenfeuer unschmelzbar; es wird zuweilen dem Stahl zugesetzt; um seine Härte zu erhöhen (Wolframstahl). Ausser der

Wolframsäure, welche in einer unlöslichen und einer löslichen Modification (Metawolframsäure) auftreten kann, giebt es noch eine niedrigere Oxydationsstufe, Wolframoxyd (WO_2). Beide Oxyde vereinigen sich zu wolframsaurem Wolframoxyd, welches sich durch eine intensiv blaue Farbe auszeichnet (Wolframcarmin). Tritt noch Natron hinzu, so nimmt die Verbindung die Form von goldähnlichen Metallflittern an (Wolframbronze).

Molybdän (Mo).

(Aeq.-Gew. = 48. — Specif. Gew. = 8,6.)

— Molybdänsäure 1778 von Scheele entdeckt. —

516. Unter dem Namen Molybdän-Wasserblei oder Molybdänglanz kommt zu Altenberg in Sachsen auch das bekannteste Molybdänerz vor. Seinem Aeusseren nach gleicht es dem gewöhnlichen Wasserblei oder Graphit, es ist bleigrau, metallglänzend, blättrig, weich und abfärbend, wie Graphit; seine Bestandtheile sind aber Molybdänmetall und Schwefel (MoS_2). Ausserdem findet sich Molybdän noch in dem Gelbbleierz, welches aus Molybdänsäure und Bleioxyd besteht.

Röstet man Schwefelmolybdän an der Luft, so bilden sich schweflige Säure, welche entweicht, und Molybdänsäure (MoO_3), welche zurückbleibt. Diese Säure bildet mit Ammoniak ein saures Salz, welches in der analytischen Chemie als das schärfste Erkennungsmittel der Phosphorsäure benutzt wird. Man bereitet das Reagens, indem man zu der Lösung des zweifach molybdänsauren Ammoniaks so viel Salpetersäure zufügt, bis der anfänglich entstehende weisse Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. In dieser Lösung bringen Spuren von phosphorsauren Salzen beim Erwärmen eine gelbe Färbung, grössere Mengen einen intensiv gelben, pulverigen Niederschlag hervor, der in Säuren unlöslich, aber in Ammoniak leichtlöslich ist und aus einer Verbindung von Molybdänsäure und Phosphorsäure, nebst etwas Ammoniak und Wasser, besteht.

Das Molybdänmetall ist silberweiss und sehr hart und strengflüssig. Mit Sauerstoff bildet es, ausser der Molybdänsäure, noch ein Oxydul, ein Sesquioxyd und ein Oxyd. Molybdänsaures Molybdänoxid ist intensiv blau, wie die entsprechende Wolframverbindung.

Vanadin (V).

— 1830 von Sefström entdeckt. —

517. Ausser in einigen seltenen Mineralien kommt das Vanadin zwar in manchen Eisenerzen und anderen Gesteinen vor, jedoch nur in so geringer Menge, dass seine Abscheidung daraus grossen Schwierigkeiten unterliegt. In seinem chemischen Verhalten hat es theils mit dem Molybdän, theils mit dem Chrom vielfache Aehnlichkeit. Die höchste Sauerstoffverbindung ist eine braunrothe Säure, Vanadinsäure (VO_3). Ausserdem bildet es mit Sauerstoff noch ein Oxyd und ein Oxydul.

Antimon, Stibium (Sb).

(Aeq.-Gew. = 120 [Spiessglanzmetall]. — Specif. Gew. = 6,7.)

— Antimonmetall seit dem 15. Jahrhundert, Antimonverbindungen seit den ältesten Zeiten bekannt. —

518. Das Antimon hat ein blättrig-krystallinisches Gefüge und einen weissen Metallglanz, wie das Wismuth, nur ohne den röthlichen Schein des letzteren; an Sprödigkeit steht es demselben noch voran, denn es kann in einem Mörser leicht zu Pulver zerrieben werden. Sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 450°C . Gegen das thierische Leben treten die löslichen Antimonpräparate als offene Feinde auf, und die Folge davon ist, dass der Magen sich anstrengt, die in ihn gebrachten derartigen Verbindungen wieder aus dem Körper herauszuschaffen. Dies geschieht durch Erbrechen, und hierdurch gerade ist das Antimon zu einem sehr wichtigen Arzneimittel geworden.

Darstellung. Das Antimon kommt hauptsächlich mit Schwefel verbunden als Grauspiessglanzerz in der Natur vor. Um aus letzterem metallisches Antimon darzustellen, braucht man es nur mit Eisenfeile zusammenzuschmelzen; es erzeugt sich dann leichteres Schwefeleisen und schwereres Antimonmetall, welches durch Umschmelzen mit Soda von dem zurückgehaltenen Eisen befreit wird.

Legirungen. Die wichtigste Antimonlegirung ist das aus Blei und $\frac{1}{4}$ Antimon dargestellte Letternmetall der Buchdrucker. Britanniametall s. 502.

Antimonige Säure, sonst Antimonoxyd (SbO_3).

519. *Versuch.* An der Luft verändert sich das Antimon nicht; erhitzt man aber ein Stückchen davon auf Kohle vor dem Löthrohre, so schmilzt es bald und verbrennt mit weisser Flamme zu antimoniger Säure (Oxyd), welche theils als weisser Dampf entweicht, theils sich als Beschlag auf der Kohle absetzt. Lässt man die geschmolzene Metallkugel langsam erkalten, so verdichtet sich die antimonige Säure zu Krystallen, welche um das Metall herum ein Spalier von weissen Spiessen bilden. In eine Papierkapsel geworfen, zerspringt die weissglühende Kugel dagegen zu unzähligen Körnchen, die einige Zeit glühend umherhüpfen und auf ihrem Wege pulverige antimonige Säure zurücklassen. Das meiste Antimon enthält Spuren von Arsen, daher der Knoblauchgeruch, den man fast immer beim Schmelzen desselben wahrnimmt. Die antimonige Säure ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, dagegen in starker Salzsäure löslich. Als Hydrat (SbO_3, HO) verhält sie sich gegen starke Basen wie eine schwache Säure, gegen starke Säuren wie eine schwache Basis.

Antimonsäure (SbO_5).

520. *Versuch.* Man erhitze etwas Antimonpulver mit ganz starker Salpetersäure: es tritt ein ähnlicher Fall ein, wie beim Zinn, das Metall wird nämlich zu einem weissen Pulver zerfressen, welches aus Antimonsäure-Hydrat, der höchsten Oxydationsstufe des Antimons, besteht. Wendet man schwächere Salpetersäure an, so besteht das Pulver aus einem Gemenge beider Oxydationsstufen, aus Antimonsäure und antimoniger Säure. Ein wasserreicheres Hydrat erhält man beim Vermischen von Antimonchlorid mit Wasser durch Zerfallen desselben in Antimonsäure und Salzsäure. Die Hydrate sind weisse, in Wasser und Säuren unlösliche Pulver; durch Erhitzen geben sie das Wasser ab und werden zu Antimonsäure-Anhydrid, welches eine blassgelbe Farbe besitzt und beim Glühen Sauerstoff abgibt und sich in eine weisse Verbindung von Antimonsäure und antimoniger Säure umwandelt. Antimonsäure ist eine sehr schwache Säure.

Antimonsaures Kali (KO, SbO_5). Wirft man ein Gemenge von 1 Thl. Antimon und 4 Thln. Salpeter in einen glühenden Schmelztiegel, so entsteht eine Verpuffung und im Rückstande befindet sich antimonsaures Kali, welches sich bei längerem Kochen in Wasser auflöst und als ein Reagens auf Natronsalze benutzt wird, da die Antimonsäure mit dem Natron zu einem sehr schwerlöslichen Salze zusammentritt.

Die Antimonsäure kann, wie die Phosphorsäure (226), in verschiedenen Modificationen, als Meta- und Pyro-Antimonsäure, auftreten.

Antimon und Chlor.

521. Den Sauerstoffverbindungen entsprechend giebt es zwei ähnlich zusammengesetzte Chlorstufen des Antimons. Die höchste, Antimonchlorid (SbCl_5), bildet sich direct beim Erhitzen von Antimon mit trockenem Chlorgas (174).

Antimonchlorür (SbCl_3). *Versuch.* 20 Grm. graues Schwefelantimon werden in einem geräumigen Kochfläschchen mit 80 Grm. Salzsäure übergossen und in einem Sandbade, anfangs sehr mässig, später aber bis zum Kochen erhitzt; das in reichlicher Menge entweichende Schwefelwasserstoffgas wird in Kalkmilch (337) geleitet, von der es vollständig verschluckt wird. Aus Schwefelantimon und Chlorwasserstoff bilden sich Schwefelwasserstoff und Antimonchlorür, sonst salzsaures Antimonoxyd genannt. Nach mehrtägiger Ruhe giesst man die geklärte Flüssigkeit ab; sie hält das Antimonchlorür aufgelöst. Destillirt man die Flüssigkeit, so geht erst Wasser und freie Salzsäure, zuletzt wasserfreies Antimonchlorür über, welches zu einer weichen, weissen, krystallinischen Masse erstarrt. An der Luft zerfliesst dieselbe durch Anziehen von Wasser zu einer rauchenden, öligen, höchst ätzenden Flüssigkeit, die man sonst Spiessglanzbutter nannte.

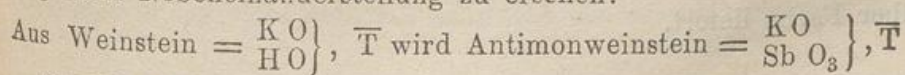
Bruniren. *Versuch.* Von der Antimonchlorür-Lösung reibe man einige Tropfen anhaltend auf einem Eisenbleche ein: dasselbe erlangt eine braune, bronzartige Farbe, weil sich eine dünne, sehr festhaftende Rinde von Eisenoxyd und Antimon erzeugt. Man schützt auf diese Weise Eisenwaaren, insbesondere die Flintenläufe, gegen schnelleres Rosten.

Calciumsulfhydrat. Die als Nebenproduct bei dem ersten Versuche gewonnene Flüssigkeit, die man durch Filtration der Kalkmilch erhält, ist als Kalkhydrat (CaO, HO) anzusehen, worin aller Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist (CaS, HS). Daher die obige Benennung. Sie hat die Eigenschaft, die Haare in der Haut so locker zu machen, dass man sie leicht ausrupfen kann, wie man finden wird, wenn man ein Stückchen Kalbfell kurze Zeit darin weichen lässt. Man kann sie deshalb als Enthaarungsmittel in den Gerbereien benutzen.

Zersetzung durch Wasser. *Versuch.* Von der Antimonchlorürlösung vermische man 1 Thl. mit der 10fachen Menge heissen Wassers: es entsteht, ähnlich wie bei der Wismuthlösung, eine Zersetzung und Trübung; der Niederschlag ist antimonige Säure mit etwas Antimonchlorür (Algarothpulver). Man wässet denselben durch Absetzen, Abgiessen des Flüssigen und Wiederaufgiessen von Wasser einigemal aus und digerirt ihn dann noch 1 Stunde mit einer warmen Sodalösung, welche das Chlorür vollends auszieht. Der nochmals ausgewaschene Niederschlag giebt getrocknet ein weisses Pulver von antimoniger Säure; man erhält also hier auf nassem Wege dasselbe Präparat, wie durch Glühen des Antimonmetalls (519).

Antimon- oder Brechweinstein.

522. *Versuch.* Man bringe in einer Porcellanschale 100 C. C. destillirtes Wasser zum Kochen und rühre während des Siedens ein Gemisch von 5 Grm. antimoniger Säure und 6 Grm. gestossenem Weinstein (*Cremor tartari*) darunter. Wenn die Flüssigkeit reichlich bis zur Hälfte eingekocht ist, wird sie kochend filtrirt und die Hälfte davon in 50 C. C. starken Weingeist gegossen, die andere Hälfte aber ruhig hingestellt. In beiden Fällen erhält man ein weisses Salz, Brechweinstein; in dem letzteren Falle in Gestalt von durchsichtigen, farblosen Krystallen, die mit der Zeit trübe und weiss werden, in dem ersteren aber in der Form eines zarten, weissen Pulvers, weil der Brechweinstein in Weingeist unlöslich ist und durch denselben sonach aus seiner Lösung niedergeschlagen wird. Der Vorgang ist aus der folgenden Nebeneinanderstellung zu ersehen:



+ HO. An die Stelle des chemisch gebundenen Wassers im Weinstein tritt antimonige Säure. Der Name schon deutet auf die medicinische Benutzung dieses Doppelsalzes hin; es ist das gewöhnlichste Brechmittel. 1 Theil davon in 250 Thln. Malaga- wein gelöst, giebt den bekannten Brechwein. 1 Theil Brech- weinstein braucht 15 Thle. kaltes Wasser zur Auflösung.

Dreifach-Schwefelantimon (SbS_3).

(Antimoniges Sulfid.)

523. Man unterscheidet von diesem dreierlei Modificationen:

a. Krystallinisches, graues. In dieser Verbindung finden wir das Antimon am häufigsten in der Natur; das natürliche Schwefelantimon (Grauspiessglanzerz) hat eine grauschwarze Farbe und bildet metallglänzende, rhombische Krystalle oder strahlige, krystallinische Massen. Das ausgeschmolzene (*Antimonium crudum*) hat auf dem Bruche das Ansehen, als sei es aus lauter kleinen, glänzenden Nadeln oder Spiessen zusammengefügt. Dieses Ansehens wegen erhielt es den Namen Spiessglanz oder Schwefelspiessglanz. Es ist schon in der Flamme eines Lichtes schmelzbar und kann daher aus den Steinarten, mit denen es gemengt vorkommt, durch blosses Aussaigern gewonnen werden. In der Rösthitze verwandelt es sich in schweflige Säure und antimonige Säure; unvollkommen geröstet, lässt es sich zu einem braunen Glase (Spiessglanzglas) zusammenschmelzen, das aus Schwefelantimon und antimoniger Säure besteht. Gestossen stellt es ein grauschwarzes, flimmerndes Pulver dar, welches von dem Landmanne als eins der bekanntesten Hausmittel bei Thierkrankheiten angewendet wird. Im gewöhnlichen Verkehr nennt man dasselbe schlechtweg Antimonium, versteht aber darunter Schwefelantimonium.

b. Amorphes, orangefarbenes. *Versuch.* Zu einer Lösung von Brech Weinstein oder Antimonchlorür in Wasser giesse man Schwefelwasserstoffwasser: man erhält einen pomeranzenfarbenen Niederschlag von Schwefelantimon, der beim Trocknen dunkler, bei stärkerem Erhitzen schwarz und krystallinisch wird. Hierdurch lassen sich die Antimonverbindungen sehr gut erkennen, da kein anderes Metall ein Schwefelmetall von rothgelber Farbe liefert.

c. Amorphes, rothbraunes. *Versuch.* Man koche ein wenig gepulvertes graues Schwefelantimon mit Kalilauge, lasse absetzen und tröpfe zu der abgegossenen Flüssigkeit eine Säure: man erhält einen rothbraunen Niederschlag, der ebenfalls Schwefelantimon ist, welches sich durch das Kali gelöst hatte. Dieses Schwefelantimon, welches in den Apotheken den Namen mineralischer Kermes führt, enthält noch antimonige Säure und Kali und ist feiner zertheilt, als das schwarze, wodurch es die braune Farbe erhält; noch grösser ist die Zertheilung bei dem orangefarbenen, welches bei dem vorigen Versuche aus dem Brechweinstein dargestellt wurde.

Die hier erwähnten drei Verbindungen, das orangerothe, braunrothe und schwarze Schwefelantimon, haben eine ganz gleiche Zusammensetzung; sie sind ein und derselbe Körper, nur in verschiedenen isomerischen Zuständen.

Fünffach-Schwefelantimon (SbS_5).

(Antimonsulfid).

524. Schlippe'sches Salz. *Versuch.* In eine Flasche bringe man 10 Grm. Aetznatron, 5 Grm. Schwefelblumen und 100 C. C. Wasser, verstösle sie und lasse sie, unter öfterem Umschütteln, einige Tage an einem warmen Orte stehen: die gelbe Lösung enthält NaS , welches sich wie eine Basis verhält, NaO , S_2O_2 und Schwefel. Schüttet man nun 15 Grm. feingepulvertes graues Schwefelantimon hinzu und stellt die Mischung abermals einige Tage unter häufigem Durchschütteln an einen warmen Ort, so erzeugt sich zunächst aus SbS_3 durch Aufnahme von 2 Aeq. Schwefel SbS_5 oder Fünffach-Schwefelantimon, welches sich wie eine Säure verhält; weiterhin aber tritt dieses mit dem Schwefelnatrium zu einer Verbindung zusammen, welche leicht in blassgelben, tetraëdrischen Krystallen erhalten wird, wenn man die von dem Bodensatze abfiltrirte Flüssigkeit bis nahe zur Hälfte eindampft und langsam erkalten lässt. Die Krystalle sind unter dem Namen Natrium-Sulfantimoniat oder Schlippe'sches Salz bekannt, ihre Zusammensetzung ist $3\text{NaS}, \text{SbS}_5 + 18\text{HO}$.

Goldschwefel. Aus dem Schlippe'schen Salze bereitet man das in der Pharmacie unter dem Namen Goldschwefel vorkommende amorphe Fünffach-Schwefelantimon dadurch, dass man

es in 5 bis 6 Thln. Wasser löst und die Lösung in Schwefelsäure giesst, welche man vorher mit etwa 30 Thln. Wasser verdünnt hat. Aus 3 NaS und 3 HO werden dabei 3 NaO , SO_3 und 3 HS , während sich das dunkel orangefarbene SbS_5 ausscheidet. Man hat diese Operation an einem luftigen Orte vorzunehmen, damit das freiwerdende Schwefelwasserstoffgas weggeweht werde.

Schwefelsalze oder Sulfosalze.

525. Das im vorigen Versuche dargestellte Natrium-Sulfantimoniat mag noch dazu dienen, um nachzuweisen, dass gewisse Schwefelverbindungen sich wie Basen, Sulfobasen, andere wie Säuren, Sulfosäuren, verhalten, und dass beide sich mit einander zu Salzen, Sulfosalzen, vereinigen. Man kann die letzteren als Sauerstoffsalze ansehen, in denen der Schwefel, sowohl in der Basis als auch in der Säure, die Stelle des Sauerstoffs vertritt.

NaO , SbO_5 = Sauerstoffsalz (antimonsaures Natron)

3 NaS , SbS_5 = Schwefelsalz (Natrium-Sulfantimoniat).

Wie die elektropositiven Metalle mit Sauerstoff Sauerstoffbasen geben, so geben sie mit Schwefel Sulfobasen, als da sind: KS , NaS , NH_4S , FeS , Fe_2S_3 u. a. Sulfurete. Ebenso verhalten sich viele Verbindungen der elektronegativen Metalle und der Metalloide mit Schwefel, den Sauerstoffsäuren entsprechend, wie Sulfosäuren, als: HS , SC_2 , AsS_5 , SbS_5 u. a. Sulfide etc. Von den als Mineralien vorkommenden zusammengesetzten Schwefelmetallen sind viele als unlösliche Sulfosalze anzusehen.

Arsen, Arsenicum (As).

(Aeq.-Gew. = 75. — Specif. Gew. = 5,8.)

— In einigen seiner Verbindungen schon seit den ältesten Zeiten bekannt. —

526. Giftig wie Arsenik ist ein sprichwörtlicher Ausdruck geworden; er zeigt, dass von dieser Seite das Arsen und seine Verbindungen bereits bekannt und berüchtigt genug sind. In der That steht es auch unter den Metallgiften oben an und wirkt schon in den kleinsten Quantitäten tödtlich, wenn nicht schnell Gegenmittel angewendet werden. Glücklicher Weise hat

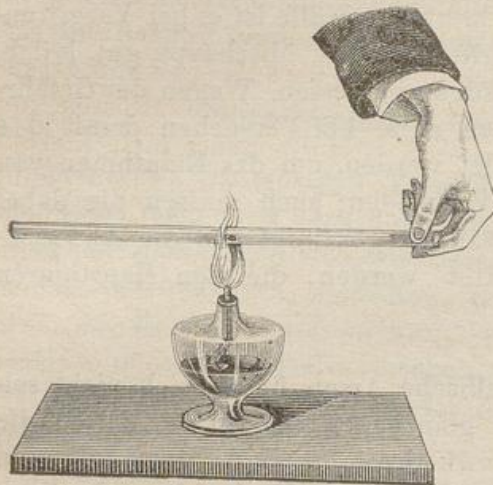
man in der neueren Zeit in dem Eisenoxydhydrat ein Mittel entdeckt, durch welches die meisten Arsenverbindungen in dem Magen selbst unlöslich und damit für einige Zeit unschädlich gemacht werden können (*Antidotum Arsenici* 401). Bis zur Herbeischaffung dieses Mittels und ärztlicher Hülfe ist es bei Vergiftungen durch Arsen, wie bei Vergiftungsfällen überhaupt, gut, Milch, Eiweiss, Seifenwasser oder Zucker zu geniessen. Wegen der Gefährlichkeit der Arsenverbindungen muss bei Versuchen damit die höchste Vorsicht angewendet werden, um das Einathmen von deren Staub oder Dampf zu vermeiden; auch müssen die dabei gebrauchten Gefässe aufs Sorgsamste gereinigt und die Abwaschflüssigkeiten an Orte geschüttet werden, die den Hausthieren nicht zugänglich sind.

Arsenmetall. Das metallische Arsen findet sich nicht selten als ein bleigraues, stark glänzendes Erz in der Erde; die Bergleute nennen es Scherbenkobalt, weil es gewöhnlich in flachen, scherbenartigen Stücken vorkommt und beim Schmelzen verfliegt. In den Apotheken wird meistens das künstlich bereitete Arsenmetall, welches blättrige, glänzende, spröde Krusten darstellt, die aber an der Luft bald bunt anlaufen und endlich zu grauen, glanzlosen Stücken zerbröckeln, unter dem Namen Fliegenstein vorrätig gehalten. Wird dieses mit Wasser gekocht, so löst sich die Haut von oxydirtem Arsenik (arseniger Säure) auf, und man erhält eine sehr giftige Flüssigkeit (Fliegenwasser). Auf dem übrigbleibenden Metalle erzeugt sich von Neuem eine Oxydschicht und es erklärt sich hieraus leicht, warum man nach einiger Zeit mit demselben wieder neues Giftwasser kochen kann, ohne dass man eine merkliche Abnahme des Fliegensteins verspürt.

Versuch. Man bringe ein Stückchen Arsenmetall von der Grösse eines Hirsekornes in eine Glasröhre, halte diese an dem einen Ende zu und erwärme sie: das Arsen verdampft schon bei 180°C. , ohne erst zu schmelzen, und setzt sich an dem oberen Theile der Röhre als ein glänzender, schwarzer Spiegel an; dabei entwickelt sich zugleich ein knoblauchähnlicher, widerwärtiger Geruch, der dem Arsendampfe eigenthümlich ist. Diese beiden Kennzeichen werden als ein Paar sehr genaue

Proben benutzt, um das Arsen in anderen Körpern zu entdecken. Phosphor, wenn er an der Luft liegt, riecht ebenfalls knoblauch-

Fig. 159.



artig. Deutet dies schon auf eine Aehnlichkeit dieser beiden Stoffe hin, so wird diese noch dadurch in auffälliger Weise erhöht, dass das Arsen auch in seinen Verbindungen mit anderen Körpern sich dem Phosphor sehr ähnlich verhält.

Darstellung. Aus dem angegebenen Verhalten des Arsens in der Hitze erhellt, dass bei seiner künstlichen Darstellung oder Reinigung

der Sublimationsprocess angewendet werden muss. Man erhitzt zu dem Ende das rohe Arsenmetall, oder das am häufigsten vorkommende, aus Arseneisen und Schwefeleisen bestehende Erz, Arsenikkies, oder arsenige Säure (AsO_3) und Kohle, ohne dass Luft hinzutreten kann, und verdichtet die erzeugten Arsen-dämpfe durch Abkühlung in geschlossenen Gefässen.

Arsenige Säure oder weisser Arsenik (AsO_3).

527. Versuch. Der bei dem vorigen Versuche erhaltene Arsenspiegel wird noch einmal, aber bei offener Röhre, gelinde erhitzt: er verwandelt sich in einen farblosen Dampf, der sich dem kälteren Theile der Röhre theils in kleinen durchsichtigen Krystallen, theils als weisses Pulver ablagert und durch gelindes Erhitzen von einer Stelle zur andern getrieben werden kann. Mit der Loupe betrachtet erscheinen diese Krystalle als kleine, vierseitige Doppelpyramiden (Octaëder); ihre Bestandtheile sind: Arsen und Sauerstoff, ihre Namen: arsenige Säure, weisser Arsenik oder Rattengift. Der Dampf derselben ist ohne Geruch. Wenn im gewöhnlichen Leben die Rede von Arsenik ist, so versteht man unter diesem Namen immer den

weissen Arsenik. In kaltem Wasser löst sich der weisse Arsenik schwer und sehr langsam auf, beim Kochen etwa in 12 Theilen; die Lösung reagirt schwach sauer und hat einen unangenehmen Geschmack.

Darstellung. Man gewinnt den weissen Arsenik im Grossen: a. als Nebenproduct beim Rösten der Zinn-, Silber- und Kobalterze, in denen immer kleinere oder grössere Mengen von Arsenverbindungen vorkommen; b. als Hauptproduct durch Rösten von Arsenikkies ($\text{FeAs} + \text{FeS}_2$), dessen drei Elemente sich hierbei mit dem Sauerstoff der Luft verbinden; das oxydirte Eisen bleibt zurück, Arsen und Schwefel werden als AsO_3 und SO_2 verflüchtigt. Die letzteren lässt man aus den Flammenöfen in weite Canäle (Giftfänge) treten und darin so lange hin und her ziehen, bis sich der Dampf der arsenigen Säure abgekühlt und als ein weisses Pulver (Giftmehl) abgesetzt hat. Die schweflige Säure entweicht am Ende des Giftfanges in die Luft.

Arsenglas. Sublimirt man das Giftmehl noch einmal in eisernen Kesseln mit aufgesetzten, trommelartigen, eisernen Verdichtungsapparaten, so kann man es dahin bringen, dass der in den letzteren verdichtete krystallinische Sublimat heiss genug wird, um zu einem durchsichtigen, schweren Glase zusammenzuschmelzen, welches auch einen Handelsartikel bildet. Diese glasartig-amorphe arsenige Säure ist leichter und schneller löslich, als die krystallisirte, und geht bei längerer Aufbewahrung (auch als Lösung) von Aussen nach Innen zu in eine undurchsichtige, milchglasähnliche, krystallinische Modification über (weisses Arsenglas), ohne dass ihre Zusammensetzung eine Aenderung erfährt. Ein abermaliges Beispiel, dass auch in festen Körpern die Molecüle ihre Lage verändern können (393).

Benutzung der arsenigen Säure.

528. Als Vergiftungsmittel wird der weisse Arsenik zum Töden der Ratten, Mäuse und anderer unbequemer Haus- und Feldthiere angewendet; hierzu darf nur gefärbter verkauft werden, da der ungefärbte dem Zucker und Mehl zu ähnlich sieht und leicht damit verwechselt werden kann. Am besten ist es, um Verschleppungen des Giftes zu verhindern, gebratene Speckhaut oder gekochte Fische auf Brettchen zu nageln und mit

Arsenikpulver zu bestreuen. Setzt man das Gift in Viehställen auf, so müssen die Futtertröge sorgfältig zugedeckt werden, damit die vergifteten Ratten das Gift nicht in dieselben ausbrechen können. Empfehlenswerther sind Phosphorlatwerge und Phosphorpillen.

Die arsenige Säure wirkt fäulnisswidrig, wie das Quecksilberchlorid; aus diesem Grunde reibt man die zum Ausstopfen bestimmten Thierhäute auf ihrer Fleischseite damit ein. Leichname von durch Arsenik getödteten Personen erfahren eine so langsame Zersetzung, dass man sie noch nach Jahren ausgraben und den Arsengehalt in ihnen nachweisen konnte.

In der Glühhitze kann die arsenige Säure oxydirend auf andere Körper wirken; so wird sie von den Glasmachern in das schmelzende Glas geworfen, um dessen dunkle Farbe hell zu machen. Sie wirkt hierbei wie der Braunstein (412), sie giebt ihren Sauerstoff an die Kohle und das Eisenoxydul des Glases ab und verwandelt erstere in entweichendes Kohlenoxydgas, letzteres in hellfarbiges Eisenoxyd. Von den Hutmachern wird eine Lösung von weissem Arsenik und Quecksilber in Salpetersäure als „Beize“ angewendet, um den Hasenharen ihren glatten, das Zusammenfilzen verhindernden Ueberzug zu entziehen.

Arsenigsaure Salze.

529. Die arsenige Säure verhält sich nur als eine schwache Säure; ihre Salze werden beim Erhitzen zerlegt; auf glühende Kohle gestreut, verbreiten sie den knoblauchähnlichen Geruch des Arsendampfes. Allgemeiner bekannt sind nur die folgenden.

Arsenigsaures Kali. *Versuch.* Werden 1 Grm. arseniger Säure und 2 Grm. Pottasche mit 25 C. C. Wasser übergossen und erwärmt, so löst sich der weisse Arsenik sehr leicht auf und man erhält eine alkalische Lösung von arsenigsaurem Kali. Eine höchst verdünnte Lösung davon findet unter dem Namen „*Solutio Fowleri*“ in der Heilkunde Anwendung.

Arsenigsaures Kupferoxyd. *Versuch.* Die Hälfte dieser Flüssigkeit versetze man nach und nach mit einer Lösung von 1,5 Grm. Kupfervitriol in 25 C. C. heissem Wasser: es wird ein gelbgrüner Niederschlag entstehen, der beim Trocknen in Dunkelgrün übergeht. Dieses arsenigsaure Kupferoxyd

kommt unter dem Namen Scheel'sches Grün oder Mineralgrün im Handel vor.

Arsenig-essigsäures Kupferoxyd. *Versuch.* Die andere Hälfte der Lösung von arsenigsaurem Kali wird in einem Kochfläschchen ebenfalls mit einer Auflösung von 1,5 Grm. Kupfervitriol in 25 C. C. Wasser, ausserdem aber noch so lange, als ein Brausen erfolgt, mit Essigsäure (concentrirtem Essig) versetzt, mit dem entstandenen Niederschlage 5 Minuten lang gekocht und dann in eine Schüssel mit heissem Wasser gestellt, so dass sie sehr langsam erkaltet. Man erhält auf diese Weise nach 24stündiger Ruhe eine Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsäurem Kupferoxyd, die ihres herrlichen Grüns wegen leider eine ganz allgemeine Verbreitung als Malerfarbe gefunden hat. Von den unzähligen Namen derselben sind: Schweinfurter-, Englisch-, Mitis-, Patent-, Neuwieder- und Wiener-Grün die bekanntesten. Diese Farbe wirkt fast ebenso giftig als der weisse Arsenik, es kann daher nicht ernstlich genug zur Vorsicht bei Benutzung derselben vermahnt werden; sie kann selbst als Anstrich und Tapete in Stuben, zumal Schlafstuben, gefährlich werden, da sie nicht bloss durch Abstäuben, sondern auch, namentlich in feuchter Lage, durch Erzeugung flüchtiger Arsenverbindungen die Zimmerluft zu vergiften vermag. Mit Giftgrün gefärbte oder bemalte Papiere, Kleidstoffe, Spielwaaren, Pfefferkuchen u. a. haben ausserdem schon oft Anlass zu Vergiftungsfällen gegeben. Andere arsenhaltige Farben sind: Rauschgelb (531), das aus Rothholz dargestellte sogenannte Cochenilleroth und gewisse Anilinfarben.

Arsensäure (AsO_5).

530. Wird arsenige Säure mit Salpetersäure gekocht, so nimmt sie von letzterer noch 2 Aeq. Sauerstoff auf und wird zu Arsensäure, welche leicht löslich in Wasser und weniger giftig ist als die arsenige Säure. Diese zwei Aequivalente Sauerstoff giebt sie leicht wieder an andere Körper ab, man braucht sie daher als gelindes Oxydationsmittel, so namentlich zur Oxydation des Anilins, um daraus die herrlichen Anilinfarben darzustellen. Schweflige Säure wird durch sie zu Schwefelsäure, sie selbst aber zu arseniger Säure; dieses Verhalten wird in der analytischen Chemie benutzt, um die Arseniksäure zu arseniger Säure zu reduciren.

Mit Kali verbunden erhält man die Arsensäure, wenn man arsenige Säure und Salpeter bis zum Schmelzen erhitzt. Das so dargestellte arseniksaure Kali, welches in schönen vierseitigen Säulen krystallisirt, wurde bisher in grossen Mengen in den Kattundruckereien verbraucht, nicht sowohl, um Farben damit zu erzeugen, als vielmehr, um, mit Thonbrei gemengt, die Entstehung von Farben (das Einfärben) an gewissen Stellen zu verhindern (Reservage oder Schutzpapp).

Arsen und Schwefel.

531. Mit Schwefel liefert Arsen die folgenden drei Verbindungen:

Zweifach-Schwefelarsen oder unterarseniges Sulfid (AsS_2). Das in der Natur in rubinrothen, durchsichtigen oder durchscheinenden Krystallen vorkommende Mineral führt die Namen Realgar oder rothes Schwefelarsen. Das in den Arsenikhütten durch Destillation von Arsenikkies und Schwefelkies dargestellte braunrothe, amorphe rothe Arsenikglas ist ein Gemenge von Zweifach- und Dreifach-Schwefelarsen und arseniger Säure. Feuerwerkssätzen ertheilt dasselbe eine blendend weisse Farbe (indianisches Weissfeuer).

Dreifach-Schwefelarsen oder arseniges Sulfid (AsS_3). *Versuch.* Man löse etwas arsenige Säure in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure durch Kochen auf und giesse zu der Lösung Schwefelwasserstoffwasser: es entsteht eine Fällung von citrongelbem Schwefelarsen, indem an die Stelle der 3 Aeq. Sauerstoff 3 Aeq. Schwefel treten. Auf diese Weise lässt sich das Arsen sehr gut in Flüssigkeiten entdecken und daraus abscheiden, denn ausser dem Arsen geben nur noch die Cadmium- und Zinnoxysalze gelbe Niederschläge mit Schwefelwasserstoffwasser. Durch Schwefelammonium wird das Schwefelarsen wieder aufgelöst.

Rauschgelb. Dieselbe Schwefelverbindung kommt auch natürlich vor und bildet dann gelbe, goldähnlich glänzende, blättrige Massen, weshalb sie auch die Namen Operment oder Auripigmentum (Goldfarbe) erhielt. Man benutzte sie, feingemahlen, sonst als Anstrichfarbe (Königsgelb); es ist aber auch vor dieser Farbe allen Ernstes zu warnen, da sie an sich giftig ist und auch die Luft zu vergiften vermag. Das in den Arsenik-

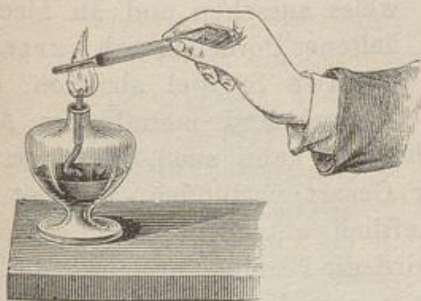
werken durch Sublimation von weissem Arsenik und Schwefel künstlich erzeugte gelbe Arsenikglas hat das Ansehen von gelbem Wachs oder Porcellan und besteht zum grössten Theile aus arseniger Säure mit etwas beigemengtem Schwefelarsen.

Das der Arsensäure entsprechende Fünffach-Schwefelarsen oder Arsensulfid (AsS_5) ist gelb und dem Dreifach-Schwefelarsen ähnlich.

Reduction der Arsenverbindungen (Arsenikproben).

532. *Versuch.* Man ziehe eine Glasröhre in eine Spitze aus, lege in dieselbe ein Körnchen arseniger Säure und darüber

Fig. 160.



einen Splitter von Holzkohle, und erhitze dann die Röhre so in einer Weingeistflamme, dass die Stelle, wo die Kohle liegt, zuerst, die Spitze der Röhre aber zuletzt ins Glühen kommt; das Glas wird sich inwendig über der Kohle mit einem schwarzen Metallspiegel überziehen, weil

den Dämpfen der arsenigen Säure, während sie über die glühende Kohle streichen, ihr Sauerstoff entzogen wird. Dies ist eine der sichersten Methoden, um kleine Quantitäten von arseniger Säure oder Arsensäure zu entdecken.

Auch Schwefelarsen und Arsensalze lassen sich auf diesem Wege zu spiegelndem Metall reduciren, nur muss man in solchem Falle statt der Kohle Soda und Cyankalium (und eine nicht ausgezogene Glasröhre) anwenden, um den Schwefel etc. von dem Arsen zu trennen und zu binden. Ein sehr kräftiges Reductionsmittel ist auch der Wasserstoff, wie der folgende Versuch lehrt.

Arsenwasserstoff (AsH_3).

533. *Versuch.* Man werfe in ein kleines Kochfläschchen einige Stückchen Zink und entwickle daraus durch verdünnte

Schwefelsäure Wasserstoffgas, das man durch eine ausgezogene Glasröhre entweichen lässt und nach einiger Zeit anzündet (87); man erhält auf diese Weise eine Wasserstofflampe. Hält man ein glasirtes Porcellanschälchen einige Augenblicke in die Flamme, so bemerkt man daran nur einen Ring von kleinen Wassertröpfchen, die sich beim Verbrennen des Wasserstoffs bil-

Fig. 161.



den und an dem kalten Porcellan verdichten. Taucht man nun ein Hölzchen in Schweinfurter Grün, so dass nur einige Stäubchen dieser Farbe daran hängen bleiben, und wirft es in das Gläschen, so wird die Flamme nach dem Wiederanzünden des Glases bläulich-weiss aussehen und an hineingehaltenes Porcellan schwarze oder braune Spiegel absetzen; diese Spiegel sind metallisches Arsen.

Wie Schwefel und Phosphor, so kann auch das Arsen sich mit dem Wasserstoff zu einer Gasart verbinden, die mit dem freien Wasserstoff gemeinschaftlich entweicht und verbrennt. Durch einen kalten Körper wird die Flamme bis unter die Temperatur abgekühlt, die das Arsen zum Verbrennen braucht; das letztere verdichtet sich daher an dem Porcellan, gerade so, wie sich Kohlenstoff oder Russ an demselben ablagert, wenn wir es in eine Kerzenflamme halten. Der Kohlenstoff scheidet sich als ein staubähnliches Pulver, das Arsen als ein zusammenhängender Spiegel ab. Man nennt diese unglaublich empfindliche Prüfungsmethode nach ihrem Erfinder die Marsh'sche Arsenikprobe. Dass man sich dabei vor dem Einathmen des entweichenden Gases (insbesondere des unverbrannten) zu hüten habe, folgt schon aus dem früher Bemerkten; hier ist aber doppelte Vorsicht nothwendig, da das Arsenwasserstoffgas die giftigste Luftart ist, welcher schon einige Chemiker zum Opfer fielen.

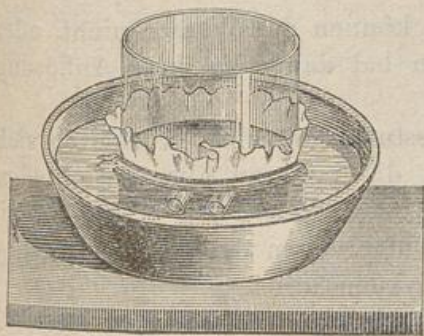
534. Antimonwasserstoff (SbH_3). Versuch. Man wiederhole denselben Versuch, nur mit der Abänderung, dass man statt des Schweinfurter Grüns Brechweinstein anwendet; auch hier erhält man schwarze Flecken auf Porcellan, die aber dunkler sind und oft ein russiges Ansehen haben; sie bestehen aus metallischem

Antimon. Um die Antimonflecken sicherer von den Arsenflecken zu unterscheiden, tröpfe man etwas Chlorkalklösung auf dieselben: die Antimonspiegel bleiben unverändert, die Arsenspiegel dagegen lösen sich augenblicklich auf.

Arsenscheidung durch Dialyse.

535. *Versuch.* Von einem etwas weiten Einmachegläse sprengte man auf die in Nro. 27 angegebene Weise die Boden-
 hälft ab und überbinde die ursprüngliche Oeffnung der oberen
 Hälfte mit Pergamentpapier, welches man vorher auf beiden Sei-
 ten mit Wasser angefeuchtet und mit einem Tuche wieder ab-
 gewischt hat. Der vorstehende Papierrand wird mit einem Faden
 Zwirn am Glase in die Höhe gebunden. Nun koche man aus Brot

Fig. 162.



und Wasser eine dünne
 Suppe, setze dieser eine ganz
 kleine Menge von in heissem
 Wasser gelöstem weissen
 Arsenik zu, schütte diese in
 das Gefäß, dessen Boden
 das Pergamentpapier bildet,
 und stelle das Gefäß auf
 zwei dünne Probirgläschen,
 die sich in einer Schüssel
 befinden. In die letztere
 wird so viel destillirtes Was-
 ser gegossen, bis dasselbe
 die Höhe der Suppenflüssig-

keit erreicht hat. Nach 24 Stunden versetze man einen Theil
 des destillirten Wassers mit einigen Tropfen Höllensteinlösung,
 dann mit einem Tropfen Salmiakgeist: es entsteht eine hellgelbe
 Trübung von arsenigsaurem Silberoxyd. Eine andere Portion
 vermische man mit Schwefelwasserstoffwasser und erwärme sie ge-
 lind: es bildet sich nach einiger Zeit ein citrongelber Nieder-
 schlag von Schwefelarsen. Am unzweideutigsten lässt sich end-
 lich das Arsen mit Hülfe der Marsh'schen Probe nachweisen.
 Von den löslichen Brotbestandtheilen ist nichts durch das Per-
 gamentpapier mit durchgegangen oder diffundirt. (Vergl.
 Endosmose und Exosmose).

Dialyse. Wie der weisse Arsenik, so verhalten sich die meisten krystallisirbaren Verbindungen (Krystalloide), z. B. Kochsalz und andere Salze, Zucker, Pflanzenbasen u. a., sie diffundiren durch Pergamentpapier, wie durch natürliche thierische und pflanzliche Membranen, wogegen die amorphen und in ihrer Lösung schleimigen Substanzen (Colloide), z. B. Eiweiss, Leim, Gummi, Stärkekleister etc., keine Diffusionsfähigkeit zeigen. Man kann also die Krystalloide und Colloide auf die angegebene Weise von einander trennen und benutzt dieses Verfahren zur Scheidung von Pflanzen- und Metallgiften aus Speisen, Mageninhalt u. a. Dieses Trennungsverfahren hat den Namen Dialyse, und der hierzu dienende Apparat den Namen Dialysator erhalten.

Rückblick auf die Metalle der Chromgruppe.

(Zinn, Wismuth, Chrom, Antimon, Arsen etc.)

1) Die Metalle dieser Gruppe können das Wasser nicht, oder doch nur schwierig zerlegen, man hat daher zu ihrer Auflösung concentrirte Säuren anzuwenden.

2) Die niedrigeren Oxydationsstufen derselben verhalten sich bald wie Basen, bald wie Säuren, die höheren aber entschieden nur wie Säuren.

3) Zinnsäure und Titansäure entsprechen der Formel RO_2 ;
 Chrom-, Wolfram- und Molybdänsäure " " RO_3 ;
 Antimonige und arsenige Säure " " RO_3 ;
 Antimon-, Arsen- und Wismuthsäure " " RO_5 .

4) Die Metalle dieser Gruppe, mit Ausnahme des Chroms, werden aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelmetalle niedergeschlagen. Die in Arsen-, Antimon- und Zinnoxidlösungen erzeugten Niederschläge werden durch Schwefelammonium wieder aufgelöst.

5) Schwefelantimon und Schwefelarsen sind Sulfosäuren oder Sulfide, sie verbinden sich mit Sulfobasen oder Sulfureten, z. B. Schwefelkalium, Schwefelnatrium, ähnlich wie Sauerstoffsäuren mit Sauerstoffbasen, zu Salzen, die Schwefelsalze oder Sulfosalze genannt werden.

6) Antimon und Arsen sind die einzigen Metalle, welche sich, ähnlich den Metalloiden, mit Wasserstoff zu gasförmigen Ver-

bindungen vereinigen. Deshalb, und weil sie in ihrem chemischen Verhalten mannigfache weitere Aehnlichkeit mit Stickstoff und Phosphor haben, können sie auch den Metalloïden zugezählt werden.

7) Manche chemische Verbindungen werden schon durch Vermischung mit einer grösseren Menge von Wasser zerlegt.

Rückblick auf die gesammten Metalle.

Metalle.

1) Alle Metalle haben einen eigenthümlichen starken Glanz, sind undurchsichtig und die besten Leiter für Wärme und Elektrizität.

2) Die meisten Metalle können bei langsamer Abkühlung krystallisiren (am häufigsten in Würfeln).

3) Alle Metalle sind schmelzbar, aber bei sehr verschiedenen Hitzgraden; viele lassen sich auch verdampfen.

4) Alle Metalle können sich mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor verbinden, mehrere auch mit Kohlenstoff und Stickstoff.

5) Ebenso vereinigen sie sich unter einander, wenn man sie zusammenschmilzt (Legirungen).

Metalloxyde.

6) Die meisten Metalle bilden mit Sauerstoff basische Oxyde. Fast alle Metalloxyde sind in Wasser unlöslich.

7) Von manchen Metallen kennt man nur eine Oxydationsstufe, die meisten aber haben zwei, einige sogar drei, vier, ja fünf Oxydationsstufen. Die höchsten davon verhalten sich wie Säuren.

8) Metalloxyde lassen sich aus den Metallen darstellen:

- a) Durch Auslegen in feuchte Luft.
- b) Durch Erhitzen bei Luftzutritt.
- c) Durch Wasserzersetzung bei gewöhnlicher Temperatur.
- d) Durch Wasserzersetzung in der Glühhitze.
- e) Durch Wasserzersetzung mit Hülfe einer Säure und Fällung mit einer starken Basis.

- f) Durch Behandlung mit concentrirten Säuren und Fällung mit einer starken Basis.
- g) Durch Erhitzen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali.
- 9) Die Metalloxyde lassen sich desoxydiren oder zu Metall reduciren:
 - a) Durch blosses Erhitzen (edle Metalle).
 - b) Durch Erhitzen mit Kohle.
 - c) Durch Erhitzen in Wasserstoffgas.
 - d) Durch ein oxydirbareres (elektropositiveres) Metall.
 - e) Durch den galvanischen Strom.

Schwefelmetalle.

10) Die Schwefelmetalle der leichten Metalle sind in Wasser löslich, die der schweren Metalle dagegen unlöslich.

11) Ein Metall hat gewöhnlich ebenso viele Schwefelungsstufen als Oxydationsstufen.

12) Schwefelmetalle können erzeugt werden:

- a) Unmittelbar durch Zusammenreiben oder Schmelzen von Schwefel und Metall, oder durch Erhitzen der Metalle in Schwefeldampf.
- b) Durch Zusammenbringen eines Metalloxyds oder Metallsalzes mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium.
- c. Durch Glühen von schwefelsauren Metallsalzen mit Kohle.

13) Der Schwefel kann den Schwefelmetallen entzogen werden:

- a) Durch Erhitzen an der Luft (Rösten).
- b) Durch ein elektropositiveres Metall.
- c) Durch Erhitzen in Wasserdämpfen.
- d) Durch Erhitzen mit starken Säuren.

14) Schwefelsalze sind Verbindungen von säureähnlichen Schwefelmetallen etc. mit basisähnlichen.

Chlormetalle.

15) Die meisten Chlormetalle sind krystallisirbar und im Wasser löslich. In der Regel verbindet sich ein Metall in ebenso vielen Verhältnissen mit Chlor, als es Oxydationsstufen hat.

16) Chlormetalle entstehen:

- a) Beim Zusammenbringen der Metalle (oder Metall-oxyde) mit Chlor.
- b) Beim Auflösen von Metallen oder Oxyden in Salzsäure.
- c) Beim Auflösen von Metallen etc. in Königswasser.
- d) Durch doppelte Wahlverwandschaft beim Vermischen von Chlormetallen mit Sauerstoffsalzen.

17) Das Chlor kann von den Metallen abgeschieden werden:

- a) Durch blosses Erhitzen (nur von den edlen Metallen).
- b) Durch Erhitzen in Wasserstoffgas.
- c) Durch ein elektropositiveres Metall.
- d) Durch eine stärkere Säure, z. B. Schwefelsäure.

Sauerstoffsalze.

18) Jede Säure bildet in der Regel mit jedem basischen Metalloxyd ein Salz, häufig mehrere (neutrale, saure, basische, 1-, 2- oder 3-basische Salze etc.).

19) Suboxyde müssen Sauerstoff aufnehmen, Superoxyde abgeben, ehe sie sich mit Säuren verbinden können.

20) Die meisten Salze sind krystallisirbar, bald mit, bald ohne Krystallwasser.

21) Gegen Wasser verhalten sich die Salze sehr verschieden, theils lösen sie sich leicht, theils schwer, theils gar nicht darin auf.

22) Salze können hervorgebracht werden:

- a) Durch Auslegen der Metalle an die Luft.
- b) Durch Auflösen derselben oder ihrer Oxyde in Säuren.
- c) Durch Zerlegung der Schwefelmetalle mit Säuren; auch durch freiwillige Verwitterung der Schwefelmetalle.
- d) Durch gegenseitige Zersetzung mittelst der prädisponirenden, einfachen oder doppelten Wahlverwandschaft.

23) Manche Salze verlieren ihre Säure schon durch blosses Erhitzen, indem diese entweicht (Kohlensäure), oder verbrennt (organische Säuren).

24) Die Salze lassen sich auf gleiche Weise zu Metallen reduciren, wie die Oxyde. Söll dies durch Glühen mit Kohle erreicht werden, so hat man noch eine starke Basis (Soda, Kalk) beizufügen, welche dem Salze die Säure entzieht.

Vorkommen der Metalle.

25) Die Natur liefert uns die Metalle hauptsächlich in folgenden fünf Formen: 1) unverbunden oder gediegen, 2) mit Schwefel verbunden als Kiese, Glanze und Blenden, 3) mit Arsen als Arsenmetalle, 4) mit Sauerstoff als Oxyde, 5) mit Sauerstoff und zugleich mit Säuren verbunden als Salze.

Von den bekannteren Metallen kommen am häufigsten vor:

1) gediegen: 2) als Schwefelmetalle: 3) als Arsenikmet.

Gold.	Blei.	Kobalt.
Platin.	Antimon.	Nickel.
Silber.	Kupfer.	Silber.
Wismuth.	Silber.	Eisen.
Quecksilber.	Quecksilber.	
Arsen.	Arsen.	
	Eisen.	
	Zink.	

4) als Oxyde:

Mangan.
Zinn.
Eisen.
Chrom.
Zink.
Uran.
Kupfer.

5) als Salze:

Kalium und Natrium.
Barium und Strontium.
Calcium und Magnesium.
Aluminium.
Zink und Eisen.
Blei und Kupfer.

Zusammenstellung der bekannteren chemischen Elemente.

Es ist sehr schwierig, die chemischen Grundstoffe so in Reihe und Glied zu bringen, dass ihre äusseren und inneren Eigenschaften, wie ihre Verwandtschaften zu einander, zu gleicher Zeit dadurch richtig angegeben werden. Nach ihrem physikalischen und chemischen Verhalten geordnet, lassen sie sich etwa in folgende Gruppen bringen:

Sauerstoff.

Fluor, Chlor, Brom, Jod, Cyan.

Schwefel, Selen, Tellur.

Phosphor, Stickstoff, Arsen, Antimon.

Kohlenstoff, Bor, Kiesel.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Zinn, Wismuth.

Gold, Platin, Platinmetalle.

Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Kadmium.

Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Uran.

Aluminium und andere Erdmetalle.

Magnesium, Calcium, Strontium, Barium.

Ammonium, Natrium, Kalium.

Wasserstoff.

In der nachfolgenden Zusammenstellung bilden die zwei Elemente, welche sich am unähnlichsten, am entgegengesetztesten sind: der elektronegativste (sauerste) Sauerstoff und das elektropositivste (basischste) Kalium, die beiden Endglieder einer Reihe; dann folgen auf den ersteren diejenigen Stoffe, die sich in ihren Eigenschaften und Verbindungen ähnlich wie Sauerstoff verhalten, auf das Kalium aber die diesem ähnlichen Stoffe. Da, wo die beiden Reihen zusammentreffen, findet man die unentschiedenen, bald negativ, bald positiv erscheinenden Elemente. Gilt es als ein Grundgesetz in der Chemie: dass die Körper mit um so grösserer Begierde sich mit einander verbinden, je unähnlicher sie sich sind, während die sich in ihren Eigenschaften ähnlichen Körper nur eine sehr geringe Neigung zur Vereinigung zeigen, so kann uns diese Reihenfolge zugleich ein ungefähres Bild von den Affinitäten der Elemente zu einander geben. Die weitauseinanderstehenden Stoffe haben nämlich grosse Lust, sich zu verbinden, die nahe zusammenstehenden nur geringe. Der Sauerstoff würde hiernach, wenn er wählen könnte, unter allen Elementen das Kalium am liebsten an sich ziehen, dann das Natrium, u. s. f., am gleichgültigsten dagegen würde er sich gegen das Fluor verhalten. Das Kalium zeigt auf der andern Seite die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff, weiter zu den Salzbildern, u. s. w., die geringste gegen seine Nachbarn und Verwandten, Natrium etc. Es muss jedoch ausdrücklich bemerkt werden, dass

diese Verwandtschaftsscala eine sehr schwankende ist und in vielen Fällen wesentliche Abänderungen erleidet. Eine Zusammenstellung der Elemente nach ihrer Werthigkeit oder Valenz findet sich unter den folgenden Verbindungsgesetzen.

—		+	
Sauerstoff.		Wasserstoff.	Kalium
Fluor	Negative, vorzugsweise Säuren bildende Elemente.		Natrium
Chlor			Lithium
Brom			Ammonium
Jod			Barium
Cyan			Strontium
Schwefel			Calcium
Selen			Magnesium
Phosphor			Aluminium
Stickstoff			Mangan
Kohlenstoff			Eisen
Bor			Zink
Kiesel			Kobalt
Arsen	Säuren		Nickel
Antimon			Cadmium
Gold		wie Basen bildende	Chrom
Platin		Kupfer Zinn	Uran
Silber		Quecksilber Blei	Wismuth

+

Theoretisches zu den chemischen Verbindungsgesetzen.

Vergl. S. 235 und 334.

Die durch eine unendliche Reihe von Beobachtungen und Versuchen im Gebiete der Chemie und Physik entdeckten wunderbaren Naturgesetze erwecken den Drang nach einem tieferen Einblick in die innere Structur der Körperwelt, denn nur hierdurch ist uns die Hoffnung gegeben, über die Ursachen jener Gesetze Aufschluss zu erlangen. Soweit jedoch unsere jetzigen Hilfsmittel reichen, sind wir nur im Stande, aus gewissen gegenseitigen Beziehungen einiger jener Naturgesetze Schlüsse zu ziehen, welche zur Grundlage für die Aufstellung einer allgemein angenommenen Hypothese geworden sind. Diese Hypothese besteht im Wesentlichen darin, dass man sich alle Körper als durch Anhäufung äusserst kleiner, einzeln nicht wahrnehmbarer Theilchen gebildet denkt, welchen man die Namen Molecüle und Atome gegeben hat. Man nennt daher die hierauf gegründete und nach und nach sehr scharfsinnig ausgearbeitete Theorie, deren wichtigste Punkte im Folgenden dargelegt werden sollen,

Molecular- oder Atomtheorie.

536. Molecüle. Molecül wird der kleinste als für sich bestehend denkbare Theil eines Körpers genannt.

Pulverisirt man einen festen Körper, ein Stück Kreide, noch so fein, so wird jedes auch nur durch das stärkste Mikroskop wahrnehmbare Stäubchen davon immer noch aus einer Anzahl ganzer Molecüle bestehen; denn die mechanische Zertrümmerung eines Molecüls ist undenkbar, weil dasselbe eben schon den allerkleinsten Theil darstellt, bei dessen Zerstörung also die Fortexistenz des betreffenden Körpers aufhören müsste. Da nun aber die Kreide, auch in feinsten Staub verwandelt, stets noch Kreide bleibt, so müssen dabei auch ihre Molecüle unverletzt geblieben sein.

Die Molecüle werden vermöge der ihnen innewohnenden Anziehungskraft (Cohäsion) zusammengehalten, jedoch so, dass sie sich nie berühren, sondern stets noch mehr oder weniger grosse Zwischenräume vorhanden sind — denn jeder Körper ist porös. Bei den festen Körpern sind diese Zwischenräume am kleinsten und bei den Gasen am grössten.

Die Stärke der Cohäsionskraft ist dem Abstände der Molecüle umgekehrt proportional. In den starren Körpern sind die Molecüle durch die Cohäsion derartig festgebannt, dass sie nur kleiner Vibrationen und geringer Ortsveränderungen fähig sind, welche durch Erschütterung von aussen, durch Temperaturwechsel oder Elektrizität u. dergl. veranlasst werden können. Bei den tropfbarflüssigen Körpern dagegen befinden sich die Molecüle bereits in solchen Abständen von einander, dass die Cohäsionskraft theilweise der Gravitation nachgeben muss. Die Molecüle bewegen sich hier mit solcher Leichtigkeit, dass sich diese Körper stets den sie umschliessenden Gefässen genau anpassen und eine ebene, wagerechte Oberfläche bilden. Bei den gas- oder dampfförmigen Körpern endlich sind sogar die Molecüle so weit von einander entfernt, dass die Cohäsion fast wirkungslos geworden ist und sich vielmehr die Tendenz zu immer weiterem Auseinanderweichen der Molecüle zeigt. Die Gase füllen jeden ihnen zugänglichen leeren Raum aus, vermischen sich mit Leichtigkeit untereinander und dringen in viele flüssige und feste Körper ein (Absorption der Gase). Diese Erscheinungen werden dadurch erklärt, dass die Gasmolecüle in beständiger Bewegung begriffen sind und ihren Weg so lange fortsetzen, bis sie auf ein Hinderniss stossen und so in andere Richtungen gelenkt werden.

Der Aggregatzustand eines Körpers ist sonach durch die grössere oder geringere Entfernung seiner Molecüle von einander bedingt.

Alle Einflüsse, welche die Molecüle in Bewegung versetzen, können deren gegenseitigen Abstand verändern und jenachdem der Cohäsion förderlich sein oder ihr entgegenwirken.

Obenan steht hierin die Wärme, welche sich gewissermaassen in beständigem Kampfe mit der Cohäsion befindet. Durch sie werden die Molecüle auseinandergedrängt und somit deren gegenseitige Anziehung abgeschwächt. Hierbei bemerkt man stets ein Verschwinden (Latentwerden) von Wärme, indem dieselbe sich

mit einem Theile der Cohäsion ausgleicht. Den Uebergang in den Gaszustand kann man als den Sieg der auseinandertreibenden Wärme über die Cohäsion betrachten. Bei der Verdichtung der Körper (das ist Zunahme der Cohäsion) wird solche gebundene gewesene Wärme wieder frei und fühlbar. Alle Volumveränderungen der Körper, auch wenn sie durch andere Ursachen bewirkt worden, sind entweder von einem Latentwerden oder einem Freiwerden von Wärme begleitet.

Eine zweite der Cohäsion oft entgegenarbeitende Kraft ist die Adhäsionskraft der Molecüle. Während die Cohäsion sich nur unter gleichartigen, demselben Körper angehörigen Molecülen äussert, bewirkt die Adhäsion die Annäherung ungleichartiger, respective verschiedenen Körpern zugehöriger Molecüle.

Giesst man z. B. Wasser und Spiritus zusammen, so entsteht eine gleichförmige Mischung, indem die Spiritusmolecüle vermöge der Adhäsion sich gleichmässig zwischen die Wassermolecüle lagern. Löst man ein Salz in Wasser, so findet dasselbe mit den Salz-molecülen statt und der feste Körper wird, indem er sich löst, flüssig. Umgekehrt bewirkt die Adhäsion bei vielen Gasen eine starke Verdichtung. Ammoniakgas z. B. verdichtet sich bis nahezu um das Fünfhundertfache, um mit Wasser vereinigt die gesättigte Ammoniakflüssigkeit zu bilden. Diese moleculare Adhäsion findet aber nur zwischen gewissen Körpern statt (Oel mischt sich nicht mit Wasser, viele Stoffe lösen sich nicht in demselben etc.), man spricht daher auch von adhäsiver Verwandtschaft der Körper.

Eine Aenderung in der Anordnung der Molecüle tritt auch in den festen Körpern zuweilen scheinbar ohne besondere Veranlassung ein. So sieht man z. B. die durchsichtige, glasartige, arsenige Säure milchweiss, den durchsichtigen Gerstenzucker undurchsichtig werden, was nur durch eine veränderte Lagerung der Molecüle zu erklären ist.

Bei den krystallisirten Körpern sind offenbar die Molecüle nach feststehenden Regeln derartig gruppirt, dass nach gewissen Richtungen hin ihre Abstände grösser sind, als nach den übrigen. Hieraus erklärt sich die Gesetzmässigkeit in der Krystallbildung und der Spaltbarkeit der Krystalle.

537. Atome. Obgleich man sich die Molecüle schon fast unendlich klein vorstellen muss, so steht dennoch fest, dass sie,

wenige Ausnahmen abgerechnet, sämmtlich aus noch kleineren Theilchen — aus Atomen — zusammengesetzt sind.

Atom nennt man den kleinsten, weder einer mechanischen Zertheilung, noch einer chemischen Zersetzung unterziehbaren Theil eines einfachen Körpers; oder mit anderen Worten: Das Atom ist der kleinste, chemische Verbindungen einzugehen fähige Theil eines Elements.

Diejenige Kraft, welche die Atome zu Molecülen vereinigt, ist die Affinität oder chemische Verwandtschaft. Alle chemischen Vorgänge sind durch die Affinität der Atome bedingt, welche bei jedem Elemente in charakteristischer Weise verschieden ist und in naher Beziehung zur Elektricität steht.

Die grosse Schnelligkeit, mit welcher man oft chemische Processe vor sich gehen sieht, sowie mehrere andere Wahrnehmungen nöthigen zu der Vermuthung, dass auch die Atome, indem sie sich zu Molecülen vereinigen, nicht in directe Berührung treten, sondern gewisse Abstände oder Zwischenräume innehalten. Jedoch muss als feststehend angenommen werden, dass die Wärme u. dergl. diese Zwischenräume nicht zu verändern vermag, ohne zugleich eine Zersetzung des Molecüls herbeizuführen. Dagegen bewirken Wärme und Elektricität, zuweilen auch Licht und äussere Erschütterung eine Bewegung der Atome in den Molecülen, welche oft eine Aenderung in der Stärke der Affinität zur Folge hat. — So verbindet sich das Eisen in glühendem Zustande direct mit Sauerstoff, während wiederum das Quecksilberoxyd beim Erhitzen sich in seine Bestandtheile zersetzt. Chlor verbindet sich mit Wasserstoff durch Vermittlung des elektrischen Funkens oder des Sonnenlichtes und Jodstickstoff zersetzt sich in Folge blosser Erschütterung.

Die Affinität vermag ihre Wirkung nur in nächster Nähe zu äussern und es ist daher nöthig, dass sich die Molecüle derjenigen Körper, welche gegenseitig in chemische Action treten sollen, innig vermischen. Es müssen daher die festen Körper erst durch Schmelzen oder Auflösen dazu befähigt werden. — *Corpora non agunt nisi fluida* lautet ein schon sehr alter Lehrsatz.

538. Gewicht der Molecüle. Ueber die absolute Zahl und Grösse der in einem Kilogramm oder Liter enthaltenen Molecüle irgend eines Körpers wird man, deren Kleinheit wegen, stets im Ungewissen bleiben, dagegen ist es eine Haupt-

aufgabe des Chemikers, die Art und Anzahl der in den Molecülen aller Körper enthaltenen Atome auf indirectem Wege zu erforschen. Hierzu ist vor Allem die Kenntniss des relativen Gewichtes der Atome eines jeden Elementes sowie das des zu untersuchenden Molecüls nöthig. Um diese Data zu erlangen, giebt es verschiedene Methoden, welche sich theilweise ergänzen und zur gegenseitigen Controle dienen.

Bei den Gasen beginnt die Ermittlung ihres Moleculargewichtes mit der Bestimmung ihrer specifischen Schwere. Da nämlich alle gas- und dampfförmigen Körper bei gleicher Wärmezufuhr und unter Einwirkung desselben Druckes ganz übereinstimmende Volumenveränderungen erfahren, so nimmt man an, dass dieselben bei Uebereinstimmung obiger Verhältnisse in gleichen Raumtheilen ganz dieselbe Anzahl gleichgrosser Molecüle enthalten. Wenn aber z. B. ein Liter Wasserstoff eben so viel Molecüle enthält, als ein Liter Stickstoff oder Sauerstoff oder Schwefeldampf, so ergiebt die Gewichts-differenz dieser gleichen Gasvolumina auch den Gewichtsunterschied der Molecüle. Indem man nun die Gewichte gleicher Volumina (also die specifischen Gewichte) der Gase verglich, hat man gefunden, dass der Wasserstoff am leichtesten ist und sonach auch die leichtesten Molecüle enthalten muss. Im Vergleich zu dem Molecül des Wasserstoffs (dieses gleich 1 gesetzt) fand man die Molecüle

von Chlor	35,5mal schwerer		
„ Stickstoff	14	„	„
„ Sauerstoff	16	„	„
„ Schwefeldampf	32	„	„
„ Chlorwasserstoffgas . .	18,25	„	„
„ Wasserdampf	9	„	„
„ Ammoniakgas	8,5	„	„
„ Grubengas	8	„	„
u. s. f.			

Wenn man demnach das Gewicht des Wasserstoffmolecüls als Einheit annimmt, so stellen obige Zahlen die relativen Moleculargewichte für die betreffenden Körper dar. Dies kann aber nur dann geschehen, wenn man überzeugt ist, dass ein Molecül Wasserstoff nur aus einem Atom besteht, da man dieses doch, als den eigentlichen Minimaltheil, zur Einheit wählen muss. Geht man aber, um hierüber Aufschluss zu erlangen, sämtliche

bekannte Verbindungen des Wasserstoffs durch, so findet man, dass die kleinste Quantität desselben, welche man darin antrifft, gleich einem halben Molecül ist und letzteres somit aus zwei Atomen Wasserstoff besteht.

Es vereinigen sich z. B. bei der Bildung des Chlorwasserstoffs gleiche Volumina von Wasserstoff und Chlor, also von beiden Elementen gleichviel Molecüle, respective je ein und ein Molecül. Das Product müsste demnach, wenn das Wasserstoffmolecül, als aus einem Atom bestehend, gleich 1 angenommen würde, $1 + 35,5$, also 36,5mal schwerer sein. Nach obiger Angabe ist das Chlorwasserstoffmolecül aber nur 18,25mal so schwer, als das des Wasserstoffs und es kann in demselben daher von jedem dieser beiden Elemente nur so viel wie $\frac{1}{2}$ Molecül enthalten sein. Man muss also das Moleculargewicht des letzteren, um sein Atomgewicht = 1 setzen zu können, = 2 schreiben, und damit gestaltet sich obige kleine Tabelle folgendermaassen:

Moleculargewicht von Wasserstoff . . .	= 2
„ „ Chlor	= 71
„ „ Stickstoff	= 28
„ „ Sauerstoff	= 32
„ „ Schwefel	= 64
„ „ Chlorwasserstoff .	= 36,5
„ „ Wasser	= 18
„ „ Ammoniak	= 17
„ „ Grubengas	= 16

Nicht nur die Molecüle des Wasserstoffs, sondern die fast sämtlicher Grundstoffe bestehen aus zwei Atomen; nur beim Quecksilber und Cadmium glaubt man annehmen zu müssen, dass das Molecül nur von je einem Atome gebildet wird, während man beim Phosphor und Arsen dagegen dasselbe zu je 4 Atomen annimmt.

Wird durch irgend einen chemischen Process ein Element in freiem Zustande abgeschieden, so pflegen sich also je zwei Atome davon zu einem Molecül zu verbinden. Man beobachtet daher an den Elementen im *statu nascendi* eine stärkere Verbindungsneigung, als im bereits isolirten Zustande, wo ein Theil der Affinität der Atome schon durch die Bildung der Molecüle in Anspruch genommen ist.

539. Gewicht der Atome. Bei denjenigen Körpern, welche nicht im gasförmigen Zustande beobachtbar sind, ist eine Ermitte-

lung ihres Moleculargewichtes aus dem specifischen Gewichte nicht möglich und es ergibt sich dasselbe hauptsächlich aus der Summe der Atomgewichte ihrer Elementarbestandtheile. Um nun das Atomgewicht solcher Elemente festzustellen, welche wenig oder keine flüchtigen Verbindungen bilden und auch selbst nicht verdampfbar sind, kann daher nicht, wie oben, vom Moleculargewichte ausgegangen werden. Dafür giebt gerade bei diesen die specifische Wärme einen Anhalt für die Atomgewichtsbestimmung. Es zeigt sich dieselbe nämlich dem Atomgewichte umgekehrt proportional; je grösser also dieses ist, desto weniger Wärmezufuhr wird erfordert, um den gleichen Erwärmungseffect zu erzielen. Dieselbe Wärmemenge bewirkt z. B., dass vom Schwefel 32 Gramm, vom Kupfer 63 Gramm, vom Silber 108 Gramm und so fort in ihrer Temperatur um 1° gesteigert werden. Obige Wärmemenge beträgt 6 bis 7 Wärmeeinheiten und würde durch eine völlig constante Zahl ausdrückbar sein, wenn man darüber im Klaren wäre, wie viel Wärme ein jeder Körper verbraucht, um sich seiner Temperatur entsprechend auszudehnen.

Diese zwischen 6 und 7 schwankende Zahlengrösse hat man mit dem Namen Atomwärme belegt und sie ist es, welche hauptsächlich die Atomgewichtsbestimmung vermittelt. Dividirt man nämlich dieselbe durch die Zahl, welche die specifische Wärme (42) ausdrückt, so erhält man entweder einen dem Aequivalent des betreffenden Elementes gleichen oder doppelt so grossen Quotienten;

z. B. specif. Wärme des Kupfers	= 6 : 0,093 =	64,5 (63,5)
" " " Silbers	= 6 : 0,056 =	107,1 (108)
" " " Magnesiums	= 6 : 0,250 =	24 (24)

Da die Atomwärmezahl nicht ganz constant ist, so stimmt das Resultat bei manchen Elementen nur annähernd und man würde dadurch in Unsicherheit gebracht worden sein, wenn nicht durch gewisse Aehnlichkeiten im chemischen Verhalten und namentlich auch durch den Isomorphismus, welcher auf Uebereinstimmung in der Grösse der Atome schliessen lässt, ein weiterer Anhalt geboten würde.

Selbstverständlich stehen die S. 337 aufgeführten Verbindungsgewichte oder Aequivalente stets in naher Beziehung zu den Atomgewichten, da jene ja schon das Verhältniss angeben, in welchem die einzelnen Elemente sich gegenseitig verbinden.

Es blieb daher nur noch auf obige Art zu ermitteln, ob durch jene Zahlen zugleich die kleinsten Gewichtsmengen angegeben werden, welche in chemischer Verbindung anzutreffen sind.

Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der Atom- und Moleculargewichte der wichtigsten Elemente, welchen zur bequemen Vergleichung die Aequivalente zur Seite gestellt sind. Die den Symbolen der ersteren zugleich beigefügten Valenzzeichen finden ihre Erklärung weiter unten. Die Moleculargewichte der letzten Spalte beziehen sich auf je zwei Atome der Elemente, mit Ausnahme von Hg, Cd (1 At.) wie von P und As (4 At.), wie oben schon erwähnt worden (538).

	Aequivalent- gewichte (Aeq. G.).	Atom- gewichte (A. G.).	Molecular- gewichte (M. G.).
Wasserstoff . . . (Normalelement.)	H = 1	1 = $\boxed{\text{H}^{\text{I}}}$	$\boxed{\text{H}_2 = 2}$
Sauerstoff	O = 8	16 = $\text{O}^{\text{II}} (\Theta)$	= 32
Stickstoff	N = 14	14 = N^{V}	= 28
Kohlenstoff . . .	C = 6	12 = $\text{C}^{\text{IV}} (\text{C})$	= 24
Schwefel	S = 16	32 = $\text{S}^{\text{II}} (\text{S})$	= 64
Phosphor	P = 31	31 = P^{V}	= 124
Chlor	Cl = 35,5	35,5 = Cl^{I}	= 71
Brom	Br = 80	80 = Br^{I}	= 160
Jod	J = 127	127 = J^{I}	= 254
Fluor	Fl = 19	19 = F^{I}	= 38
Bor	B = 11	11 = B^{III}	= 22
Silicium	Si = 14	28 = $\text{Si}^{\text{IV}} (\text{Si})$	= 56
Kalium	K = 39	39 = K^{I}	= 78
Natrium	Na = 23	23 = Na^{I}	= 46
Lithium	Li = 7	7 = Li^{I}	= 14
Calcium	Ca = 20	40 = $\text{Ca}^{\text{II}} (\text{Ca})$	= 80
Barium	Ba = 68,5	137 = $\text{Ba}^{\text{II}} (\text{Ba})$	= 274

	Aequivalent- gewichte (Aeq. G.).	Atom- gewichte (A. G.).	Molecular- gewichte (M. G.).
Strontium	Sr = 43,7	87,5 = Sr ^{II} (Sr)	= 175
Magnesium	Mg = 12	24 = Mg ^{II} (Mg)	= 48
Aluminium	Al = 13,7	27,5 = Al ^{IV} (Al)	= 55
Eisen	Fe = 28	56 = Fe ^{IV} (Fe)	= 112
Mangan	Mn = 27,5	55 = Mn ^{IV} (Mn)	= 110
Kobalt	Co = 29,5	59 = Co ^{IV} (Co)	= 118,6
Nickel	Ni = 29,5	59 = Ni ^{IV} (Ni)	= 118
Uran	U = 60	120 = U ^{IV} (U)	= 240
Zink	Zn = 32,5	65 = Zn ^{II} (Zn)	= 65
Cadmium	Cd = 56	112 = Cd ^{II} (Cd)	= 112
Blei	Pb = 103,5	207 = Pb ^{IV} (Pb)	= 414
Kupfer	Cu = 31,7	63,5 = Cu ^{II} (Cu)	= 127
Quecksilber	Hg = 100	200 = Hg ^{II} (Hg)	= 200
Silber	Ag = 108	108 = Ag ^I	= 216
Platin	Pt = 98,7	197,4 = Pt ^{IV} (Pt)	= 394,8
Gold	Au = 197	197 = Au ^{III}	= 394
Zinn	Sn = 59	118 = Sn ^{IV} (Sn)	= 236
Wismuth	Bi = 208	208 = Bi ^{III}	= 416
Chrom	Cr = 26,2	52,2 = Cr ^{IV} (Cr)	= 104,4
Molybdän	Mo = 48	96 = Mo ^{VI} (Mo)	= 192
Wolfram	W = 92	184 = W ^{VI} (W)	= 378
Antimon	Sb = 122	122 = Sb ^V	= 244
Arsen	As = 75	75 = As ^V	= 300

Der scheinbare Widerspruch, dass bei den meisten Elementen die Atomgewichtszahl, welche doch die kleinste verbindungs-fähige Quantität bezeichnet, doppelt so gross ist, als das Aequi-valent, verschwindet, wenn man sich erinnert, dass für die

Aequivalente das zwei Atome enthaltende Molecül des Wasserstoffes als Einheit angenommen worden war, während bei den Atomgewichten ein Atom desselben = 1 gesetzt wurde. Es haben also diejenigen Elemente, bei welchen beide Zahlen übereinstimmen, eigentlich ein halb so grosses Atomgewicht ergeben.

540. Chemische Formeln. Nachdem man sich über die Atom- und Moleculargewichte genügend klar geworden war, sah man sich veranlasst, die chemischen Symbole nicht mehr auf die Aequivalente, sondern auf die Atome (resp. Atomgewichte) zu beziehen, da diese ja die eigentlichen Repräsentanten der einzelnen Elemente in den chemischen Verbindungen darstellen.

Hierdurch ist aber eine tiefgehende Aenderung in der chemischen Formelschreibweise herbeigeführt worden. Während man z. B. nach alter Weise die Formel des Wassers HO schrieb und damit andeutete, dass dasselbe aus 1 Aeq. Wasserstoff = 1 und 1 Aeq. Sauerstoff = 8 bestehe, so lautet die neue Formel H_2O und besagt, dass darin 2 Atome Wasserstoff = 2 und 1 Atom Sauerstoff = 16 enthalten sind, woraus sich sein Moleculargewicht = 18 ergibt.

Welche Vorzüge diese neue Bezeichnungsweise vor der alten hat, wird insbesondere bei der organischen Chemie fühlbar. Für die anorganische Chemie ist ihr Werth zwar nicht geringer, nur verliert die Formelsprache hier viel von ihrer leicht fasslichen Einfachheit. Aus diesem Grunde wurden auch bisher in diesem Buche noch die Aequivalentformeln beibehalten; da diese jedoch mehr und mehr ausser Gebrauch kommen, so ist es sehr rathsam, sich mit den neuen Molecularformeln immer schon recht vertraut zu machen.

Durch die nachstehenden und weiter unten folgenden Beispiele sollen Fingerzeige für derartige Uebungen gegeben werden.

Vergleichung einiger alter und neuer Formeln.

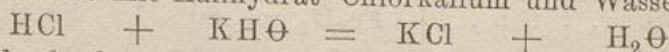
	Alte Formel und Äquivalent.	Neue Formel und Moleculargewicht.
Wasserstoff (in freiem Zustande.)	$\boxed{\text{H}} = 1$	$\boxed{\text{HH}} = 2$
Wasser	$\text{HO} = 9$	$\text{H}_2\text{O} = 18$
Schwefelwasserstoff . . .	$\text{HS} = 17$	$\text{H}_2\text{S} = 34$
Schwefelsäureanhydrid .	$\text{SO}_3 = 40$	$\text{SO}_3 = 80$
Ammoniak	$\text{H}_3\text{N} = 17$	$\text{H}_3\text{N} = 17$
Salpetersäureanhydrid .	$\text{NO}_5 = 54$	$\text{N}_2\text{O}_5 = 108$
Stickstoffoxyd	$\text{NO}_2 = 30$	$\text{N O} = 30$
Chlorwasserstoff	$\text{HCl} = 36,5$	$\text{HCl} = 36,5$
Phosphorsäureanhydrid .	$\text{PO}_5 = 71$	$\text{P}_2\text{O}_5 = 142$
Kohlensäureanhydrid . .	$\text{CO}_2 = 22$	$\text{C O}_2 = 44$
Grubengas	$\text{C}_2\text{H}_4 = 16$	$\text{C H}_4 = 16$
Oelbildendes Gas	$\text{C}_4\text{H}_4 = 28$	$\text{C}_2\text{H}_4 = 28$
Kieselsäureanhydrid . .	$\text{Si O}_2 = 30$	$\text{Si O}_2 = 60$
Schwefelkalium	$\text{KS} = 55$	$\text{K}_2\text{S} = 110$
Aetzkalk	$\text{Ca O} = 28$	$\text{Ca O} = 56$
Thonerde	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 51,4$	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102,8$
Eisenoxydul	$\text{Fe O} = 36$	$\text{Fe O} = 72$
Eisenoxyd	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 80$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$
Kupferoxyd	$\text{Cu O} = 39,5$	$\text{Cu O} = 79$
Kupferchlorid	$\text{Cu Cl} = 67$	$\text{Cu Cl}_2 = 134$
Schwefelkupfer	$\text{Cu S} = 47,5$	$\text{Cu S} = 95$
Silberoxyd	$\text{Ag O} = 116$	$\text{Ag O} = 116$

Um Verwechslungen zwischen neuen und alten Formeln vorzubeugen, pflegt man, für die Uebergangszeit, die Symbole aller der Elemente, bei welchen das Atomgewicht doppelt so gross ist, als das Aequivalent, wagerecht zu durchstreichen (z. B. Θ . S. Θ . Ca. Fe). Hier ist aus gleichem Grunde dieser Gebrauch noch beibehalten worden, obgleich derselbe sonst in Abnahme begriffen ist.

541. Empirische und Constitutionsformeln. Bei den zusammengesetzteren chemischen Verbindungen bedient man sich zur Bezeichnung ihrer Zusammensetzung entweder der empirischen oder der typischen und Constitutionsformeln. Im ersteren Falle stellt man die in einem Molecül enthaltenen Atome der betreffenden Elemente unmittelbar neben einander; die empirischen Formeln repräsentiren die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Körper, ohne jedoch über die innere Structur der letzteren und die Art und Weise, wie die Atome neben einander geordnet und mit einander verbunden sind, eine Andeutung zu geben. Letzteres ist jedoch mit den typischen und Constitutionsformeln (oder rationellen) der Fall, welche zugleich ein Bild davon geben sollen, in welcher Gruppierung die Atome in dem Molecül vorkommen und welche Atome fester mit einander verbunden sind, als die anderen. Schon früher (236) war von einfachen und zusammengesetzten Radicalen die Rede. Diese Begriffe sind durch die neue atomistische Betrachtungsweise chemischer Vorgänge wesentlich erweitert worden und man versteht jetzt unter Radical allgemein jedes bei chemischen Processen selbstständig auftretende Atom oder jeden sich analog verhaltenden Atomcomplex.

Wenn also z. B.

Salzsäure mit Kalihydrat Chlorkalium und Wasser



giebt, so beobachtet man bei diesem Vorgange die 3 einfachen Radicale H, Cl und K und ein zusammengesetztes $\text{H}\Theta$ (Hydroxyl).

Dieses Radical, $\text{H}\Theta$ oder ΘH , und viele andere sind nicht in freiem Zustande darstellbar, weil sie für sich kein abgeschlossenes Molecül bilden; ihre Existenz ergiebt sich daher nur bei Beobachtung der chemischen Processe.

Den Austausch eines Radicals in einem Molecül gegen ein anderes nennt man Substitution. Um diese deutlicher zu veranschaulichen, pflegt man die neuen Formeln, namentlich bei Erläuterung von wechselseitigen Zersetzungen, oft in solcher Weise zu schreiben, dass die Radicale, welche in Action treten, getrennt stehen, z. B.

	die Salpetersäure:	das Kalihydrat:	den Kalisalpeter:
empirisch	HNO_3	KOH	KNO_3
rationell	$\text{N}\Theta_2.\Theta\text{H}$	$\text{K}.\Theta\text{H}$	$\text{N}\Theta_2.\Theta\text{K}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}\Theta_2 \end{array} \Theta$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{K} \end{array} \Theta$	$\begin{array}{c} \text{K} \\ \\ \text{N}\Theta_2 \end{array} \Theta$

Die beiden letzten Formeln für die Salpetersäure geben an, dass die fester mit einander vereinigte Atomgruppe $\text{N}\Theta_2$ das Radical der Salpetersäure darstellt und durch das dritte Atom Θ mit dem H verbunden wird. Bei der Neutralisation derselben mit Kali findet eine einfache Substitution statt, ihr H wird durch K ersetzt und tritt mit dem Hydroxyl des Kalihydrats zu Wasser ($\text{H}_2\Theta$) zusammen.

Die nachfolgenden Beispiele mögen diese verschiedenen Darstellungsweisen zu näherer Anschauung bringen und die Leser dieses Buches dazu anregen, auch die anderen alten Formeln desselben in Molecularformeln umzusetzen.

Es finden sich in der ersten Colonne die alten, nur auf die Aequivalente gegründeten Formeln; in der zweiten sind dieselben Verbindungen empirisch durch atomistische Symbole ausgedrückt und in der dritten durch die nämlichen Symbole unter gleichzeitiger Andeutung der muthmaasslichen Verkettung der Radicale. Diese letztere ist noch Gegenstand eifriger Studien und es herrschen zur Zeit verschiedene gut begründete Ansichten über die passendste Art, die innere Structur der chemischen Verbindungen durch Constitutionsformeln auszudrücken. Die ihrer Uebersichtlichkeit wegen besonders beliebt gewordenen typischen Formeln (542) sind in der dritten Colonne in erste Linie gestellt und werden auch in der folgenden Nummer noch zu näherer Betrachtung kommen. Die an letzter Stelle gegebenen Formeln sind nach verschiedenen Theorien construirt, über deren Principien in den am Ende der zweiten Abtheilung dieses Buches folgenden „Schlussbetrachtungen vom theoretischen Standpunkte“ weiter die Rede sein wird.

Stückhardt, die Schule der Chemie.

Alte (Äquivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Schwefelsäureanhydrid = SO_3	$\text{S}\Theta_3$	$\text{S}\Theta_2 \cdot \Theta$
Schwefelsäurehydrat = HO, SO_3	$\text{H}_2\text{S}\Theta_4$	$\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{S}\Theta_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \Theta_2 \\ \text{S}\Theta_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2$ oder $\text{S}\Theta_2 \cdot \Theta_2 \cdot \text{H}_2$
Phosphorsäure (3basisch) = $3\text{HO}, \text{PO}_5$	$\text{H}_3\text{P}\Theta_4$	$\begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{P}\Theta \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \Theta_3 \\ \text{P}\Theta \end{matrix} \right\}$ oder $\text{P}\Theta \cdot (\Theta\text{H})_3$
Pyrophosphorsäure (2basisch) = $2\text{HO}, \text{PO}_5$	$\text{H}_4\text{P}_2\Theta_7$	$\begin{matrix} \text{H}_4 \\ 2\text{P}\Theta \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \Theta_6 \\ \text{P}\Theta \end{matrix} \right\}$ oder $\begin{matrix} \text{P}\Theta(\Theta\text{H})_2 \\ >\Theta \\ \text{P}\Theta(\Theta\text{H})_2 \end{matrix}$
Metaphosphorsäure (1basisch) = HO, PO_5	$\text{HP}\Theta_3$	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{P}\Theta \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \Theta_2 \\ \text{P}\Theta \end{matrix} \right\}$ oder $\text{P}\Theta_2 \cdot \Theta\text{H}$
Phosphorige Säure = $3\text{HO}, \text{PO}_3$	$\text{PH}_3\Theta_3$	$\begin{matrix} \text{P}\Theta\text{H} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \Theta_2 \\ \text{P}\Theta \end{matrix} \right\}$ oder $\text{P}\Theta \begin{matrix} \text{H} \\ \left\{ \begin{matrix} \Theta\text{H} \\ \Theta\text{H} \end{matrix} \right\} \end{matrix}$
Kieselsäurehydrat = $2\text{HO}, \text{SiO}_2$	$\text{H}_4\text{Si}\Theta_4$	$\begin{matrix} \text{H}_4 \\ \text{Si} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \Theta_4 \\ \text{Si} \end{matrix} \right\}$ oder $\text{Si}(\Theta\text{H})_4$
Oxalsäure = $2\text{HO}, \text{C}_4\text{O}_6$	$\Theta_2\text{H}_2\Theta_4$	$\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \Theta_2\Theta_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \Theta_2 \\ \Theta_2 \end{matrix} \right\}$ oder $\begin{matrix} \Theta\Theta \cdot \Theta\text{H} \\ \left\{ \begin{matrix} \Theta\Theta \cdot \Theta\text{H} \end{matrix} \right\} \end{matrix}$
Salpetersaures Ammoniak = $\text{H}_4\text{NO}, \text{NO}_6$	$\text{H}_4\text{N}_2\Theta_3$	$\begin{matrix} \text{H}_4\text{N} \\ \text{N}\Theta_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \Theta \\ \text{N}\Theta_2 \end{matrix} \right\}$ oder $\text{N}\Theta_2 \cdot \Theta \cdot \text{H}_4\text{N}$

Alte (Aequivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Kohlensaures Kali = KO, CO_2	$\text{K}_2\text{O}\Theta_3$	$\frac{\text{K}_2}{\Theta\Theta} \left\{ \Theta_2 \text{ oder } \Theta\Theta \left\{ \frac{\Theta\text{K}}{\Theta\text{K}} \text{ oder } \Theta\Theta(\Theta\text{K})_2 \right. \right.$
Doppeltkohlens. Kali = $\text{KO}, \text{CO}_2 + \text{HO}, \text{CO}_2$	$\text{HK}\Theta\Theta_3$	$\frac{\text{KH}}{\Theta\Theta} \left\{ \Theta_2 \text{ oder } \Theta\Theta \left\{ \frac{\Theta\text{H}}{\Theta\text{K}} \right. \right.$
Chlorsaures Kali = KO, ClO_5	$\text{KCl}\Theta_3$	$\frac{\text{K}}{\text{Cl}\Theta_2} \left\{ \Theta \text{ oder } \frac{\text{K}-\Theta}{\text{Cl}-\Theta} > \Theta \right.$
Schwefelsaures Kali = KO, SO_3	K_2SO_4	$\frac{\text{K}_2}{\text{SO}_2} \left\{ \Theta_2 \text{ oder } \text{SO}_2(\Theta\text{K})_2 \right.$
Saures schwefels. Kali = $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{HO}, \text{SO}_3$	HKSO_4	$\frac{\text{KH}}{\text{SO}_2} \left\{ \Theta_2 \text{ oder } \text{SO}_2 \left\{ \frac{\Theta\text{K}}{\Theta\text{H}} \right. \right.$
Saures oxals. Kali = $\text{KO}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}, \text{C}_2\text{O}_3$	$\text{HK}\Theta_2\Theta_4$	$\frac{\text{HK}}{\Theta_2\Theta_2} \left\{ \Theta_2 \text{ oder } \Theta_2\Theta_4 \left\{ \frac{\text{K}}{\text{H}} \right. \right.$
Saures weins. Kali = $\text{HO}, \text{KO} + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$	$\text{HK}\Theta_4\text{H}_4\Theta_6$	$\frac{\text{HK}}{\Theta_4\text{H}_4\Theta_4} \left\{ \Theta_2 \text{ od. } \Theta_2\text{H}_4\Theta_2 \cdot (\Theta\Theta)_2 \cdot \Theta_2 \cdot \text{KH} \right.$
Brechweinstein = $\text{SbO}_3, \text{KO} + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$	$\text{KSb}\Theta_4\text{H}_4\Theta_7$	$\frac{(\text{Sb}\Theta)\text{K}}{\Theta_4\text{H}_4\Theta_4} \left\{ \Theta_2 \text{ od. } \Theta_2\text{H}_4\Theta_2 \cdot (\Theta\Theta)_2 \cdot \Theta_2 \cdot \left\{ \frac{\text{K}}{\text{Sb}\Theta} \right. \right.$
Essigsäures Bleioxyd = $\text{PbO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	$\text{Pb}\Theta_4\text{H}_6\Theta_4$	$\frac{(\Theta_2\text{H}_3\Theta)_2}{\text{Pb}} \left\{ \Theta_2 \text{ od. } [\Theta\text{H}_3 \cdot \Theta\Theta]_2 \cdot \Theta_2 \cdot \text{Pb} \right.$

22 *

Alte (Äquivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Phosphorsaures Natron		
a) 3basisches (neutrales) = $3\text{NaO}, \text{PO}_5$	Na_3PO_4	$\text{NaNaNa} \left\{ \begin{array}{c} \text{P} \\ \text{O} \end{array} \right\} \Theta_3$ oder $\text{P} \Theta \cdot \Theta_3 \cdot \text{Na}_3$
b) 2basisches (einfachs.) = $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$	HNa_2PO_4	$\text{HNaNa} \left\{ \begin{array}{c} \text{P} \\ \text{O} \end{array} \right\} \Theta_3$ oder $\text{P} \Theta \cdot \Theta_3 \cdot \left\{ \begin{array}{c} \text{Na}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\}$
c) 1basisches (zweifachs.) = $\text{NaO}, 2\text{HO}, \text{PO}_5$	H_2NaPO_4	$\text{HHNa} \left\{ \begin{array}{c} \text{P} \\ \text{O} \end{array} \right\} \Theta_3$ oder $\text{P} \Theta \cdot \Theta_3 \cdot \left\{ \begin{array}{c} \text{Na} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$
Kalkhydrat = CaO, HO	$\text{H}_2\text{Ca}\Theta_2$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{Ca} \end{array} \right\} \Theta_2$ oder $\text{Ca}(\Theta\text{H})_2$
Kohlensaurer Kalk = CaO, CO_2	$\text{Ca}\Theta\Theta_3$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Ca} \\ \Theta\Theta \end{array} \right\} \Theta_2$ oder $\Theta\Theta \left\{ \begin{array}{c} \Theta \\ \Theta \end{array} \right\} \text{Ca}$
Schwefelsaurer Kalk = CaO, SO_3	$\text{CaS}\Theta_4$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Ca} \\ \text{S}\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta_2$ oder $\text{S}\Theta_2 \cdot \Theta_2\text{Ca}$
Phosphorsaurer Kalk		
a) 3basischer (neutraler) = $3\text{CaO}, \text{PO}_5$	$\text{Ca}_3\text{P}_2\Theta_8$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Ca}_3 \\ \text{P}\Theta \end{array} \right\} \Theta_6$ oder $[\text{P}\Theta \cdot \Theta_3]_2 \text{Ca}_3$
b) Superphosphat (zweifachsaurer) = $\text{CaO}, \text{HO}, \text{HO} + \text{PO}_5$	$\text{H}_4\text{CaP}_2\Theta_8$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4\text{Ca} \\ \text{P}\Theta \end{array} \right\} \Theta_6$ oder $[\text{P}\Theta \cdot \Theta_3]_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{Ca} \end{array} \right\}$

Alte (Aequivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Unterchlorigsaurer Kalk = CaO, ClO Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia = $(2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O})\text{PO}_5$ Dieselbe, geglüht = $2\text{MgO}, \text{PO}_5$ Thonerdehydrat = $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$ Schwefelsaure Thonerde = $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ Kalialaun = $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ Eisenoxydulhydrat (Eisenhydroxydul) = FeO, HO Eisenoxyhydrat (Eisenhydroxyd) = $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$	CaClO_2 $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{H}_6\text{Al}_2\text{O}_6$ $\text{Al}_23(\text{SO}_4)$ $\text{K}_2\text{Al}_24(\text{SO}_4)$ H_2FeO_2 $\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2 \text{ oder } (\text{ClO})_2 \text{Ca}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4\text{N} \cdot \text{Mg} \\ \text{P O} \end{array} \right\} \text{O}_3 \text{ oder } \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4 \\ \text{Mg} \end{array} \right\} \text{PO}_4$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mg}_2 \\ 2\text{PO} \end{array} \right\} \text{O}_5$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{Al}_2 \end{array} \right\} \text{O}_6 \text{ oder } \text{Al}_2(\text{OH})_6$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2 \\ 3\text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{O}_6 \text{ oder } 3\text{SO}_2 \cdot \text{O}_6\text{Al}_2$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{K}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2 + \left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2 \\ 3\text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{O}_6$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{Fe} \end{array} \right\} \text{O}_2 \text{ oder } \text{Fe}(\text{OH})_2$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{Fe}_2 \end{array} \right\} \text{O}_6 \text{ oder } \left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}(\text{OH})_3 \\ \text{Fe}_2(\text{OH})_6 \end{array} \right\}$

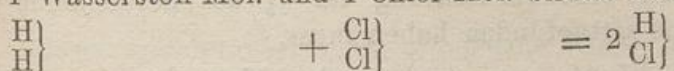
Alte (Aequivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Kaliumeisencyanür = $2\text{KCy}, \text{FeCy}$	$\text{K}_4\text{Fe}\text{C}_6\text{N}_6$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\text{K}_4}^{\text{IV}}$ oder $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN}$
Kaliumeisencyanid = $3\text{KCy}, \text{Fe}_2\text{Cy}_3$	$\text{K}_3\text{Fe}\text{C}_6\text{N}_6$	$[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}]_{\text{K}_6}^{\text{VI}}$ oder $\text{Fe}(\text{CN})_3 + 3\text{KCN}$
Eisencyanürcyanid oder Berlinerblau = $3\text{FeCy}, 2\text{Fe}_2\text{Cy}_3$	$\text{Fe}_7\text{C}_{18}\text{N}_{18}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{Fe}_2)_2}^{\text{IV}}$ oder $3[\text{Fe}(\text{CN})_2] + 4[\text{Fe}(\text{CN})_3]$
Natriumsulfantimoniat = $3\text{NaS}, \text{SbS}_5$	Na_3SbS_4	Na_3Sb S_4
Weisser Präcipitat = $\text{HgH}_2\text{N}, \text{HgCl}$ (Bimercurammoniumchlorid)	HgH_2NCl	$\text{Hg}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ oder $\text{Hg}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$

542. Typentheorie. Diese Theorie entstand, indem man bei Beobachtung der Volumenverhältnisse, welche sich bei den flüchtigen Verbindungen gasförmiger Körper ergeben, folgende drei Verbindungsschemata fand:

- 1 Vol. (= 1 Mol.) + 1 Vol. (= 1 Mol.) giebt 2 Vol. (= 2 Mol.)
 2 „ (= 2 Mol.) + 1 „ (= 1 Mol.) „ 2 „ (= 2 Mol.)
 3 „ (= 3 Mol.) + 1 „ (= 1 Mol.) „ 2 „ (= 2 Mol.)

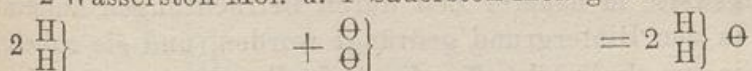
Im ersten Falle findet gar keine Verdichtung statt, z. B.:

1 Wasserstoff-Mol. und 1 Chlor-Mol. bilden 2 Salzsäure-Mol.



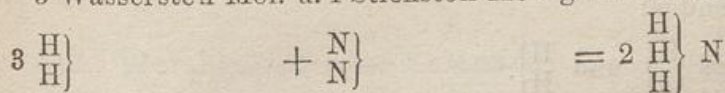
Bei den Verbindungen zweiter Art ist das Product um $\frac{1}{3}$ dichter, als das noch unverbundene Gasgemisch, z. B.:

2 Wasserstoff-Mol. u. 1 Sauerstoff-Mol. geben 2 Wasser-Mol.



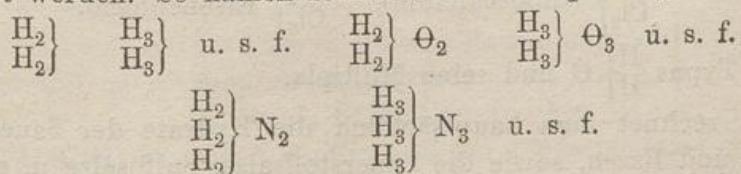
Die dritte Art ergibt eine Verdichtung von 4 Volumen auf 2, also um die Hälfte, z. B.:

3 Wasserstoff-Mol. u. 1 Stickstoff-Mol. geben 2 Ammoniak-Mol.



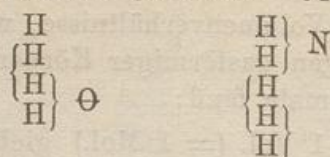
Diese drei hier als Beispiele aufgeführten Verbindungen bezeichnete man als Haupttypen und man glaubte in ihnen gewissermaassen die Modelle zu besitzen, welchen alle übrigen Verbindungen entsprechen, so dass diese gleichsam Substitutionsproducte derselben darstellen.

Um aber der vielgestaltigen chemischen Formeln auf solche Weise Herr zu werden, mussten die Typen noch bedeutend vermehrt werden. So kamen zunächst die multiplen Typen auf, wie



(Selbstverständlich sind dies hier nur Schemata und keine wirklich existirenden Körper.)

Ferner nahm man auch gemischte Typen an, z. B.:



von welchen dasselbe gilt.

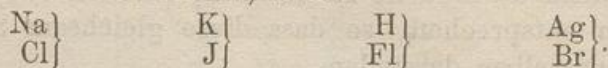
Endlich fügte man auch noch einen vierten Typus, den des Grubengases (ΘH_4), hinzu, worin 4 At. H mit 1 At. Θ ein Molecül bilden und somit eine Verdichtung um $\frac{3}{5}$ des berechneten Gesamtvolumens sattgefunden haben muss.

Jedenfalls könnte man auch noch mehr neue Typen aufstellen, was schon die grosse Mannichfaltigkeit der chemischen Verbindungen vermuthen lässt. Es ist aber die reine typische Anschauungsweise in neuerer Zeit durch Betrachtungen anderer Art etwas in den Hintergrund gedrängt worden, und sie scheint überhaupt mehr als Brücke für die Aufstellung neuer Gesichtspunkte in der theoretischen Chemie gedient zu haben.

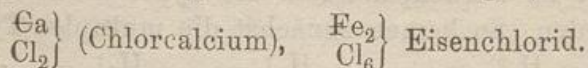
Um obige Typen noch durch einige Beispiele zu erläutern, diene Folgendes:

1. Typus $\begin{array}{c} \text{H} \\ \{ \\ \text{Cl} \} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{H} \\ \{ \\ \text{H} \} \end{array}$.

Hierher gehören die 2 Atome enthaltenden Molecüle der freien Elemente und die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Alkalimetalle und des Silbers, z. B.:

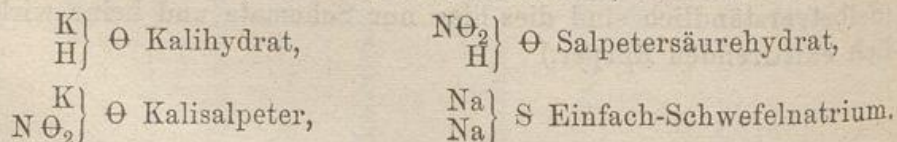


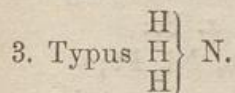
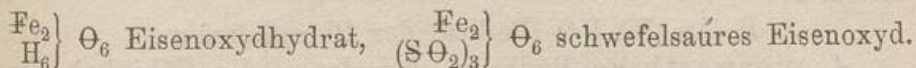
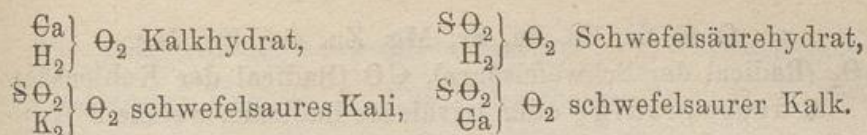
Ferner gehören hierher, gleichsam als Substitutionsproducte multipler Typen, die übrigen Haloidverbindungen, z. B.:



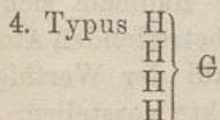
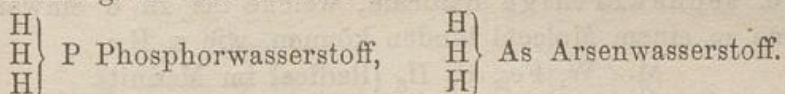
2. Typus $\begin{array}{c} \text{H} \\ \{ \\ \text{H} \} \end{array} \Theta$ und seine Multipla.

Hierzu rechnet man hauptsächlich die Hydrate der Sauerstoffsäuren und Basen, sowie die Sauerstoffsalze, Sulfosalze u. s. w.





Dieser umfasst vorzüglich organische Basen; Repräsentanten in der anorganischen Chemie sind noch



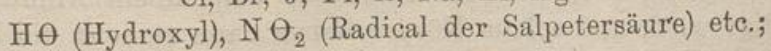
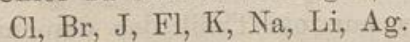
gehört mit allen seinen Ableitungen der organischen Chemie an.

543. Werthigkeit oder Valenz der Atome und Radicale.

Bei obigen Beispielen für die typische Formelschreibweise fällt zunächst auf, dass im Kalkhydrat und Chlorcalcium gewissermaßen 1 At. Calcium an Stelle von 2 At. Wasserstoff gesetzt ist. Bei dem Eisenoxydhydrat und Eisenchlorid ferner sind 6 At. Wasserstoff durch nur 2 At. Eisen substituirt. Diese und zahlreiche ähnliche Erscheinungen werden durch die Lehre von der Werthigkeit oder Valenz der Radicale aufgeklärt.

Man unterscheidet nämlich unter den einfachen und zusammengesetzten Radicalen

1. einwerthige oder univalente Radicale, welche nur 1 Atom Wasserstoff oder Chlor zu binden vermögen, wie z. B.:



2. zweiwerthige oder bivalente Radicale, bei denen zur vollen Ausgleichung ihrer Affinität 2 Atome Wasserstoff oder ebenso viel von anderen einwerthigen Radicalen erforderlich sind. Hierher gehören z. B.:

Θ, S, Se, Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Cu, Hg.

SO_2 (Radical der Schwefelsäure), CO (Radical der Kohlensäure);

3. dreiwerthige oder trivalente Radicale, welche 3 Wasserstoffatome oder was dem gleichwerthig ist, zu binden vermögen, wie z. B.:

B, Au, Bi, PO (Radical der Phosphorsäure);

4. vierwerthige Radicale, bei denen die Fähigkeit vorhanden ist, 4 einwerthige Atome zu binden, z. B.:

C, Si, Sn, Al, U, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Pt;

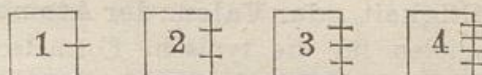
5. fünfwerthige Radicale, wie

N, P, As, Sb, und

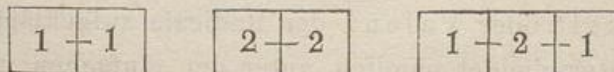
6. sechswerthige Radicale, welche bis zu 6 einwerthige Atome zu einem Molecül binden können, wie z. B.:

Mo, W, Fe_2 , C_6H_8 (Radical im Mannit).

Um dieses verschiedene Verhalten der Radicale sich anschaulich zu machen, kann man sich an den betreffenden Atomen oder Atomgruppen besondere, in ihrer Anzahl der Werthigkeit entsprechende Anziehungs- oder Affinitätspunkte vorstellen. Ein einwerthiges Radical hat nur einen, ein zweiwerthiges zwei u. s. f., wie durch folgende graphische Symbole angedeutet werden soll.



Verbinden sich 2 einwerthige oder 2 zweiwerthige oder 1 zweiwerthiges mit 2 einwerthigen Radicalen, so gleichen sich die vorhandenen Affinitäten gegenseitig aus und das Molecül ist ein gesättigtes.



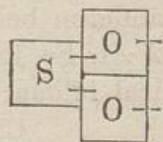
Solche Körper sind daher keiner directen weiteren Verbindung fähig, sondern können nur Substitutionen erleiden.

Bei den mehrwerthigen Radicalen pflegt aber häufig der Fall stattzufinden, dass nur ein Theil der disponibeln Affinität befriedigt wird, und solche Körper haben dann zumeist die Fähigkeit, als Radicale aufzutreten und weitere Verbindungen einzugehen. So verhält sich z. B. das Cyan ganz wie ein einwerthiges Element

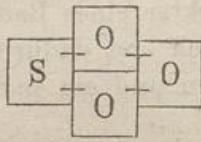


Das Anhydrid der schwefligen Säure, $S \begin{smallmatrix} \diagup \Theta \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, verwandelt sich unter geeigneten Umständen, z. B. in den Bleikammern, in das zweiwerthige

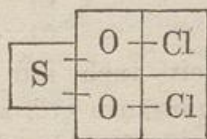
Schwefelsäure-Radical



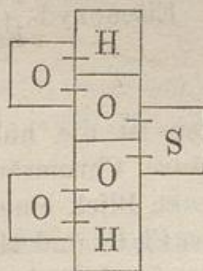
Schwefelsäureanhydrid



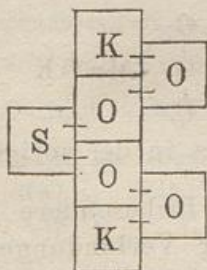
Chlorschwefelsäure



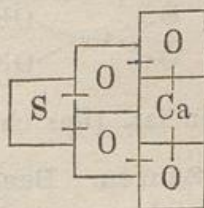
Schwefelsäurehydrat



Schwefelsaures Kali



Schwefelsaurer Kalk



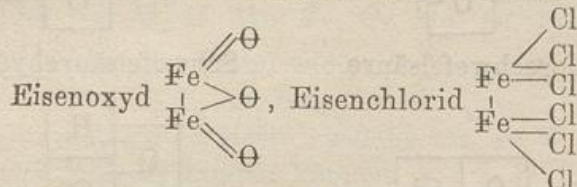
Zur Markirung der Werthigkeit beim Schreiben chemischer Formeln bedient man sich folgender Zeichen:

$R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI},$

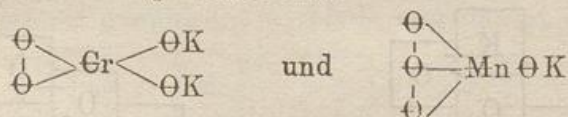
z. B.: $(N \Theta_2)^I, (S \Theta_2)^{II}, Sn^{IV}, (Fe_2)^{VI}.$

Für die Elemente sind diese Valenzzeichen schon S. 492 mit angegeben worden. In einzelnen Fällen herrscht noch Ungewissheit darüber, wie hoch man die Werthigkeit eines Elements schätzen soll. Das Jod gilt z. B. für univalent, da es aber sich mit 3 At. Chlor verbinden kann, so sollte es eigentlich als dreiwertig bezeichnet werden. Sehr beachtenswerth ist der Umstand, dass bei den mehrwerthigen Elementen sich oft die Valenzeinheiten verschieden stark äussern. Fast alle Elemente bilden

mehrere Oxydationsstufen, zumeist auch mehrere Chloride, Sulfide etc., so dass z. B. der fünfwerthige Stickstoff im Stickoxydul ($N_2\Theta$) nur einwerthig, im Ammoniak (NH_3) als dreiwerthig erscheint. Im Eisenoxydul sind nur die beiden stärksten der vier Valenzeinheiten des Fe gesättigt, ohne dass deshalb das Product den Charakter eines Radicals zeigt; die anderen beiden Valenzen machen sich erst dadurch geltend, dass 2 At. Fe je eine Valenz austauschen und ein sechswerthiges Radical bilden:



Zuweilen ist die höhere Werthigkeit auch nur scheinbar. Die Chlorsäure, Chromsäure, Uebermangansäure etc. zeigen z. B. auf den ersten Blick einen höheren Sauerstoffgehalt, als man der Capacität des Cl, Cr und Mn gemäss erwarten sollte. Das chemische Verhalten weist jedoch darauf hin, dass man das chromsaure Kali und das übermangansaure Kali



zu schreiben hat. (Das chlorsaure Kali s. in der vorigen Tabelle.)

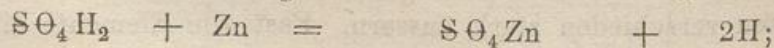
544. Säuren. Basen. Salze. Insbesondere durch die typische Anschauungsweise chemischer Verbindungen sind die Begriffe „Säure“, „Base“, „Salz“ u. dergl. einigermaassen verschmolzen worden; wenigstens ist die frühere Definition dafür durch eine neue, mehr theoretisch begründete, zu ersetzen.

Alle Säuren sind nach den neueren Ansichten wasserstoffhaltig, und von den Sauerstoffsäuren gehören daher nur die Hydrate (Hydrosäuren) zu den eigentlichen Säuren.

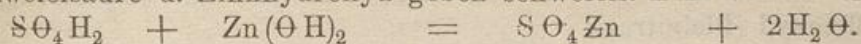
Die drei neuen Begriffserklärungen lauten:

1. Säuren sind wasserstoffhaltige Verbindungen elektronegativer Radicale, bei welchen der Wasserstoff ganz oder theilweise durch elektropositive Radicale substituirt werden kann, z. B.:

Schwefelsäure u. Zink geben schwefelsaures Zink u. Wasserstoff



Schwefelsäure u. Zinkhydroxyd geben schwefels. Zink u. Wasser



Einbasige Säuren enthalten nur 1 ersetzbares Wasserstoffatom.

Zweibasige Säuren enthalten 2 ersetzbare Wasserstoffatome.

Dreibasige " " 3 " "

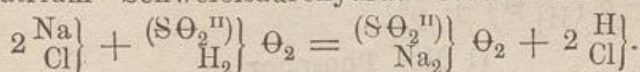
2. Basen sind Verbindungen elektropositiver Radicale, welche in Berührung mit Säuren ihr Radical gegen deren Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasser auszutauschen im Stande sind. Einsäurige Basen bilden mit 1 Molecül einer einbasigen Säure ein neutrales Salz, zweisäurige mit 2, dreisäurige mit 3 Molecülen derselben.

3. Salze sind chemische Verbindungen, in denen sich durch Reactionen sowohl ein Säureradical, als auch ein Basenradical nachweisen lässt.

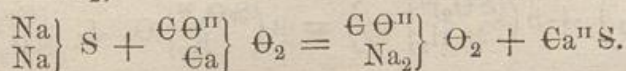
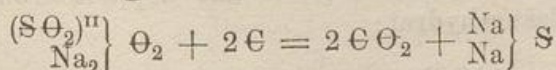
545. Chemische Verbindungen und Zersetzungen. Zur weiteren Verdeutlichung der neuen Formelschreibweise mögen noch folgende symbolische Erläuterungen einiger bekannter chemischer Processe dienen. Man stellt den stattfindenden chemischen Vorgang am besten in der Form einer Gleichung dar.

1. Darstellung von Salzsäure:

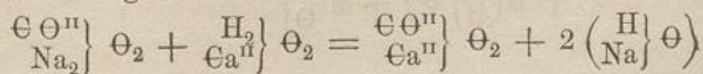
Chlornatrium Schwefelsäurehydrat Glaubersalz Salzsäure.



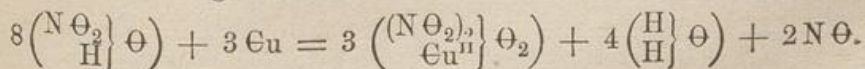
2. Darstellung von Soda aus Glaubersalz:



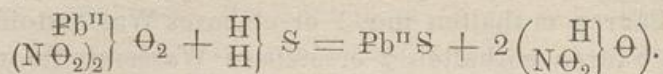
3. Darstellung von Aetznatronlauge:



4. Auflösung von Kupfer in Salpetersäure:

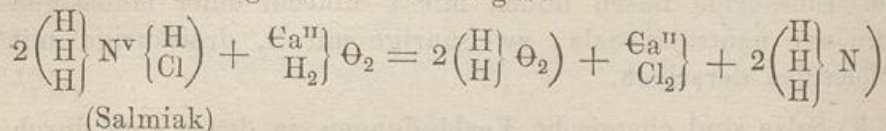


5. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetersaures Bleioxyd (Bleinitrat):

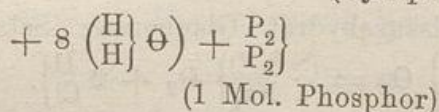
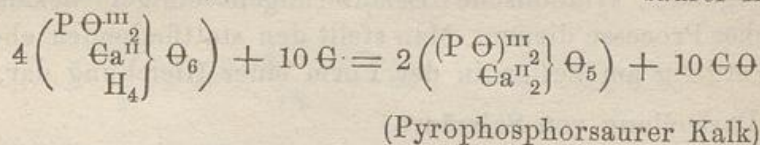
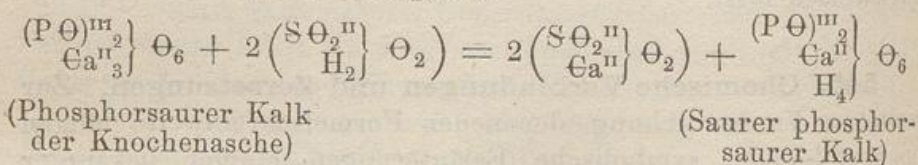


(Das Pb ist hier nur als zweiwerthig bezeichnet, da es die beiden anderen Affinitäten nur unter besonderen Umständen zur Geltung bringt, wie z. B. im Hyperoxyd: $\text{Pb}\Theta_2$.)

6. Darstellung von Ammoniakgas:



7. Darstellung des Phosphors:



8. Darstellung des Sauerstoffgases aus doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäurehydrat:

