



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie

Stöckhardt, Julius Adolph

Braunschweig, 1881

II. Abtheilung. Schwere 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.

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

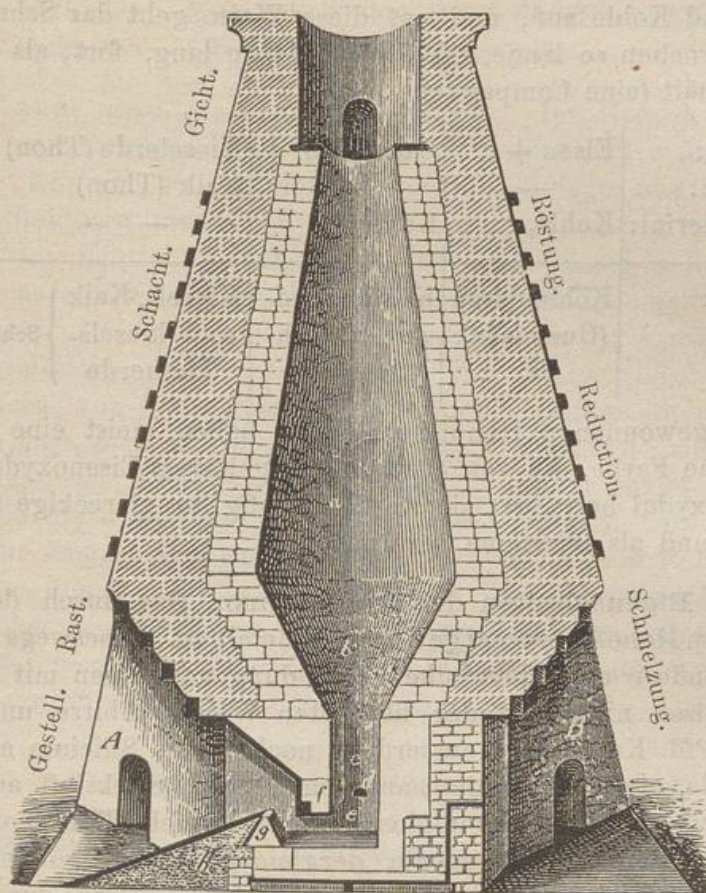
so mit einander zu vermischen, dass ein Gemenge von mittlerer Reichhaltigkeit entsteht (Gattiren der Erze). Erze, welche Kohlensäure, Wasser oder Schwefel enthalten, werden gewöhnlich zuvor in besonderen Oefen zum Glühen erhitzt, um diese flüchtigen Stoffe auszutreiben (Rösten der Erze). Ferner ist hierbei 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 kohlenstoffreies 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.

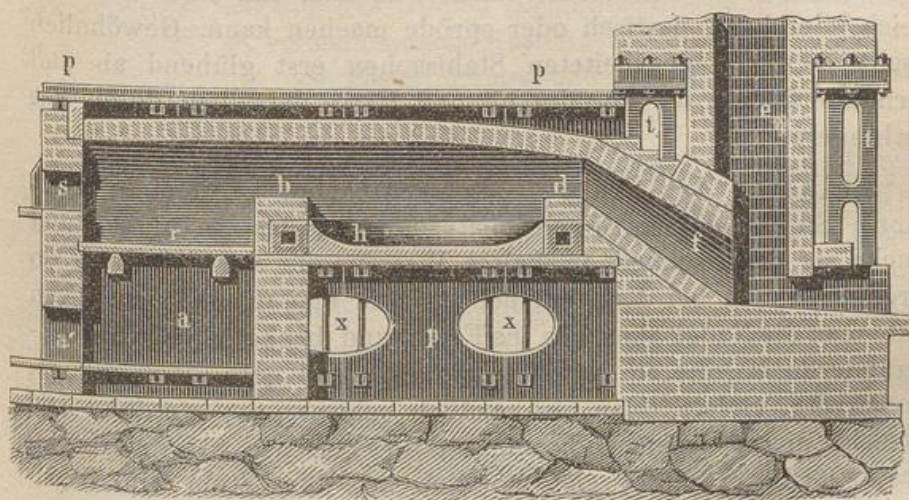
Heerdfrischen. Dieses wird mit Holzkohlen ausgeführt, zwischen denen man das Roheisen auf einem Heerde mit Hülfe eines Gebläses einschmilzt. Die Gebläseluft dient nicht nur zur Hervorbringung der Schmelzhitze, sondern auch zur Verbrennung des Kohlenstoffs im Roheisen. Dabei wird aber auch ein bedeu-

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.

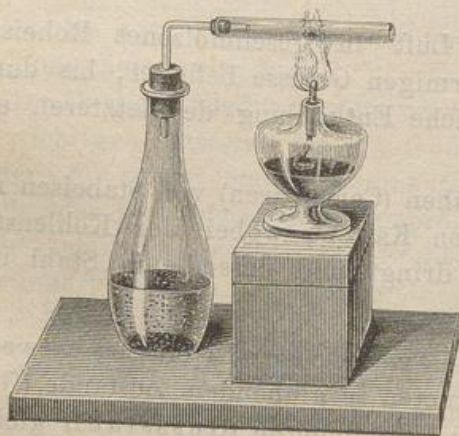
Man kann auf diese Weise schmiedeeiserne Gegenstände, z. B. Ackergeräthe, Ketten etc. leicht oberflächlich verstählen, wenn man sie glühend einige Zeit in geschmolzenes Gusseisen taucht. Auf eine noch einfachere Weise lässt sich dieser Zweck durch Aufstreuen von Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) erreichen.

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 erhitzt 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.

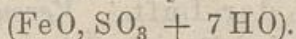
Eisen und Säuren.

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



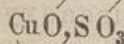
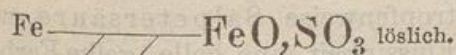
400. Dieses Salz ist das bekannteste Eisensalz, welches, wie im Vorhergehenden gezeigt worden, bereitet werden kann:

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 gebraucht werden. Wie der Eisenvitriol sich in der Hitze verhält, ist bei der Bereitung der rauchenden Schwefelsäure (207) angegeben worden.

Kupferwasser. *Versuch.* Man löse 4 Grm. Kupfervitriol 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. Kupfermetall, wofür sich nahezu 0,9 Grm. Eisen aufgelöst haben. 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 eingehathmet 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 Holzessig dar (holzessigsäures Eisen).

Eisen + Chlor und Jod.

407. Eisenchlorür ($\text{FeCl} + 4\text{H}_2\text{O}$), 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

$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{HCl} \end{array} \begin{array}{l} \text{flüchtig.} \\ \text{Fe} \end{array} \begin{array}{l} \text{weisse Masse.} \\ \text{Eisenchlorid} \\ \text{(Fe_2Cl_3) erhält man durch Auf-} \\ \text{lösen von Eisenoxyd oder Eisen-} \\ \text{oxydhydrat in Salzsäure, oder aber} \\ \text{nicht flüchtig. durch Zusatz von Chlorwasser zu} \end{array}$

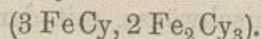
Eisenchlorür (243). Es stellt eine schwarzbraune, hygroskopische Masse dar, die sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auflöst. Im Handel kommt es auch sublimirt vor und erscheint dann in der Form von grauschwarzen, metallisch glänzenden Flittern. Sonst sah man das Eisenchlorür als salzsaures Eisenoxydul, das Eisenchlorid als salzsaures Eisenoxyd an.

Eisenjodür ($\text{FeJ} + 4\text{H}_2\text{O}$) 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.

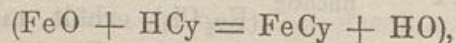
Wie Chlor sich mit Eisen verbindet, so kann auch das Cyan Verbindungen mit dem Eisen eingehen. Zwei derselben, das Berlinerblau und das gelbe blausaure Eisenkali, haben eine sehr grosse technische Wichtigkeit erlangt.

Eisencyanürcyanid oder Berlinerblau

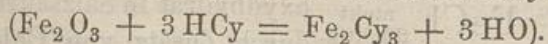


408. Das Cyan vereinigt sich mit dem Eisen und anderen Metallen sehr gern zu Doppelverbindungen. Am bekanntesten ist die unlösliche, schwarzblaue Verbindung, welche in reinem Zustande als Pariserblau, in Vermischung mit Thonerde, Thon, Stärke etc. in helleren Nüancen als Berlinerblau oder Mineralblau 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.

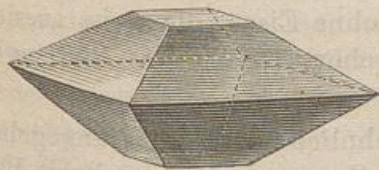
Kaliumeisencyanür (Ferrocyankalium) oder gelbes Blutlaugensalz
($2KCy, FeCy + 3HO$).

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 Verwechselungen 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 Chlorentwicklung 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, Kupfernicksel 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 anderen 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 mailgrünen 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.

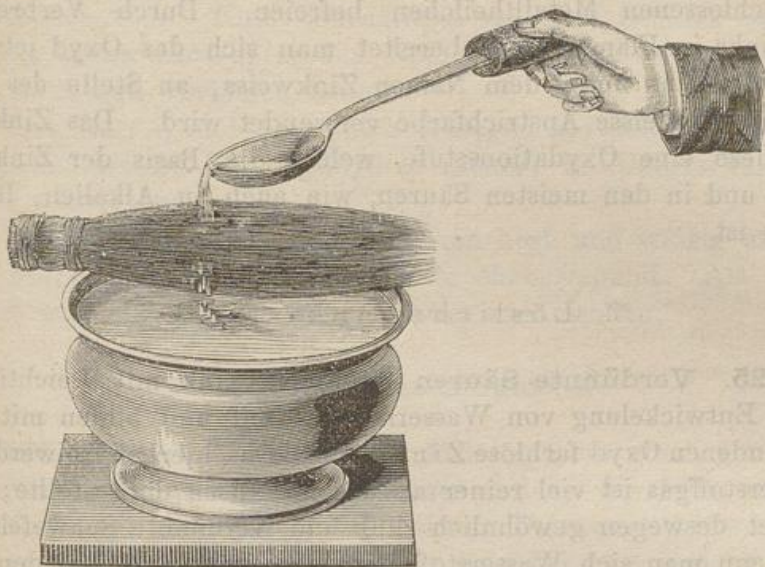
Zinkkörner. *Versuch.* Bei chemischen Versuchen, insbesondere zur Entwicklung von Wasserstoff, ist es sehr bequem, das Zink granulirt, d. h. in Gestalt kleiner Körner anzuwenden. Aus dem geschmolzenen Metalle sind diese sehr leicht darzustellen; man braucht das flüssige Metall nur durch einen angefeuchteten 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 (Zn O).

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. chloresäures 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;

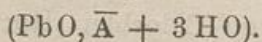
so oxydirt es Oxalsäure zu Kohlensäure; so entzieht es der Salzsäure ihren Wasserstoff unter Bildung von Chlorgas, Wasser und Chlorblei. Ozon verwandelt das metallische Blei direct in Bleiüberoxyd (83).

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.

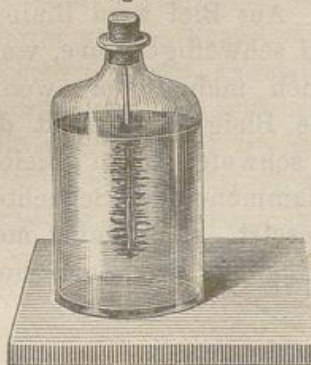
445. Eisen und Zink sind die chemisch kräftigsten oder stärksten Metalle; sie können nicht nur, wie bei dem vorigen Versuche, das Blei in der Glühhitze aus seinen Schwefelverbindungen verdrängen und sich an dessen Stelle setzen, sondern auch aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff und Säuren, aus Lösungen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

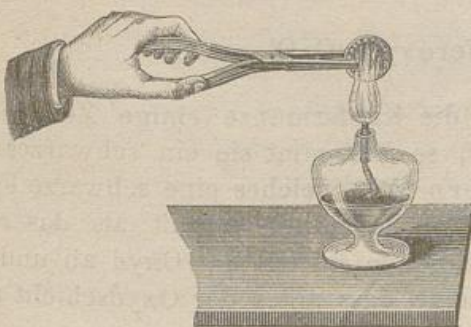
g) Es liefert mit Sauerstoff und mehreren Säuren unlösliche Verbindungen von schön grüner und blauer Farbe, die vielfach in der Malerei benutzt werden.

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

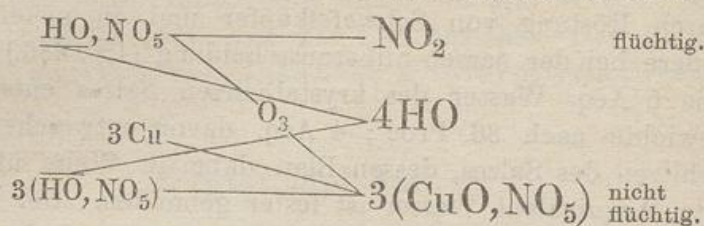
im gewerblichen Leben am meisten gebrauchte Kupfersalz, dessen Bereitung aus Kupferasche schon in 214, die aus Kupfermetall in 217 und 220 angegeben worden. Im Grossen wird es auch durch Röstung von Schwefelkupfer und in neuerer Zeit insbesondere bei der nassen Silberausscheidung (480. 486.) gewonnen. 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 auflöslche 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.

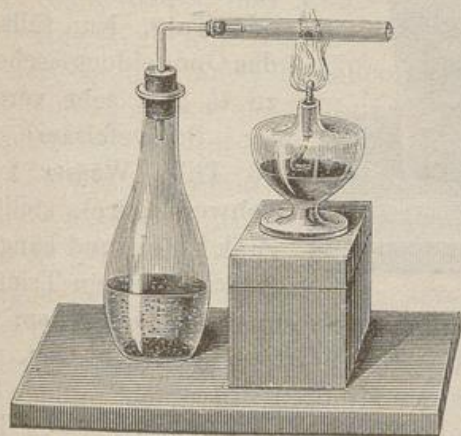
Nasse Reductionsproben.

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.



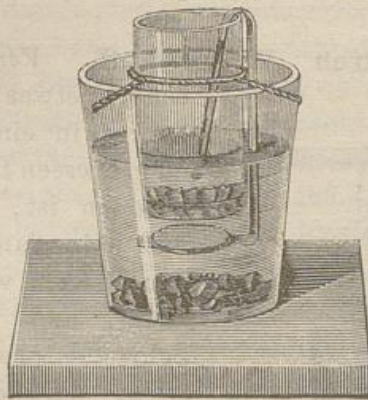
Ausserdem lasse man sich einen fingerbreiten und 5 Zoll langen Streifen von starkem Zinkblech mit einem 10 Zoll langen Streifen von dünnem Kupferblech zusammenlöthen und biege das erhaltene Blechband so,

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 Quecksilbergeßasses 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 (Weiss-sieden), 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:

Cyngold 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. Milhzucker, 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 Platinoxyd (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.

Platincyyanverbindungen. Wie Eisencyanür mit Cyankalium und anderen positiven Cyanmetallen Doppelverbindungen liefert (409), so auch das Platincyänür (PtCy). Mehrere derselben zeichnen sich durch Dichroismus aus, sie zeigen verschiedene Farben, je nachdem man sie in gewissen Richtungen betrachtet; so das Kaliumplatincyänür Gelb und Blau; so das prachtvolle Magnesiumplatincyänür 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 Lackfirnis 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 hervorzu- bringen (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

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

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 gröberer 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 bleiarmer 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 gelb gefärbte 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 Quadratoc-taëdern, aus wolframsaurem Kalk bestehend; b. Wolfram, in schwarzen und sehr schweren, krystallinischen Massen, eine Verbindung von Wolframsäure mit Eisenoxydul und Manganox-ydul. 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 Metallfittern 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.

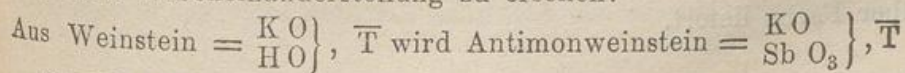
Bruniren. *Versuch.* Von der Antimonchlorür-Lösung reibe man einige Tropfen anhaltend auf einem Eisenbleche ein: dasselbe erlangt eine braune, bronzartige Farbe, weil sich eine dünne, sehr festhaftende Rinde von Eisenoxyd und Antimon erzeugt. Man schützt auf diese Weise Eisenwaaren, insbesondere die 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 wäsbert 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. Malagawein gelöst, giebt den bekannten Brechwein. 1 Theil Brechweinstein 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 Brechweinstein 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, verstösse 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

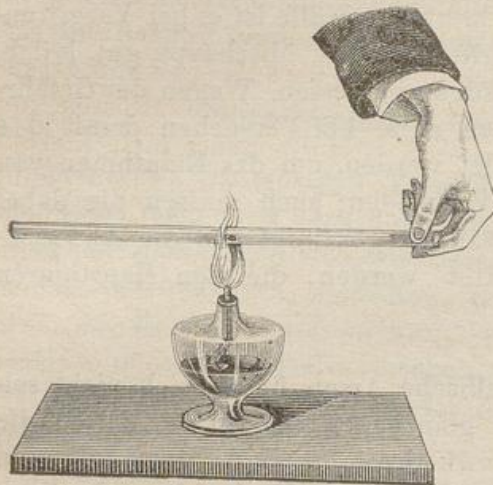
man in der neueren Zeit in dem Eisenoxydhydrat ein Mittel entdeckt, durch welches die meisten Arsenverbindungen in dem Magen selbst unlöslich und damit für einige Zeit unschädlich gemacht werden können (*Antidotum Arsenici* 401). Bis zur Herbeischaffung dieses Mittels und ärztlicher Hülfe ist es bei 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-essigsaures 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 essigsaurem 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-

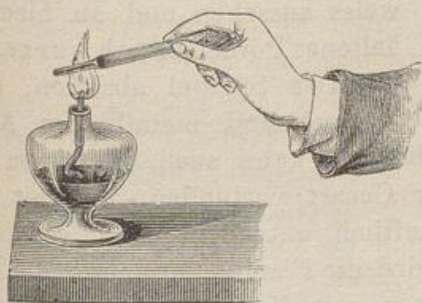
werken durch Sublimation von weissem Arsenik und Schwefel künstlich erzeugte gelbe Arsenikglas hat das Ansehen von gelbem Wachs oder Porcellan und besteht zum grössten Theile aus arseniger Säure mit etwas beigemengtem Schwefelarsen.

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.

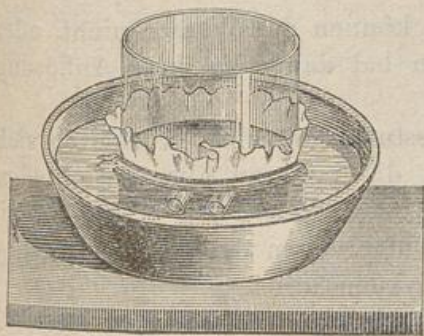
534. Antimonwasserstoff (SbH_3). Versuch. Man wiederhole denselben Versuch, nur mit der Abänderung, dass man statt des Schweinfurter Grüns Brechweinstein anwendet; auch hier erhält man schwarze Flecken auf Porcellan, die aber dunkler sind und oft ein russiges Ansehen haben; sie bestehen aus metallischem

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 Brobestandtheilen 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:

5) als Salze:

Mangan.	Kalium und Natrium.
Zinn.	Barium und Strontium.
Eisen.	Calcium und Magnesium.
Chrom.	Aluminium.
Zink.	Zink und Eisen.
Uran.	Blei und Kupfer.
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 gebunden 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 Aequivalent, 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.

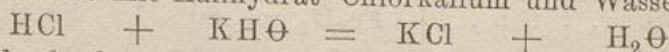
	Alte Formel und Aequivalent.	Neue Formel und Moleculargewicht.
Wasserstoff (in freiem Zustande.)	$\boxed{\text{H}} = 1$	$\boxed{\text{HH}} = 2$
Wasser	$\text{HO} = 9$	$\text{H}_2\text{O} = 18$
Schwefelwasserstoff . . .	$\text{HS} = 17$	$\text{H}_2\text{S} = 34$
Schwefelsäureanhydrid .	$\text{SO}_3 = 40$	$\text{SO}_3 = 80$
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 $\begin{matrix} \text{P}\Theta(\Theta\text{H})_2 \\ \text{P}\Theta(\Theta\text{H})_2 \end{matrix}$
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 $\begin{matrix} \Theta\Theta \cdot \Theta\text{H} \\ \Theta\Theta \cdot \Theta\text{H} \end{matrix}$
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	$\text{K}_2\text{O}\Theta_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{K}_2 \\ \text{O}\Theta \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{O}\Theta \left\{ \begin{array}{l} \text{O}\text{K} \\ \text{O}\text{K} \end{array} \right\} \text{ oder } \text{O}\Theta(\text{O}\text{K})_2$
Doppeltkohlens. Kali = $\text{KO}, \text{CO}_2 + \text{HO}, \text{CO}_2$	$\text{HKO}\Theta_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{KH} \\ \text{O}\Theta \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{O}\Theta \left\{ \begin{array}{l} \text{O}\text{H} \\ \text{O}\text{K} \end{array} \right\}$
Chlorsaures Kali = KO, ClO_5	KClO_3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{Cl}\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta \text{ oder } \text{K} \text{---} \Theta \text{---} \Theta$
Schwefelsaures Kali = KO, SO_3	K_2SO_4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{K}_2 \\ \text{S}\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{S}\Theta_2 (\text{O}\text{K})_2$
Saures schwefels. Kali = $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{HO}, \text{SO}_3$	HKSO_4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{KH} \\ \text{S}\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{S}\Theta_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}\text{K} \\ \text{O}\text{H} \end{array} \right\}$
Saures oxals. Kali = $\text{KO}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}, \text{C}_2\text{O}_3$	$\text{HKO}_2\Theta_4$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HK} \\ \text{O}_2\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{O}_2\Theta_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\}$
Saures weins. Kali = $\text{HO}, \text{KO} + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$	$\text{HKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HK} \\ \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ od. } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot (\text{O}\Theta)_2 \cdot \Theta_2 \cdot \text{KH}$
Brechweinstein = $\text{SbO}_3, \text{KO} + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$	$\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{SbO})\text{K} \\ \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ od. } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot (\text{O}\Theta)_2 \cdot \Theta_2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{SbO} \end{array} \right\}$
Essigsäures Bleioxyd = $\text{PbO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	$\text{PbC}_4\text{H}_6\text{O}_4$	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \\ \text{Pb} \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ od. } [\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{O}\Theta]_2 \cdot \Theta_2 \cdot \text{Pb}$

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	H_2CaO_2	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{Ca} \end{array} \right\} \Theta_2$ oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Kohlensaurer Kalk = CaO, CO_2	CaCO_3	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Ca} \\ \text{C} \end{array} \right\} \Theta_2$ oder $\text{C} \Theta \cdot \left\{ \begin{array}{c} \Theta \\ \text{Ca} \end{array} \right\}$
Schwefelsaurer Kalk = CaO, SO_3	CaSO_4	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Ca} \\ \text{S} \end{array} \right\} \Theta_2$ oder $\text{SO}_2 \cdot \Theta_2 \cdot \text{Ca}$
Phosphorsaurer Kalk		
a) 3basischer (neutraler) = $3\text{CaO}, \text{PO}_5$	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Ca}_3 \\ \text{P} \end{array} \right\} \Theta_6$ oder $[\text{P} \Theta \cdot \Theta_3]_2 \text{Ca}_3$
b) Superphosphat (zweifachsaurer) = $\text{CaO}, \text{HO}, \text{HO} + \text{PO}_5$	$\text{H}_4\text{CaP}_2\text{O}_8$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4\text{Ca} \\ \text{P} \end{array} \right\} \Theta_6$ 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	CaClO_2	$\text{Ca} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2 \text{ oder } (\text{ClO})_2 \text{Ca}$
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia = $(2 \text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}) \text{PO}_5$	$\text{Mg}(\text{NH}_4) \text{PO}_4$	$\text{H}_4 \text{N} \cdot \text{Mg} \left\{ \begin{array}{l} \text{P} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{O}_3 \text{ oder } \text{NH}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{P} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{O}_4$
Dieselbe, geglüht = $2 \text{MgO}, \text{PO}_5$	$\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$	$\text{Mg}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{P} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{O}_6$
Thonerdehydrat = $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{HO}$	$\text{H}_6 \text{Al}_2 \text{O}_6$	$\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_6 \text{ oder } \text{Al}_2(\text{OH})_6$
Schwefelsaure Thonerde = $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3$	$\text{Al}_2 3(\text{SO}_4)$	$\text{Al}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_6 \text{ oder } 3 \text{SO}_2 \cdot \text{O}_6 \text{Al}_2$
Kalialaun = $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3$	$\text{K}_2 \text{Al}_2 4(\text{SO}_4)$	$\text{K}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2 + \text{Al}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_6$
Eisenoxydulhydrat (Eisenoxydulhydrat) = FeO, HO	$\text{H}_2 \text{FeO}_2$	$\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{O}_2 \text{ oder } \text{Fe}(\text{OH})_2$
Eisenoxyhydrat (Eisenoxyhydrat) = $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{HO}$	$\text{H}_6 \text{Fe}_2 \text{O}_6$	$\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_6 \text{ oder } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ oder } \text{Fe}_2(\text{OH})_6$

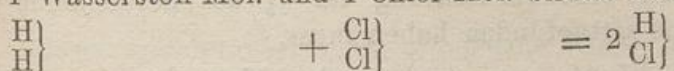
Alte (Aequivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Kaliumeisencyanür = $2\text{KCy}, \text{FeCy}$	$\text{K}_4\text{Fe}\text{C}_6\text{N}_6$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\text{K}_4}^{\text{IV}}$ oder $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN}$
Kaliumeisencyanid = $3\text{KCy}, \text{Fe}_2\text{Cy}_3$	$\text{K}_3\text{Fe}\text{C}_6\text{N}_6$	$[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}]_{\text{K}_6}^{\text{VI}}$ 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	$\text{Na}_3\text{Sb} \begin{Bmatrix} \text{S}_4 \\ \text{S}_5 \end{Bmatrix}$
Weisser Präcipitat = $\text{HgH}_2\text{N}, \text{HgCl}$ (Bimercurammoniumchlorid)	HgH_2NCl	$\text{Hg} \begin{Bmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{Hg} \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{N}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{Hg}_2 \\ \text{H}_4 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{N}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix}$

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.)

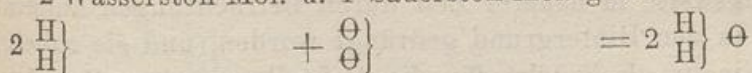
Im ersten Falle findet gar keine Verdichtung statt, z. B.:

1 Wasserstoff-Mol. und 1 Chlor-Mol. bilden 2 Salzsäure-Mol.



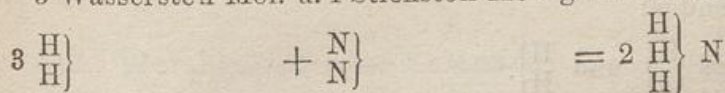
Bei den Verbindungen zweiter Art ist das Product um $\frac{1}{3}$ dichter, als das noch unverbundene Gasgemisch, z. B.:

2 Wasserstoff-Mol. u. 1 Sauerstoff-Mol. geben 2 Wasser-Mol.



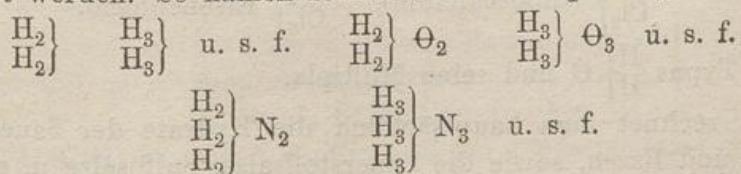
Die dritte Art ergibt eine Verdichtung von 4 Volumen auf 2, also um die Hälfte, z. B.:

3 Wasserstoff-Mol. u. 1 Stickstoff-Mol. geben 2 Ammoniak-Mol.



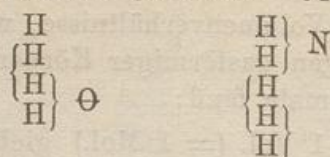
Diese drei hier als Beispiele aufgeführten Verbindungen bezeichnete man als Haupttypen und man glaubte in ihnen gewissermaassen die Modelle zu besitzen, welchen alle übrigen Verbindungen entsprechen, so dass diese gleichsam Substitutionsproducte derselben darstellen.

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.

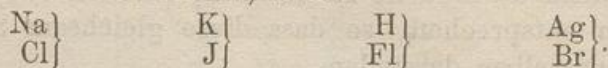
Endlich fügte man auch noch einen vierten Typus, den des Grubengases (ΘH_4), hinzu, worin 4 At. H mit 1 At. Θ ein Molecül bilden und somit eine Verdichtung um $\frac{3}{5}$ des berechneten Gesamtvolumens sattgefunden haben muss.

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.

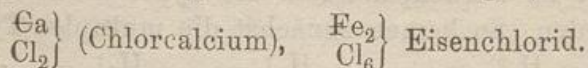
Um obige Typen noch durch einige Beispiele zu erläutern, diene Folgendes:

1. Typus $\begin{array}{c} \text{H} \\ \{ \text{H} \\ \text{Cl} \} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{H} \\ \{ \text{H} \\ \text{H} \} \end{array}$.

Hierher gehören die 2 Atome enthaltenden Molecüle der freien Elemente und die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Alkalimetalle und des Silbers, z. B.:

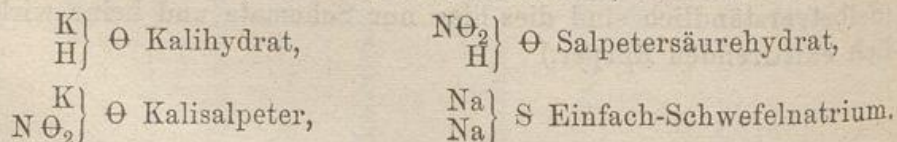


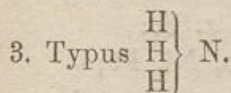
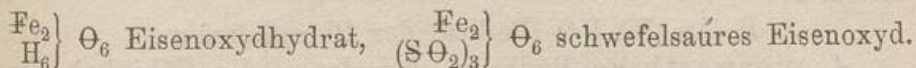
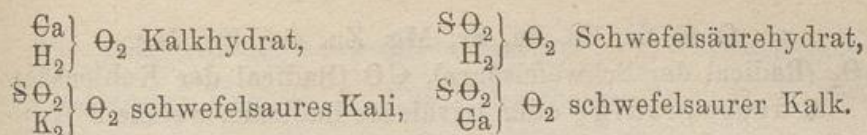
Ferner gehören hierher, gleichsam als Substitutionsproducte multipler Typen, die übrigen Haloidverbindungen, z. B.:



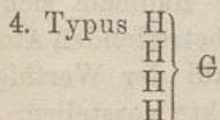
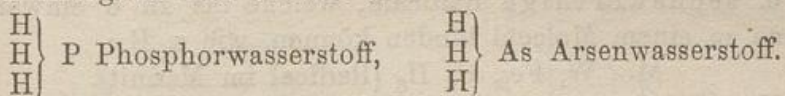
2. Typus $\begin{array}{c} \text{H} \\ \{ \text{H} \} \end{array} \Theta$ und seine Multipla.

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



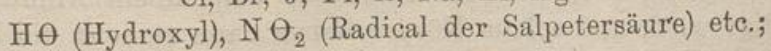
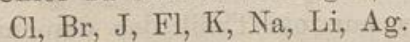
gehört mit allen seinen Ableitungen der organischen Chemie an.

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;

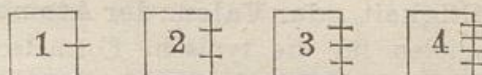
5. fünfwerthige Radicale, wie

N, P, As, Sb, und

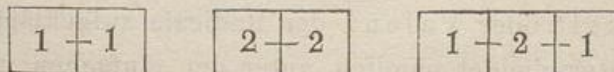
6. sechswerthige Radicale, welche bis zu 6 einwerthige Atome zu einem Molecül binden können, wie z. B.:

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.



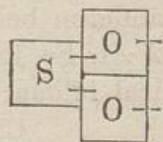
Solche Körper sind daher keiner directen weiteren Verbindung fähig, sondern können nur Substitutionen erleiden.

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

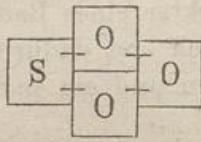


Das Anhydrid der schwefligen Säure, $S \begin{smallmatrix} \diagup \Theta \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, verwandelt sich unter geeigneten Umständen, z. B. in den Bleikammern, in das zweiwerthige

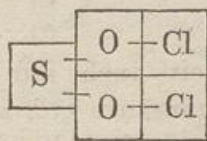
Schwefelsäure-Radical



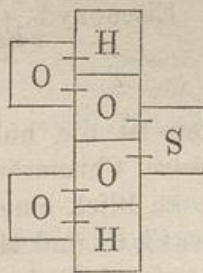
Schwefelsäureanhydrid



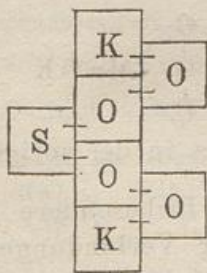
Chlorschwefelsäure



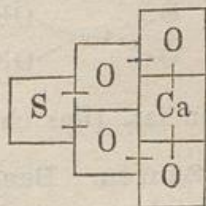
Schwefelsäurehydrat



Schwefelsaures Kali



Schwefelsaurer Kalk



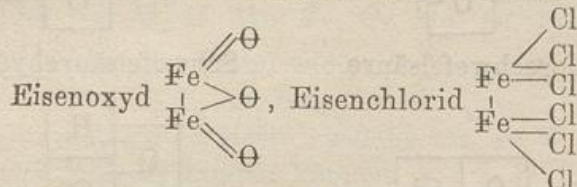
Zur Markirung der Werthigkeit beim Schreiben chemischer Formeln bedient man sich folgender Zeichen:

$R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI},$

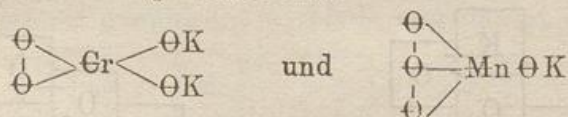
z. B.: $(N \Theta_2)^I, (S \Theta_2)^{II}, Sn^{IV}, (Fe_2)^{VI}.$

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.)

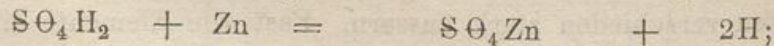
544. Säuren. Basen. Salze. Insbesondere durch die typische Anschauungsweise chemischer Verbindungen sind die Begriffe „Säure“, „Base“, „Salz“ u. dergl. einigermaassen verschmolzen worden; wenigstens ist die frühere Definition dafür durch eine neue, mehr theoretisch begründete, zu ersetzen.

Alle Säuren sind nach den neueren Ansichten wasserstoffhaltig, und von den Sauerstoffsäuren gehören daher nur die Hydrate (Hydrosäuren) zu den eigentlichen Säuren.

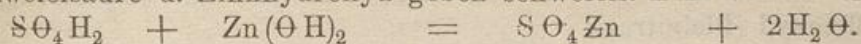
Die drei neuen Begriffserklärungen lauten:

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 " "

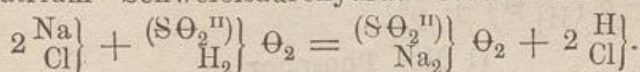
2. Basen sind Verbindungen elektropositiver Radicale, welche in Berührung mit Säuren ihr Radical gegen deren Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasser auszutauschen im Stande sind. Einsäurige Basen bilden mit 1 Molecül einer einbasigen Säure ein neutrales Salz, zweisäurige mit 2, dreisäurige mit 3 Molecülen derselben.

3. Salze sind chemische Verbindungen, in denen sich durch Reactionen sowohl ein Säureradical, als auch ein Basenradical nachweisen lässt.

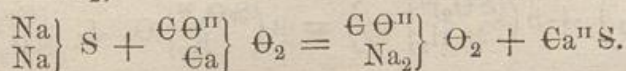
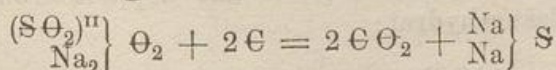
545. Chemische Verbindungen und Zersetzungen. Zur weiteren Verdeutlichung der neuen Formelschreibweise mögen noch folgende symbolische Erläuterungen einiger bekannter chemischer Processe dienen. Man stellt den stattfindenden chemischen Vorgang am besten in der Form einer Gleichung dar.

1. Darstellung von Salzsäure:

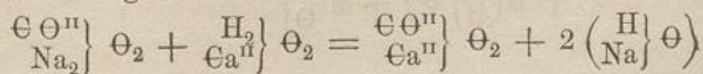
Chlornatrium Schwefelsäurehydrat Glaubersalz Salzsäure.



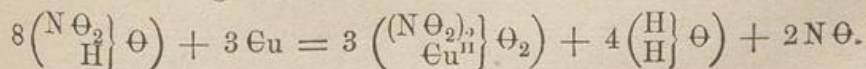
2. Darstellung von Soda aus Glaubersalz:



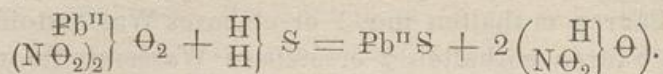
3. Darstellung von Aetznatronlauge:



4. Auflösung von Kupfer in Salpetersäure:

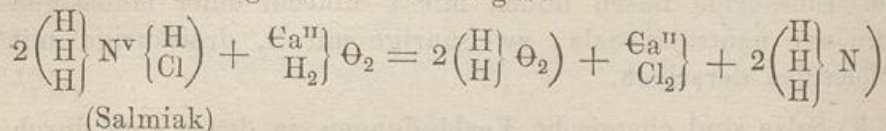


5. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetersaures Bleioxyd (Bleinitrat):

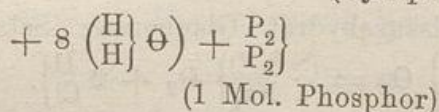
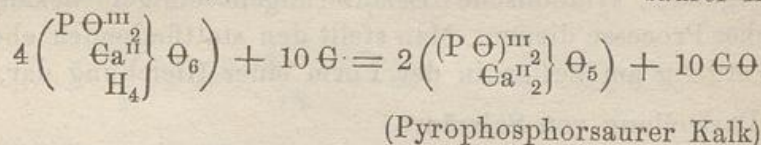
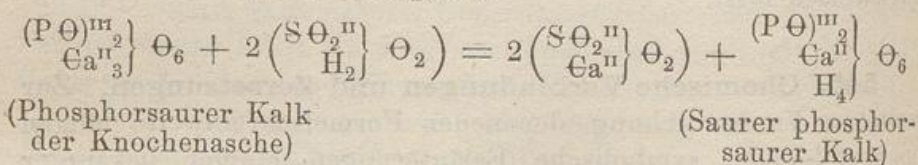


(Das Pb ist hier nur als zweiwerthig bezeichnet, da es die beiden anderen Affinitäten nur unter besonderen Umständen zur Geltung bringt, wie z. B. im Hyperoxyd: $\text{Pb}\Theta_2$.)

6. Darstellung von Ammoniakgas:



7. Darstellung des Phosphors:



8. Darstellung des Sauerstoffgases aus doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäurehydrat:

