



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie

Stöckhardt, Julius Adolph

Braunschweig, 1881

I. Esengruppe.

[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 Aufschmelzen 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

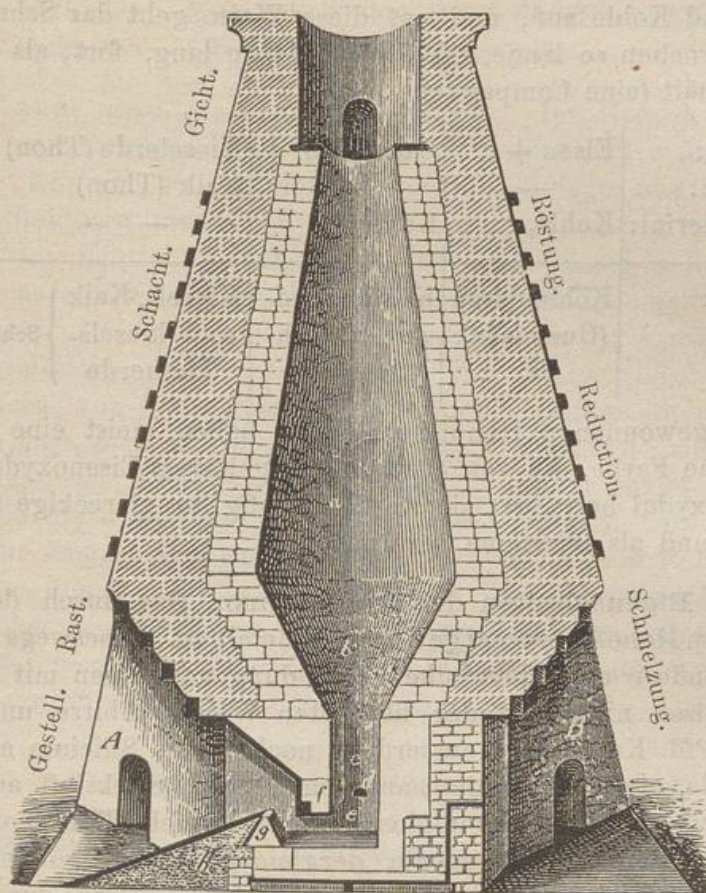
so mit einander zu vermischen, dass ein Gemenge von mittlerer Reichhaltigkeit entsteht (Gattiren der Erze). Erze, welche Kohlensäure, Wasser oder Schwefel enthalten, werden gewöhnlich zuvor in besonderen Oefen zum Glühen erhitzt, um diese flüchtigen Stoffe auszutreiben (Rösten der Erze). Ferner ist hierbei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

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

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

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

Fig. 142.



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Schmiedeeisen oder Stabeisen.

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

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

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

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

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

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

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

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

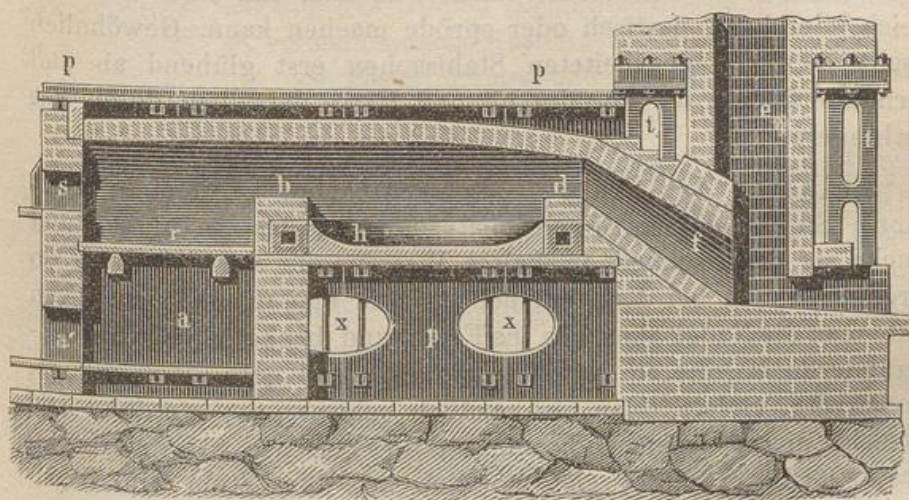
Heerdfrischen. Dieses wird mit Holzkohlen ausgeführt, zwischen denen man das Roheisen auf einem Heerde mit Hülfe eines Gebläses einschmilzt. Die Gebläseluft dient nicht nur zur Hervorbringung der Schmelzhitze, sondern auch zur Verbrennung des Kohlenstoffs im Roheisen. Dabei wird aber auch ein bedeu-

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.

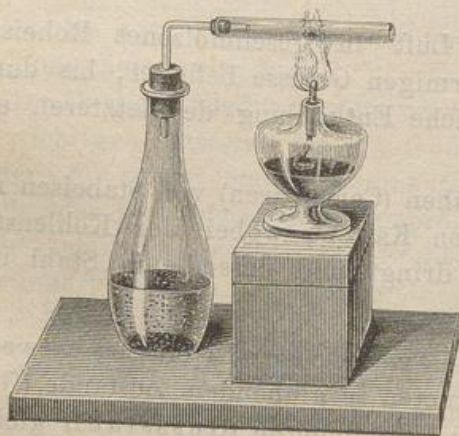
Man kann auf diese Weise schmiedeeiserne Gegenstände, z. B. Ackergeräthe, Ketten etc. leicht oberflächlich verstählen, wenn man sie glühend einige Zeit in geschmolzenes Gusseisen taucht. Auf eine noch einfachere Weise lässt sich dieser Zweck durch Aufstreuen von Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) erreichen.

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 40 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.

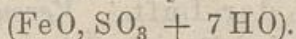
Eisen und Säuren.

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



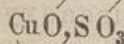
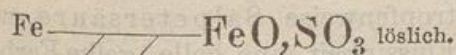
400. Dieses Salz ist das bekannteste Eisensalz, welches, wie im Vorhergehenden gezeigt worden, bereitet werden kann:

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.

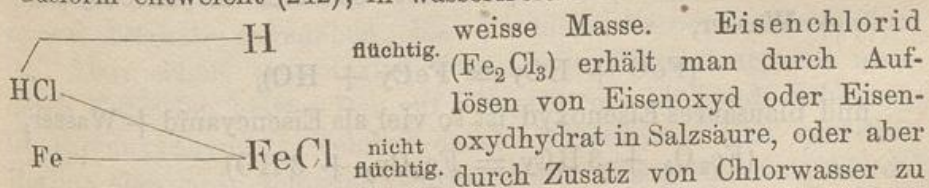
Tinte und Schwarzfärben. Setzt man zu dem in der Flüssigkeit suspendirten schwarzen Niederschlage Gummi oder Zucker hinzu, wodurch eine schleimige Flüssigkeit gebildet wird, aus der sich das gallus- und gerbsaure Eisenoxyd nur äusserst langsam zu Boden senkt, so hat man gewöhnliche Tinte. Die Verbindung 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 ($\text{FeCl} + 4\text{HO}$), ein grünes, dem Eisenvitriol ähnliches, leichtlösliches Salz, entsteht, wenn man Eisen in Salzsäure auflöst, während der Wasserstoff der Salzsäure in Gasform entweicht (242); in wasserfreiem Zustande bildet es eine



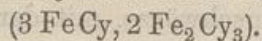
Es stellt eine schwarzbraune, hygroskopische Masse dar, die sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auflöst. Im Handel kommt es auch sublimirt vor und erscheint dann in der Form von grauschwarzen, metallisch glänzenden Flittern. Sonst sah man das Eisenchlorür als salzsaures Eisenoxydul, das Eisenchlorid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

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

Eisen und Cyan.

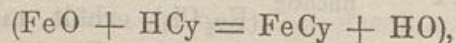
Wie Chlor sich mit Eisen verbindet, so kann auch das Cyan Verbindungen mit dem Eisen eingehen. Zwei derselben, das Berlinerblau und das gelbe blausaure Eisenkali, haben eine sehr grosse technische Wichtigkeit erlangt.

Eisencyanürcyanid oder Berlinerblau

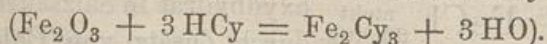


408. Das Cyan vereinigt sich mit dem Eisen und anderen Metallen sehr gern zu Doppelverbindungen. Am bekanntesten ist die unlösliche, schwarzblaue Verbindung, welche in reinem Zustande als Pariserblau, in Vermischung mit Thonerde, Thon, Stärke etc. in helleren Nüancen als Berlinerblau oder Mineralblau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

denn blausaures Eisenoxydul ist so viel als Eisencyanür + Wasser,



und blausaures Eisenoxyd ist so viel als Eisencyanid + Wasser,



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

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

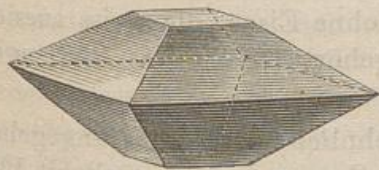
Versuch a. Man reibe 3 Grm. Pariserblau (reines Berlinerblau) und $\frac{1}{2}$ Grm. Oxalsäure mit Wasser zusammen: die in Wasser unlösliche Farbe wird durch die Oxalsäure löslich gemacht und man erhält eine blaue Flüssigkeit, die, mit etwas Gummi arabicum verdickt, als blaue Tinte benutzt werden kann.

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

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

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

Fig. 145.



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:

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

Z i n k (Zn).

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

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

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

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

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

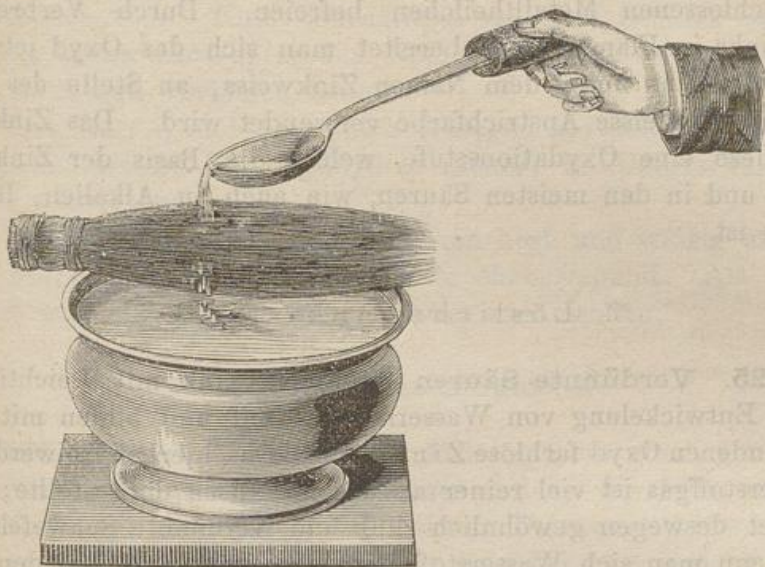
Zinkkörner. *Versuch.* Bei chemischen Versuchen, insbesondere zur Entwicklung von Wasserstoff, ist es sehr bequem, das Zink granulirt, d. h. in Gestalt kleiner Körner anzuwenden. Aus dem geschmolzenen Metalle sind diese sehr leicht darzustellen; man braucht das flüssige Metall nur durch einen angefeuchteten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

Zinkoxyd (ZnO).

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

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

Fig. 147.



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

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

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

Lösliche Zinksalze.

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

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

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

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

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

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

Kohlensaures Zinkoxyd.

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

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

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

Schwefelzink (ZnS).

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

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

Fig. 148.



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

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

Cadmium (Cd).

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

— 1818 gleichzeitig von Stromeyer und Herrmann entdeckt. —

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

Indium (In), und Thallium (Tl).

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

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

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

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

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

Rückblick auf die Metalle der Eisengruppe.

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

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

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

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

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

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

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

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

II. Silbergruppe.

Blei, Plumbum (Pb).

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

— Seit den ältesten Zeiten bekannt. —

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