

Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie

Stöckhardt, Julius Adolph

Braunschweig, 1881

IV. Chromgruppe

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

IV. Chromgruppe.

Zinn, Stannum (Sn).

(Aeq. Gew. = 59. — Specif. Gew. = 7,3.)

— Schon im Alterthume bekannt. —

493. Das Zinn gehört zu den wenigen Metallen, welche schon in den ältesten Zeiten bekannt waren. Es wird bei sehr geringer Hitze flüssig (bei 228° C.) und seine Erze finden sich in manchen Ländern in dem Sande, mit dem die Oberfläche der Erde bedeckt ist; es war daher leicht zu finden und leicht auszuschmelzen. Man holte es sonst hauptsächlich von den britischen Inseln, die deshalb auch den Namen Zinninseln erhielten, und noch jetzt, nächst Malakka in Ostindien, das reinste Zinn liefern. Der schöne Glanz des metallischen Zinns und seine grosse Weichheit und Biegsamkeit, seine geringe Affinität zum Sauerstoff, derzu folge es sich an der Luft und im Wasser lange blank erhält, seine leichte Schmelzbarkeit, derzu folge es sich besonders zu Gusswaaren und zum Ueberziehen anderer Metalle (Verzinnen) eignet: diese Eigenschaften vor allen sind es, welche das Zinn charakterisiren und es zu einem sehr geschätzten Metalle gemacht haben. Als Material für Speise- und Trinkgeschirre hat es zwar seine frühere Bedeutung verloren, seitdem man diese Geräthschaften aus Glas und Porzellan schön und billig darzustellen gelernt hat, dafür aber weiss man es jetzt auf mannichfache andere Weise als sonst in Künsten und Gewerben, insbesondere als Beizmittel in Färbereien und Druckereien, als Zinnfolie oder Stanniol zur Verpackung von Schnupftaback, Thee etc. zu benutzen. In den älteren chemischen Werken führt es den Namen Jupiter und das Zeichen 24.

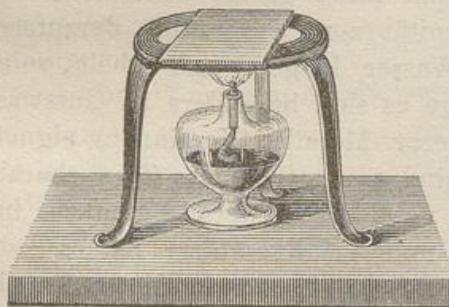
Probezinn. Die Zinngiesser verwenden zur Anfertigung ihrer Gusswaaren gewöhnlich bleihaltiges Zinn, weil dieses geschmeidiger ist und die Formen besser ausfüllt als das reine. Die Menge von Blei, welche dem Zinn zugesetzt werden darf, ist in den meisten Ländern gesetzlich vorgeschrieben ($\frac{1}{9}$ bis $\frac{1}{6}$). Man nennt eine solche Legirung Probezinn, im Gegensatze zu dem feinen oder Bergzinn, worunter das reine zu verstehen ist. Giesst man eine Säure auf Probezinn, so löst sich nur Zinn

auf; das Zinn hat also die Kraft, das Blei vor dem Angriffe der Säuren zu schützen. Zum Verzinnen und zu Zinnfolie darf nur reines Zinn verwendet werden.

Krystallstructur des Zinns. Biegt man eine dünne Zinnstange, so nimmt man ein knirschendes Geräusch (Schreien) und eine Erwärmung wahr; dies kommt daher, weil das Zinn, wie die meisten Metalle, beim Erstarren ein krystallinisches Gefüge annimmt und diese krystallinischen Theilchen durch das Biegen verschoben und an einander gerieben werden. Das bleihaltige Zinn knirscht weniger als das reine. Sehr schön lässt sich diese Krystallstructur auf dem schwachen Zinnüberzuge von Weissblech oder verzинntem Eisenblech hervorbringen.

Moiré Metallique. Versuch. Man erhitze ein Täfelchen von Weissblech auf einem Dreifusse mit einer Spirituslampe,

Fig. 157.



bis das Zinn geschmolzen ist, und bespritzt es dann mit Wasser, damit das Zinn schnell erstarre. Die Oberfläche des Bleches sieht grau und matt aus, denn sie ist mit einer Oxydschicht bedeckt; sehr bald aber treten auf ihr krystallinische Zeichnungen hervor, wenn man sie abwechselnd mit zwei Papierballen reibt, von de-

nen der eine mit verdünntem Königswasser, der andere mit Kali lauge befeuchtet ist. Diese beiden Flüssigkeiten lösen nämlich den Ueberzug von Oxyd auf und legen die reine Zinnfläche bloss. Noch schöner und deutlicher treten jene Krystallgebilde hervor, wenn man das Blech mit einem durchsichtigen, farbigen Lackfurniss überzieht.

Zinnsäureanhydrid, sonst Zinnoxyd (SnO_2).

494. *Versuch.* Man erhitze ein Stückchen Zinn auf Kohle vor dem Löthrohre: es wird sich bald mit einem in der Hitze gelblichen, kalt aber weissen Pulver bedecken; dieses ist Zinnsäure (Zinnasche), eine Verbindung von 1 Aeq. Zinn mit 2 Aeq.

Sauerstoff. Die auf diese Weise erhaltene wasserfreie Zinnsäure löst sich in keiner Säure auf, kann auch durch keine noch so starke Hitze zum Schmelzen gebracht werden. Sie ist ein so zartes Pulver, dass man sie zum Glänzenden machen (Poliren) von Glas oder Metall anwendet.

Zinnstein. Als unlösliche wasserfreie Säure finden wir das Zinn auch in der Natur, entweder krystallisiert (Zinngraupen), oder in Felsarten eingesprengt (Zinnstein, in Sachsen und Böhmen), oder endlich als Gemengtheil des Sandes oder Schuttlandes mancher Länder (Holzzinn, in England). Die Zinnsäure ist das einzige Erz, aus dem man das Zinn im Grossen ausschmilzt; seine gewöhnlichsten Begleiter sind Eisen und Arsenik.

Zinnglasur. *Versuch.* 2 Thle. Zinn und 8 Thle. Blei werden auf Kohle gelegt und durchs Löthrohr erhitzt: sie schmelzen und vereinigen sich aufs Vollständigste mit einander; man erhält eine Legirung von Zinn und Blei. Wird diese durch weiteres Blasen ins Glühen gebracht, so tritt eine so energische Oxydation ein, dass die Masse in lebhafte Bewegung gerath und fortglimmt, auch wenn man die Erhitzung einstellt. Auf diese Weise bereiten sich die Töpfer die porzellanartige Glasur für Ofenkacheln wie für das Fayencegeschirr. Man reibe von dem erhaltenen Gemenge aus Blei- und Zinnoxyd etwas unter Boraxpulver und stelle sich aus letzterem auf Platindraht eine Perle dar; die Perle wird nicht durchsichtig, sondern wegen der darin vertheilten unschmelzbaren Zinnsäure undurchsichtig und porzellanartig erscheinen (Email).

Zinnsäurehydrat, sonst Zinnoxydhydrat.

495. Das Zinnsäurehydrat kommt in zwei isomerischen Modificationen vor, die zwar in einander übergehen können, aber doch sich zu Säuren und Alkalien verschieden verhalten.

Zinnsäurehydrat. *Versuch.* Von der nach 498 bereiteten Zinnchloridlösung versetze man einen Theil mit Ammoniak: es fällt gelblich-weisses, gallertartiges Zinnsäurehydrat nieder, welches sich bald wie eine Säure, bald wie eine Basis verhält und von überschüssigem Ammoniak, wie von Salzsäure oder Salpetersäure, leicht wieder gelöst wird, durch Trocknen aber diese Löslichkeit grösstentheils verliert. Versetzt man die Zinnchlorid-

lösung vorher mit Weinsäure, so bringt Ammoniak keinen Niederschlag darin hervor.

Metazinnsäurehydrat. *Versuch.* Man erhitze in einem Probirgläschen einige Körnchen Zinn mit Salpetersäure: das Zinn verwandelt sich unter lebhafter Entwicklung von gelben Dämpfen in ein weisses Pulver, welches zwar dieselbe Zusammensetzung hat wie das beim vorigen Versuche dargestellte Zinnsäurehydrat, aber ganz unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak ist. Weiter unterscheidet sich dieses Hydrat, dem man den Namen Metazinnsäurehydrat gegeben hat, von dem ersten noch dadurch, dass es in Salzsäure erst durch Kochen und nachherige Versetzung mit Wasser löslich wird und dass Weinsäure die Fällung desselben durch Ammoniak nicht hindert. Das angegebene Verhalten der starken Salpetersäure wird in der Analyse benutzt, um das Zinn von anderen Metallen zu unterscheiden und zu scheiden.

Beide Zinnsäurehydrate lösen sich in Kali- und Natronlauge und bilden damit zinnsaures Kali und zinnsaures Natron. Das letztere Salz findet unter dem Namen Präparirsalz in den Färbereien, insbesondere zur Herstellung lebhafter rother und gelber Farben, vielfache Anwendung.

Zinnoxydul (SnO).

496. *Versuch.* Zu einer verdünnten Lösung von Zinnochlorür (497) giesse man nach und nach etwas Kalilauge: es bildet sich ein weisser Niederschlag von Zinnoxydulhydrat. Durch Kochen der Flüssigkeit wird die Verbindung zwischen Oxydul und Wasser aufgehoben und man erhält wasserfreies Zinnoxydul, welches eine bläulich-schwarze Farbe hat und schnell mit abgekochtem Wasser ausgewaschen und getrocknet werden muss, weil es ausserdem noch mehr Sauerstoff aus der Luft anzieht. Erhitzt man das getrocknete Oxydul vor dem Löthrohre, so verglimmt es wie Zunder mit grosser Lebhaftigkeit zu weisser Zinnsäure. Mit Säuren bildet das Zinnoxydul Salze, die jedoch keine grosse Beständigkeit zeigen. Aber auch in Kali- oder Natronlauge ist es löslich, es verhält sich starken Basen gegenüber wie eine schwache Säure. Zinn, mit sehr verdünnter Salpetersäure kalt stehen gelassen, giebt eine Lösung von salpetersaurem Zinnoxydul. Bemerkenswerth hierbei ist, dass sich keine gelben Dämpfe entwickeln, weil sich neben dem Zinn-

oxydul aus dem Stickstoff der Salpetersäure und dem Wasserstoff des Wassers zugleich Ammoniak erzeugt.

Zinn und Chlor.

497. Zinnchlorür ($\text{Sn Cl} + 2 \text{ H O}$). *Versuch.* Man lege in zwei Porzellanschälchen oder Steinzeugtöpfchen fein ausgewalztes Zinn (Stanniol) und übergiesse dann die eine Portion davon mit Salzsäure. Nach einigen Stunden wird die Säure auf das Zinn der zweiten Schale gegossen, von dieser wieder auf die erste u. s. f., so dass das Metall einige Tage lang abwechselnd mit der Luft und der Salzsäure in Berührung kommt. Durch den Sauerstoff der Luft bildet sich Zinnoxydul, durch die Säure wird dieses aufgelöst; man erhält auf diese Weise eine Lösung von salzaurem Zinnoxydul oder richtiger von Zinnchlorür und Wasser, aus der sich durch Abdampfen und Erkalten farblose, rhombische Krystalsäulen oder Nadeln absetzen. Im gewerblichen Leben wird dieses besonders in den Färbereien und Druckereien viel gebrauchte Salz Zinnsalz genannt. Es hat mit den Eisenoxydulsalzen die Eigenschaft gemein, mit grosser Begierde noch mehr Sauerstoff anzuziehen und wirkt deshalb reducirend auf andere Metallverbindungen, z. B. auf Quecksilbersalze (474), wie auf gewisse Farbstoffe, z. B. Indigo u. a. Hieraus erklärt es sich, warum sich das lange mit der Luft in Berührung gewesene Zinnsalz nicht mehr klar auflöst, sondern milchig wird. Um eine klare Lösung zu erhalten, muss etwas Salzsäure zugesetzt werden, welche die ausgeschiedene Zinnsäure wieder auflöst. Die Lösung enthält dann Zinnchlorür-Chlorid. Mit Goldlösung giebt dieselbe Goldpurpur (485).

498. Zinnchlorid (Sn Cl_2). *Versuch.* Man versetze eine Lösung von Zinnsalz so lange mit Chlorwasser, als der Chlorgeruch noch verschwindet: aus Sn Cl wird dadurch die der Zinnsäure entsprechende Chlorverbindung Sn Cl_2 oder Zinnchlorid. Dieselbe Verbindung kann auch durch Kochen von Zinnsalzlösung mit Salzsäure und Salpetersäure oder durch Auflösen des Zinns in Königswasser erhalten werden. Die Färber nennen diese Flüssigkeit Zinnsolution oder Physik. Enthält die Lösung von Zinnchlorid in Wasser keine freie Säure, so scheidet sich bei längerem

Kochen alles Zinn als Zinnsäurehydrat daraus ab. Wasserfrei ist das Zinnchlorid eine farblose, schwere, ätzende Flüssigkeit, welche an der Luft dicke, weisse Dämpfe ausstösst; als Hydrat, mit 5 Aeq. Wasser verbunden, kann es krystallisiert erhalten werden.

Zinnbeizen. *Versuch.* Man vermische eine Abkochung von Rothholz mit Zinnchlorür oder Zinnchlorid: das Gelbroth der Flüssigkeit wird in schönes Purpurroth umgewandelt. Ähnliche vortheilhafte Farbenänderungen bringen diese beiden Salze auch bei anderen Farbstoffen hervor und man benutzt sie deshalb als sogenannte Beizen in der Färberei und Druckerei, wie zur Herstellung gewisser Malerfarben.

Zinn und Schwefel.

499. Einfach-Schwefelzinn oder Zinnsulfuret (SnS). *Versuch.* In ein 2 Grm. schweres Blatt von Stanniol packe man 1 Grm. Schwefelblumen ähnlich wie in ein Papier ein, rolle das Päckchen dann so lange, bis es in ein (vollkommen trocknes) Probirgläschen geht, und erhitze es in diesem: die Hälfte des Schwefels verbrennt, die andere Hälfte aber verbindet sich unter lebhaftem Erlühen mit dem Zinn zu einer braunschwarzen, glänzenden Masse. Bespritzt man das Gläschen, während es noch heiss ist, mit Wasser, so wird es rissig und lässt sich nun gut von dem geschmolzenen Schwefelzinn losmachen. Das Gewicht des letzteren beträgt nahezu $2\frac{1}{2}$ Grm.

Dieselbe Verbindung erhält man auf nassem Wege als einen dunkelbraunen Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Zinnchlorür Schwefelwasserstoffwasser bringt. An die Stelle von 1 Aeq. Chlor tritt 1 Aeq. Schwefel (Reagens).

500. Zweifach-Schwefelzinn oder Zinnsulfid (SnS₂). *Versuch.* Zu den bei dem vorigen Versuche erhaltenen und fein zerriebenen 2,5 Grm. Einfach-Schwefelzinn mische man 0,5 Grm. Schwefel und 1 Grm. Salmiak, bringe das Gemisch in ein kleines, trocknes Kochfläschchen mit dünnem Boden und erhitze dieses in einem Sandbade $1\frac{1}{2}$ Stunden lang: Man findet dann auf dem Boden des Fläschchens eine lockere, aus kleinen, goldglänzenden, krystallinischen Blättchen bestehende Masse, die unter dem

Namen Musivgold bekannt ist und aus Zweifach-Schwefelzinn besteht. Sie kann benutzt werden, um auf Holz, Gyps, Thon etc. einen goldähnlichen Ueberzug hervorzu bringen (Bronziren). Den Salmiak findet man als einen Sublimat in dem oberen Theile des Gläschens wieder; er befördert das Entstehen einer schönen Goldfarbe, ohne selbst eine chemische Veränderung zu erleiden oder zu bewirken.

Fig. 158.



Auf nassem Wege erhält man dieselbe Verbindung

als einen amorphen, gelben Niederschlag, wenn man eine Lösung von Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt. An die Stelle von 2 Aeq. Chlor treten 2 Aeq. Schwefel (Reagens).

Darstellung des Zinns.

501. Das Zinn wird in den Zinnhütten auf eine sehr einfache Weise aus dem Zinnstein (Zinnsäure oder Zinnoxyd) gewonnen. Zuerst röstet man das feingepochte Erz; dadurch wird das Arsen verflüchtigt und das Eisen oxydirt. Dann wäscht oder schlämmt man es mit Wasser; dadurch wird das leichtere Steinpulver (die Gangart) wie der grösste Theil des Eisenoxyds fortgespült. Endlich schmilzt man das Erzpulver (Schlich) mit Schlacken und Kohle in einem Schachtofen und erhält Kohlenoxydgas und Zinnmetall, welches letztere unten abfliesst und durch eine Art von Saigerungsprocess gereinigt wird. Das sächsische Zinn wird gewöhnlich in dünne Blätter, das englische in dünne Stangen oder in Blöcke ausgegossen. Das meiste im Handel vorkommende Zinn enthält noch Spuren von Arsen und anderen Metallen, am reinsten ist das ostindische und englische.

502. Loth. Legirungen von Zinn und Blei werden von den Metallarbeitern unter dem Namen Loth allgemein benutzt, um Metall mit Metall zusammenzukleben (weich zu löthen). Was

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

für den Tischler der Leim ist, das ist für den Klempner das Loth. Am leichtesten schmelzbar ist eine Legirung aus 2 Thln. Zinn und 1 Thl. Blei; sie hat deswegen den Namen Schnellloth erhalten. Eine andere Legirung, die man zum Verlöthen von gröberen Sachen, z. B. von Dachrinnen, anwendet, wird aus 2 Thln. Blei und 1 Thl. Zinn zusammengesetzt und Streichloth genannt, weil sie so dickflüssig ist, dass sie nicht von selbst breitläuft, sondern breitgestrichen werden muss. Das Probezinn ist eine bleiarme Zinnlegirung (493). Geräthschaften, welche zur Bereitung oder Aufbewahrung von Nahrungsmitteln dienen, müssen mit reinem Zinn gelöthet werden. Für Metallgeräthschaften, welche eine stärkere Hitze auszuhalten haben, bedient man sich des Messings oder eines ähnlichen, schwer schmelzbaren Metallgemisches zum Löthen (Hartloth). Gold wird mit Silber, Platin mit Gold gelöthet.

Aus einer Legirung von Zink und Zinn wird das unächte Blattsilber (Silberschaum) bereitet, indem man dieselbe so lange hämmert, bis sie sich zu den dünnsten Blättchen ausgedehnt hat.

1 Thl. Antimon und 6 bis 9 Thle. Zinn geben die unter dem Namen Britannia-Metall zur Anfertigung von Theekannen u. a. bekannte und beliebte Legirung.

Zinn- und Kupferlegirungen s. 461; Zinn- und Quecksilberlegirungen s. 475.

Verzinnung.

503. Wie man Kupfer oder Messing auf trocknem Wege mit Zinn überzieht, ist schon beim Salmiak (325) gezeigt worden. Das bekannte Weissblech der Klempner wird so bereitet, dass man das vollkommen oxydfreie (gebeizte) Eisenblech längere Zeit abwechselnd in geschmolzenem Zinn und geschmolzenem Talg stehen lässt; es erzeugt sich hierbei aus dem Eisen eine Eisen-zinnlegirung mit einem dünnen Ueberzuge von reinem Zinn. Schwache Zinnüberzüge lassen sich auch auf nassem Wege her vorbringen.

Versuch. Man kochte in einer Porzellanschale feingeschnittenes Stanniol oder Zinnsäure mit gepulvertem Weinstein und Wasser einige Zeit und werfe dann einige blank gescheuerte

Kupferpfennige und Messingstifte in die Mischung: diese werden bei fortgesetztem Kochen sich mit einem weissen Ueberzuge von Zinn bedecken. Die freie Säure des Weinstens bewirkt, dass sich etwas Zinn auflöst, welches in Folge des bei der Berührung des Kupfers und Messings mit dem noch ungelösten Zinn entstehenden galvanischen Stromes auf den ersteren, elektropositive Metallen wieder niedergeschlagen wird. Auf diese Weise werden die Stecknadeln verzinnt oder weiss gesotten.

Zinn und Essig. Versuch. Man lasse in einem Gefäss von Weissblech eine Nacht hindurch Essig stehen und prüfe ihn dann mit Goldlösung: die entstehende röthliche Färbung zeigt an, dass auch der schwache Essig Zinn aufzulösen vermag. Das Zinn wirkt zwar nicht so giftig als Blei und Kupfer, ist aber doch gesundheitsschädlich; man darf daher saure Speisen und Getränke nie längere Zeit in zinnernen oder verzinnten Gefässen stehen lassen.

Titan (Ti), Tantal (Ta), Niob (Nb).

504. Diese drei Metalle bilden mit Sauerstoff Säuren, welche theils in ihrer Zusammensetzung, theils in ihren Eigenschaften Aehnlichkeit mit der Zinnsäure haben. Tantal und Niob kommen als Säuren, mit Eisenoxydul verbunden, in den seltenen schwarzen Mineralien Tantalit und Columbit vor. Das Titan hat eine grössere Verbreitung, denn es findet sich als freie Titansäure (TiO_2) in den Mineralien Rutil und Anatas, häufiger als titan-saures Eisenoxydul in dem schwarzen, dem Magneteisenstein ähnlichen Titaneisenerz. Das Titanmetall ist durch seine grosse Affinität zum Stickstoff bemerkenswerth. Schon beim blossen starken Erhitzen nimmt es diesen aus der Luft auf und geht dabei von Eisengrau in Kupferroth über (Stickstofftitän).

Wismuth (Bismuthum (Bi).

(Aeq. - Gew. = 208. — Specif. Gew. = 9,8.)

505. Das Wismuth ist vorzugsweise ein sächsisches Metall, welches häufig die Kobalterze begleitet und sich beim Verschmelzen dieser Erze zu Smalte, zugleich mit dem selten darin fehlenden Nickel, als sogenannte Kobaltspeise absondert. Aus dieser

wie auch aus den Wismutherzen selbst, in denen es meistens gediegen vorkommt, gewinnt man das Metall auf eine sehr einfache Weise. Das Wismuth schmilzt nämlich schon bei einer Hitze, die nur reichlich $2\frac{1}{2}$ mal so stark zu sein braucht als die des kochenden Wassers (bei 264° C.), man hat also nur nöthig, die ersten auf einer geneigten Platte oder in einer schräg liegenden eisernen Röhre gelind zu erhitzen; das Wismuth schmilzt dann und fliesst unten ab, während die anderen Metalle oder Erze, nebst der Gangart, ungeschmolzen zurückbleiben. Man nennt diese Art der Metallgewinnung eine Aussaigerung. Das Wismuth ist spröde, hat ein krystallinisch-blättriges Gefüge und eine röthlich-weiße Farbe.

Wismuthoxyd (BiO_3).

506. Versuch. Man erhitze ein Stückchen Wismuth auf einer Kohle vor dem Löthrohre: es schmilzt unter Funkensprühen und verdampft bei gröserer Hitze unter lebhaftem Kochen; ein Theil des Dampfes verdichtet sich dabei auf der Kohle und überzieht sie mit einem gelben Pulver; dieses ist Wismuthoxyd. Wirft man die glühende Kugel in ein aus Papier zusammengefaltetes Kästchen, so zertheilt sie sich in viele kleine Kugelchen, die einige Augenblicke glühend umherspringen. Der Knoblauchgeruch, der sich oft beim Erhitzen zeigt, röhrt von Arsen her, von dem sich kleine Quantitäten fast in jedem käuflichen Wismuth vorfinden. Als weisses Oxyhydrat erhält man das Wismuthoxyd, wenn man die Lösung eines Wismuthsalzes mit Kali- oder Natronlösung versetzt. Weitere Oxydationsstufen des Wismuths sind: Wismuthoxydul (BiO_2), ein schwarzgraues Pulver, und Wismuthsäure (BiO_5), ein dunkelrothes Pulver.

Rose'sches Metall. *Versuch.* Man schmelze in einem Löffel 10 Grm. Wismuth mit 5 Grm. Blei und 5 Grm. Zinn zusammen; die erhaltene Legirung hat die höchst merkwürdige Eigenschaft, dass sie, in kochendes Wasser geworfen, vollkommen flüssig wird. Wismuth schmilzt bei 264° , Blei bei 335° , Zinn bei 228° C., und das Gemisch aus diesen drei Metallen schon unter 100° C. Vermehrt man den Zusatz des Bleies, so kann man sich leichtflüssige Legirungen für jede beliebige Temperatur über 100° C. darstellen. Solche wendet man zuweilen als Sicherheits-

platten bei Dampfkesseln an. Mit der Spannung des Dampfes im Kessel steigt auch die Hitze des Dampfes, man hat also nur die anzuwendende Legirung so auszuwählen, dass sie bei einer etwa eintretenden übermässigen Vermehrung des Dampfes eher durch die Hitze des Dampfes geschmolzen wird, als ein Reissen der Kesselwände stattfinden kann. Da diese Legirungen in geschmolzenem Zustande das Holz nicht verbrennen, so eignen sie sich auch sehr gut, um von gravirten Holzformen metallene Abdrücke für den Buch- und Zeugdruck zu machen. Nach dem Erfinder heisst diese Legirung auch Rose'sches Metall.

Wismuthsalze.

507. *Versuch.* Am leichtesten wird das Wismuth von der Salpetersäure oxydirt und aufgelöst. Man löse etwas Wismuth unter mässiger Erwärmung in dieser Säure auf und lasse einen Theil der Lösung ruhig stehen: es bilden sich schöne, farblose und durchsichtige Krystalle von salpetersaurem Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, 3\text{NO}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$). Den andern Theil der Lösung giesse man unter eine grosse Menge kalten Wassers: es wird eine starke Trübung und bei ruhigem Stehen ein weisser Niederschlag entstehen, der nur noch $\frac{1}{3}$ so viel Salpetersäure enthält, als das neutrale Salz. Das Wismuthoxyd ist eine schwache Basis, deren Salze schon durch Wasser eine Zerlegung erfahren. Das zarte, feinschuppige Pulver heisst basisch oder drittelsalpetersaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, \text{NO}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$). Bei

Saures Salz,		löslich.
BiO_3		3NO_5

Basisches Salz, unlöslich.

Anwendung von heissem Wasser erhält man eine noch basischere Verbindung, die als Arzneimittel (Magisterium Bismuthi) Anwendung findet, sonst auch ihrer Weichheit wegen als weisse Schminke benutzt wurde. In der Flüssigkeit bleibt wenig Wismuthoxyd mit viel Salpetersäure aufgelöst. Der Strich durch die nebenstehenden Formeln giebt die hierbei stattfindende Zersetzung an, die

insofern ein allgemeines Interesse hat, als sie zeigt, dass durch die grössere oder geringere Verdünnung mit Wasser allein die Affinitäten der Körper zu einander verändert werden können. Löst man Wismuth in Königswasser, so erhält man dreifach Chlorwismuth (BiCl_3); auch aus der Lösung dieses Salzes fällt Wasser ein weisses basisches Salz.

An diesem Verhalten gegen Wasser können die Wismuthsalze erkannt werden. Tröpfelt man zu der beim vorigen Versuche verbliebenen Flüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser, so erhält man einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth (BiS_3), eine Verbindung, die auch natürlich als Wismuthglanz vorkommt.

Chrom (Cr).

(Aeq. - Gew. = 26. — Specif. Gew. = 6,8.)

— 1797 von Vauquelin entdeckt. —

508. Das Chrommetall gehört zu den schwerschmelzbarsten Metallen und ist nur erst als ein graues Pulver dargestellt worden. Obwohl noch ziemlich jung, sind doch schon mehrere seiner Verbindungen ganz allgemein verbreitete und geschätzte Handelsartikel geworden. Der Grund dieser schnellen Verbreitung ist in dem schönen Ansehen vieler Chrompräparate zu suchen, demzufolge sie sich trefflich zu Farben eignen. Dies hat auch Veranlassung zu dem Namen Chrom (Farbe) gegeben.

Chromerz. Das wichtigste Chromerz, der Chromeisenstein, ein unansehnliches, schwarzes, aus Chromoxyd und Eisenoxydul bestehendes Mineral, wird grösstentheils aus Nordamerika geholt und fabrikmässig durch Glühen mit Pottasche und Salpeter in das folgende rothe, aus Chromsäure und Kali zusammengesetzte Salz umgewandelt, aus welchem man die Chromfarben und anderen Chromverbindungen darstellt.

Chromsaures Kali.

509. Die Chromsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von leichtlöslichen Salzen, einfach- und zweifach-saure.

Rothes oder zweifach-chromsaures Kali (KO_2CrO_3). Das im Grossen dargestellte Salz kommt gewöhnlich in ansehnlichen, tafel- oder säulenförmigen Krystallen von schön gelbrother Farbe

vor, die sich in 10 Thln. kalten Wassers zu einer intensiv gefärbten Flüssigkeit lösen. Die weiteren Eigenschaften und Benutzungen ergeben sich aus den folgenden Versuchen.

Gelbes oder einfach-chromsaures Kali (KO , CrO_3). *Versuch.* Zu einer Lösung von 8 Grm. des rothen Salzes in 80 Grm. Wasser schütte man 4 Grm. gereinigte Pottasche und dampfe die hellgelb gewordene Flüssigkeit stark ein: es werden sich beim Erkalten gelbe Krystalle daraus absetzen. Diese bestehen aus neutralem chromsaurem Kali. Das Kali der zugesetzten Pottasche hat sich, während die Kohlensäure entwich, mit dem zweiten Aequivalent Chromsäure verbunden. Tröpfelt man zu einer Lösung des gelben Salzes Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit dunkler, und man erhält beim Abdampfen wieder rothe Krystalle daraus, gemengt mit Salpeterkrystallen. Man bemerkt leicht, dass die Salpetersäure die Hälfte des Kalis wieder weggenommen hat. Da die Chromsäure das Färbende in den chromsauren Kalisalzen ist, so leistet 1 Pfund des rothen chromsauren Kalis in den Färbereien natürlich weit mehr als 1 Pfund des gelben.

Chromsaures Bleioxyd.

510. Mit dem Bleioxyd bildet die Chromsäure unlösliche gelbe, gelbrothe und rothe Verbindungen, welche beliebte Malerfarben darstellen.

Chromgelb oder neutrales chromsaures Bleioxyd (PbO , CrO_3). *Versuch.* Zu einer Lösung des rothen oder gelben chromsauren Kalis wird so lange aufgelöster Bleizucker gegossen, als ein Niederschlag entsteht; der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag ist das bekannte Chromgelb, die lebhafteste und ergiebigste unter allen gelben Deckfarben. Durch Vermischen mit weissen Körpern, z. B. mit Kreide, Talk, Thon, Gyps u. s. w., entstehen daraus zahllose andere gelbe Farbennüancen, als: Neu-, Kaiser-, Königs-, Pariser- etc. Gelb; durch Vermischung mit Berlinerblau aber die unter den Namen Oelgrün, Neapelgrün, grüner Zinnober etc. bekannten, wohlfeilen, grünen Anstrichfarben. Das Mineral Rothbleierz ist natürliches chromsaures Bleioxyd.

Chromorange. *Versuch.* Wird das Chromgelb mit Wasser angerührt und unter Zusatz von etwas Pottasche erhitzt, so geht dasselbe in Chromorange über, welches gleichfalls als Malerfarbe

gebraucht wird. Dieses enthält etwas weniger Chromsäure als das Chromgelb; das Kali wirkt demnach so, dass es dem Chromgelb einen Anteil Chromsäure entzieht, was man schon an der gelben Farbe der Flüssigkeit erkennt, die man beim Abfiltriren des Chromorange erhält. Da Aetzkalk ebenso wirkt wie Pottasche, so muss in der Zimmermalerei ein Kreidegrund hergestellt werden, wenn man mit Chromgelb malen oder anstreichen will; auf Kalkgrund geht letzteres in Orange über.

Chromroth oder basisch chromsaures Bleioxyd (2 PbO, CrO_3). Durch Schmelzen mit Salpeter lässt sich dem Chromgelb noch mehr, bis zur Hälfte, Chromsäure entziehen; auf diese Weise erhält man eine Farbe, fast so schön roth wie Zinnober, das Chromroth oder basisch chromsaure Bleioxyd. Wie man sieht, verhält sichs mit der Farbe der Bleiverbindungen umgekehrt, als mit den Kaliverbindungen: das gelbe chromsaure Bleioxyd geht in orangefarbenes und rothes über, wenn man Chromsäure wegnimmt, das gelbe chromsaure Kali dagegen wird zu rothem, wenn man noch mehr Chromsäure hinzusetzt, oder, was auf Eins hinauskommt, wenn man ihm Kali entzieht.

Gelbfärben mit Chrom. *Versuch.* Auch zum Färben und Bedrucken von Garnen und Zeugen hat das Chromgelb eine ausserordentlich bedeutende Anwendung gefunden. Man tauche ein Stückchen Kattun zuerst in eine Lösung von chromsaurem Kali, dann, nachdem es trocken geworden, in eine Bleizuckerlösung: es wird gelb gefärbt. Bringt man nun ein wenig gebrannten Kalk mit Wasser in einem Schälchen zum Kochen und taucht das gelb gefärbte Zeug einige Augenblicke hinein, so nimmt es eine rothgelbe Farbe an, weil der Kalk dem Chromgelb einen Theil seiner Chromsäure entzieht. Unlösliche gelbe Verbindungen giebt die Chromsäure ferner mit Baryt, rothe mit Silberoxyd etc.

Chromsäure (CrO_3).

511. Bereitung. *Versuch.* Man zerreibe 20 Grm. rothes chromsaures Kali zu Pulver, schütte es in ein Porzellanschälchen, und darauf ein Gemisch aus 20 Grm. Wasser und 20 Grm. englischer Schwefelsäure, und erhitze das Ganze unter stetem Umrühren 5 Minuten lang. Ein Tropfen davon auf Fliesspapier gebracht, verwandelt seine gelbrothe Farbe unter Auf-

brausen sogleich in eine grüne. Wenn die Schale vollständig erkaltet ist, so bringt man unter die ziemlich dicke Salzmasse 20 Grm. kaltes Wasser, röhrt einige Minuten und lässt dann unter behutsamem Neigen das Flüssige in ein Becherglas ablaufen. Was in der Schale zurückbleibt, ist schwefelsaures Kali; in der Flüssigkeit aber hat man eine Auflösung von Chromsäure, welche durch Zufügung von 60 bis 80 Grm. englischer Schwefelsäure als ein rother Schlamm niedergeschlagen wird. Man stellt das Becherglas, mit einem Brettchen bedeckt, 24 Stunden bei Seite, und giesst dann die über dem Niederschlage stehende Säure vorsichtig in ein Gefäss, den übrigbleibenden rothen Brei aber auf einen neuen Ziegelstein, in den sich das Flüssige vollends einzieht. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit eine Schüssel über den Niederschlag gedeckt wird, hat man die Chromsäure als ein krystallinisches, rothes Pulver auf dem Steine, welches man mit einem Glasstäbe loskratzt und in ein weitmündiges, mit einem Glasstöpfel versehenes Glas bringt.

Zersetzung der Chromsäure. Die Chromsäure zerfällt schon durch blosses Erhitzen, indem sie die Hälfte ihres Sauerstoffs abgiebt, in grünes Chromoxyd und freien Sauerstoff. Gleicher geschieht mit überraschender Schnelligkeit, wenn sie mit gewissen oxydirbaren Körpern, insbesondere organischen, zusammenkommt, wie folgende Versuche lehren.

Chromsäure und Weingeist. *Versuch a.* Man schwenke ein Trinkglas mit starkem Weingeist aus und werfe dann einige Krümel Chromsäure hinein: der an der Bodenwand haften gebliebene Weingeist wird sich mit der Hälfte von dem Sauerstoff der Chromsäure mit solcher Energie verbinden, dass er sich entzündet und augenblicklich als Flamme aus dem Glase schlägt. Die Veränderung, die der Weingeist hierbei erleidet, lässt sich schon durch den Geruch errathen, der an den der Essigstuben erinnert; in diesen zieht der im Branntwein, Bier etc. enthaltene Weingeist langsam Sauerstoff aus der Luft an und wandelt sich erst in Aldehyd, zuletzt in Essig etc. um; hier erfolgt dieselbe Umwandlung plötzlich durch den Sauerstoff der Chromsäure.

Chromsäure, Camphor und Weingeist. *Versuch b.* Man menge in einem kleinen Mörser eine Messerspitze voll Chromsäure mit ungefähr $\frac{1}{4}$ Camphorpulver (ohne stark aufzudrücken) und lasse dann von einer ziemlichen Höhe herab

einige Tropfen Weingeist in den Mörser fallen: es erfolgt eine augenblickliche Entzündung und Verpuffung, fast so, als ob man Schiesspulver abbrennte. Der Rückstand im Mörser hat nach der Zersetzung das Ansehen einer zierlichen Moosvegetation; er besteht aus Chromoxyd, welches in dem Augenblicke, wo es sich bildete, durch die brennenden Camphordämpfe auseinander getrieben und dadurch zertheilt wurde.

Wie sich aus diesem Verhalten ergiebt, gehört die Chromsäure mit der Salpetersäure, Chlorsäure, Mangansäure, Uebermangansäure, dem Manganüberoxyd, Bleiüberoxyd und Chlor (und dem feinzertheilten Platin) in eine und dieselbe Kategorie: sie besitzt in hohem Grade das Vermögen, andere Körper mit Sauerstoff zu vereinigen, sie ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel. Wie jene sauerstoffreiche Körper entwickelt sie auch Chlor, wenn sie mit Salzsäure zusammengebracht wird.

Chromsäure und Wasserstoffüberoxyd. *Versuch a.* Versetzt man eine wässrige Lösung von Wasserstoffüberoxyd mit einigen Krümeln von Chromsäure, so wird sie tiefblau; die Farbe verschwindet aber bald wieder unter Entwicklung von Sauerstoff. Schüttelt man sie jedoch, ehe dies geschehen, mit Aether, so nimmt dieser die blaue Verbindung auf und bildet eine blaue Schicht auf der wässrigen Flüssigkeit. Dieses Verhalten dient zur Erkennung kleiner Mengen von Wasserstoffüberoxyd, wie von Chromsäure.

Chromoxyd (Cr_2O_3).

512. Versuch. In einem trocknen Probirgläschen erhitze man einige kleine Krystalle von zweifach chromsaurem Ammoniak, bis dieselben zu verpuffen anfangen; das gelbrothe Salz quillt dann unter lebhafter Bewegung und Funkensprühen zu einer lockeren, grünen Masse (der von Versuch b. der vorigen Nummer ähnlich) auf, indem seine Bestandtheile sich in Chromoxyd, Stickstoff und Wasser umsetzen. Diese Eigenschaft der gebundenen Chromsäure, ebenso in Chromoxyd und Sauerstoff zu zerfallen, wie die freie, benutzt man bei der organischen Analyse, um durch den letzteren organische Körper in Glasmöhren zu verbrennen. Am häufigsten verwendet man geschmolzenes chromsaures Bleioxyd zu diesem Zwecke.

Das Chromoxyd ist in Säuren und Alkalien unlöslich und wird durch Wasserstoff nicht, durch Kohle nur in starker Weissglühhitze reducirt. Auf Porcellan und Glas erzeugt man mit demselben das feuerbeständigste Grün; es wird deswegen als eine werthvolle Schmelzfarbe geschätzt. Smaragd und Rubin verdanken demselben ihre Farbe.

Chromoxydhydrat.

513. *Versuch.* Man kuche Chromgelb in einem Probirgläschen mit Salzsäure: es wird weiss und die Flüssigkeit grün; der weisse Bodensatz besteht aus Chlorblei, in der Flüssigkeit aber ist Chromchlorid gelöst. Ein während des Kochens in das Gläschen gehaltenes feuchtes Lackmus- oder mit Tinte bestrichenes Papier wird gebleicht, denn es entweicht zugleich Chlorgas. Der Vorgang ist dem bei der Chlorentwickelung aus Braunstein oder beim Königswasser analog. Die grüne Flüssigkeit wird in kaltes Wasser gegossen, filtrirt und vorsichtig mit Kalilauge versetzt: das Kali bildet mit dem Chromchlorid lösliches Chlorkalium und unlösliches Chromoxydhydrat; aus Cr_2Cl_3 , 3 KO und 3 HO bilden sich 3 KCl und $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Das Chromoxydhydrat scheidet sich als ein graulich-grüner Niederschlag aus, in überschüssigem Kali löst es sich zwar auf, wird aber durch längeres Kochen aus der Lösung wieder abgeschieden. Es ist eine schwache Basis und bildet mit Säuren grün gefärbte Salze.

Eine andere Modification von Chromoxydhydrat mit anderem Wassergehalt ist in Ammoniak mit rother Farbe löslich und giebt mit Säuren violett gefärbte Salze. Beide Modificationen können in einander übergehen. Durch Kochen werden die violetten Lösungen grün, durch lange Aufbewahrung die grünen nach und nach violett.

Chromoxydul (CrO) kennt man nur als braunes Hydrat, welches mit grösster Begierde aus Wasser und Luft Sauerstoff anzieht und sich in Oxyduloxyd verwandelt.

Chromalaun.

514. *Versuch.* Löst man 20 Grm. rothes chromsaures Kali in 80 Grm. Wasser und 30 Grm. englischer Schwefelsäure unter ge-

linder Erwärmung auf und tröpfelt dann in das vollständig erkalte Gemisch nach und nach in kleinen Quantitäten Weingeist, so lange als noch ein Aufbrausen und ein ätherartiger Geruch wahrzunehmen ist, so lagert sich bei mehrtägigem Stehen ein grauviolettes Pulver am Boden ab, welches aus kleinen Krystallen von Chromalaun besteht. Löst man dasselbe, nachdem man es nach Entfernung der Lauge einigemale mit kaltem Wasser abgespült hat, in lauem Wasser auf, und stellt die Lösung an einen kühlen Ort, so findet man nach 1 bis 2 Tagen roth-schwarze, octaëdrische Krystalle von Chromalaun ($KO_3SO_3 + Cr_2O_3, 3SO_3$) am Boden des Gefäßes. Durch die Schwefelsäure wurde schwefelsaures Kali gebildet und die Chromsäure in Freiheit gesetzt, durch den Weingeist wurde die letztere zu Chromoxyd desoxydirt, das sich ebenfalls mit Schwefelsäure verband. Die beiden Salze traten zu einem Doppelsalze zusammen, welches als Alaun angesehen werden kann, in welchem die Thonerde durch Chromoxyd vertreten ist (366).

Mit Chlor bildet das Chrom: a. Chlorür ($CrCl$), weiss, in Wasser mit blauer Farbe löslich; b. Chlorid (Cr_2Cl_3), schön violette Krystallblätter, die sich bei Gegenwart von nur Spuren von Chlorür mit grüner Farbe in Wasser lösen; c. Superchlorid ($CrCl_3$), nur in Verbindung mit Chromsäure bekannt.

Mit Schwefel verbindet sich Chrom auf nassem Wege nicht. In den Lösungen der Chromoxydsalze bringt Schwefelammonium zwar einen Niederchlag hervor, dieser ist aber Oxyhydrat.

Wolfram (W).

(Aeq.-Gew. = 92. — Specif. Gew. = 18.)

— Wolframsäure 1781 von Scheele entdeckt. —

515. Als Begleiter des Zinnsteins, namentlich zu Altenberg in Sachsen, kommen zwei Mineralien vor, welche Wolframsäure (WO_3) enthalten: a. Tungstein, in farblosen Quadratoctaëdern, aus wolframsaurem Kalk bestehend; b. Wolfram, in schwarzen und sehr schweren, krystallinischen Massen, eine Verbindung von Wolframsäure mit Eisenoxydul und Manganoxydul. Das daraus dargestellte Metall ist stahlgrau, spröde, sehr hart und im Ofenfeuer unschmelzbar; es wird zuweilen dem Stahl zugesetzt; um seine Härte zu erhöhen (Wolframstahl). Ausser der

Wolframsäure, welche in einer unlöslichen und einer löslichen Modification (Metawolframsäure) auftreten kann, giebt es noch eine niedrigere Oxydationsstufe, Wolframoxyd (WO_2). Beide Oxyde vereinigen sich zu wolframsaurem Wolframoxyd, welches sich durch eine intensiv blaue Farbe auszeichnet (Wolframcarmin). Tritt noch Natron hinzu, so nimmt die Verbindung die Form von goldähnlichen Metallflittern an (Wolframbronze).

Molybdän (Mo).

(Aeq.-Gew. = 48. — Specif. Gew. = 8,6.)

— Molybdänsäure 1778 von Scheele entdeckt. —

516. Unter dem Namen Molybdän-Wasserblei oder Molybdänglanz kommt zu Altenberg in Sachsen auch das bekannteste Molybdänerz vor. Seinem Aeusseren nach gleicht es dem gewöhnlichen Wasserblei oder Graphit, es ist bleigrau, metallglänzend, blättrig, weich und abfärzend, wie Graphit; seine Bestandtheile sind aber Molybdänmetall und Schwefel (MoS_2). Ausserdem findet sich Molybdän noch in dem Gelbbleierz, welches aus Molybdänsäure und Bleioxyd besteht.

Röstet man Schwefelmolybdän an der Luft, so bilden sich schweflige Säure, welche entweicht, und Molybdänsäure (MoO_3), welche zurückbleibt. Diese Säure bildet mit Ammoniak ein saures Salz, welches in der analytischen Chemie als das schärfste Erkennungsmittel der Phosphorsäure benutzt wird. Man bereitet das Reagens, indem man zu der Lösung des zweifach molybdänsauren Ammoniaks so viel Salpetersäure zufügt, bis der anfänglich entstehende weisse Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. In dieser Lösung bringen Spuren von phosphorsauren Salzen beim Erwärmen eine gelbe Färbung, grössere Mengen einen intensiv gelben, pulverigen Niederschlag hervor, der in Säuren unlöslich, aber in Ammoniak leichtlöslich ist und aus einer Verbindung von Molybdänsäure und Phosphorsäure, nebst etwas Ammoniak und Wasser, besteht.

Das Molybdänmetall ist silberweiss und sehr hart und strengflüssig. Mit Sauerstoff bildet es, ausser der Molybdänsäure, noch ein Oxydul, ein Sesquioxyd und ein Oxyd. Molybdänsaures Molybdänoxyd ist intensiv blau, wie die entsprechende Wolframverbindung.

Vanadin (V).

— 1830 von Sefström entdeckt. —

517. Ausser in einigen seltenen Mineralien kommt das Vanadin zwar in manchen Eisenerzen und anderen Gesteinen vor, jedoch nur in so geringer Menge, dass seine Abscheidung daraus grossen Schwierigkeiten unterliegt. In seinem chemischen Verhalten hat es theils mit dem Molybdän, theils mit dem Chrom vielfache Aehnlichkeit. Die höchste Sauerstoffverbindung ist eine braunrothe Säure, Vanadinsäure (VO_3). Ausserdem bildet es mit Sauerstoff noch ein Oxyd und ein Oxydul.

Antimon, Stibium (Sb).

(Aeq.-Gew. = 120 [Spiessglanzmetall]. — Specif. Gew. = 6,7.)

— Antimonmetall seit dem 15. Jahrhundert, Antimonverbindungen seit den ältesten Zeiten bekannt. —

518. Das Antimon hat ein blättrig-krystallinisches Gefüge und einen weissen Metallglanz, wie das Wismuth, nur ohne den röthlichen Schein des letzteren; an Sprödigkeit steht es demselben noch voran, denn es kann in einem Mörser leicht zu Pulver zerrieben werden. Sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 450° C. Gegen das thierische Leben treten die löslichen Antimonpräparate als offene Feinde auf, und die Folge davon ist, dass der Magen sich anstrengt, die in ihn gebrachten derartigen Verbindungen wieder aus dem Körper herauszuschaffen. Dies geschieht durch Erbrechen, und hierdurch gerade ist das Antimon zu einem sehr wichtigen Arzneimittel geworden.

Darstellung. Das Antimon kommt hauptsächlich mit Schwefel verbunden als Grauspessglanzerz in der Natur vor. Um aus letzterem metallisches Antimon darzustellen, braucht man es nur mit Eisenfeile zusammenzuschmelzen; es erzeugt sich dann leichteres Schwefeleisen und schwereres Antimonmetall, welches durch Umschmelzen mit Soda von dem zurückgehaltenen Eisen befreit wird.

Legirungen. Die wichtigste Antimonlegirung ist das aus Blei und $\frac{1}{4}$ Antimon dargestellte Letternmetall der Buchdrucker. Britanniametall s. 502.

Antimonige Säure, sonst Antimonoxyd (SbO_3).

519. *Versuch.* An der Luft verändert sich das Antimon nicht; erhitzt man aber ein Stückchen davon auf Kohle vor dem Löthrohre, so schmilzt es bald und verbrennt mit weisser Flamme zu antimoniger Säure (Oxyd), welche theils als weisser Dampf entweicht, theils sich als Beschlag auf der Kohle absetzt. Lässt man die geschmolzene Metallkugel langsam erkalten, so verdichtet sich die antimonige Säure zu Krystallen, welche um das Metall herum ein Spalier von weissen Spiessen bilden. In eine Papierkapsel geworfen, zerspringt die weissglühende Kugel dagegen zu unzähligen Körnchen, die einige Zeit glühend umherhüpfen und auf ihrem Wege pulverige antimonige Säure zurücklassen. Das meiste Antimon enthält Spuren von Arsen, daher der Knoblauchgeruch, den man fast immer beim Schmelzen desselben wahrnimmt. Die antimonige Säure ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, dagegen in starker Salzsäure löslich. Als Hydrat ($SbO_3 \cdot H_2O$) verhält sie sich gegen starke Basen wie eine schwache Säure, gegen starke Säuren wie eine schwache Basis.

Antimonsäure (SbO_5).

520. *Versuch.* Man erhitze etwas Antimonpulver mit ganz starker Salpetersäure: es tritt ein ähnlicher Fall ein, wie beim Zinn, das Metall wird nämlich zu einem weissen Pulver zerfressen, welches aus Antimonsäure-Hydrat, der höchsten Oxydationsstufe des Antimons, besteht. Wendet man schwächere Salpetersäure an, so besteht das Pulver aus einem Gemenge beider Oxydationsstufen, aus Antimonsäure und antimoniger Säure. Ein wasserreicheres Hydrat erhält man beim Vermischen von Antimonchlorid mit Wasser durch Zerfallen desselben in Antimonsäure und Salzsäure. Die Hydrate sind weisse, in Wasser und Säuren unlösliche Pulver; durch Erhitzen geben sie das Wasser ab und werden zu Antimonsäure-Anhydrid, welches eine blassgelbe Farbe besitzt und beim Glühen Sauerstoff abgibt und sich in eine weisse Verbindung von Antimonsäure und antimoniger Säure umwandelt. Antimonsäure ist eine sehr schwache Säure.

Antimonsaures Kali (KO, SbO_5). Wirft man ein Gemenge von 1 Thl. Antimon und 4 Thln. Salpeter in einen glühenden Schmelztiegel, so entsteht eine Verpuffung und im Rückstande befindet sich antimonsaures Kali, welches sich bei längerem Kochen in Wasser auflöst und als ein Reagens auf Natronsalze benutzt wird, da die Antimonsäure mit dem Natron zu einem sehr schwerlöslichen Salze zusammentritt.

Die Antimonsäure kann, wie die Phosphorsäure (226), in verschiedenen Modificationen, als Meta- und Pyro-Antimonsäure, auftreten.

Antimon und Chlor.

521. Den Sauerstoffverbindungen entsprechend giebt es zwei ähnlich zusammengesetzte Chlorstufen des Antimons. Die höchste, Antimonchlorid ($SbCl_5$), bildet sich direct beim Erhitzen von Antimon mit trocknem Chlorgas (174).

Antimonchlorür ($SbCl_3$). *Versuch.* 20 Grm. graues Schwefelantimon werden in einem geräumigen Kochfläschchen mit 80 Grm. Salzsäure übergossen und in einem Sandbade, anfangs sehr mässig, später aber bis zum Kochen erhitzt; das in reichlicher Menge entweichende Schwefelwasserstoffgas wird in Kalkmilch (337) geleitet, von der es vollständig verschlucht wird. Aus Schwefelantimon und Chlorwasserstoff bilden sich Schwefelwasserstoff und Antimonchlorür, sonst salzaures Antimonoxyd genannt. Nach mehrtägiger Ruhe giesst man die geklärte Flüssigkeit ab; sie hält das Antimonchlorür aufgelöst. Destillirt man die Flüssigkeit, so geht erst Wasser und freie Salzsäure, zuletzt wasserfreies Antimonchlorür über, welches zu einer weichen, weissen, krystallinischen Masse erstarrt. An der Luft zerfliesst dieselbe durch Anziehen von Wasser zu einer rauchenden, ölichen, höchst ätzenden Flüssigkeit, die man sonst Spiessglanzbutter nannte.

Bruniren. *Versuch.* Von der Antimonchlorür-Lösung reibe man einige Tropfen anhaltend auf einem Eisenbleche ein: dasselbe erlangt eine braune, bronzeartige Farbe, weil sich eine dünne, sehr festhaftende Rinde von Eisenoxyd und Antimon erzeugt. Man schützt auf diese Weise Eisenwaaren, insbesondere die Flintenläufe, gegen schnelleres Rosten.

Calciumsulhydrat. Die als Nebenproduct bei dem ersten Versuche gewonnene Flüssigkeit, die man durch Filtration der Kalkmilch erhält, ist als Kalkhydrat (CaO, HO) anzusehen, worin aller Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist (CaS, HS). Daher die obige Benennung. Sie hat die Eigenschaft, die Haare in der Haut so locker zu machen, dass man sie leicht ausrupfen kann, wie man finden wird, wenn man ein Stückchen Kalbfell kurze Zeit darin weichen lässt. Man kann sie deshalb als Enthaarungsmittel in den Gerbereien benutzen.

Zersetzung durch Wasser. *Versuch.* Von der Antimonchlorürlösung vermische man 1 Thl. mit der 10fachen Menge heißen Wassers: es entsteht, ähnlich wie bei der Wismuthlösung, eine Zersetzung und Trübung; der Niederschlag ist antimonige Säure mit etwas Antimonchlorür (Algarothpulver). Man wässet denselben durch Absetzen, Abgiessen des Flüssigen und Wiederaufgiessen von Wasser einmal aus und digerirt ihn dann noch 1 Stunde mit einer warmen Sodalösung, welche das Chlorür vollends auszieht. Der nochmals ausgewaschene Niederschlag giebt getrocknet ein weisses Pulver von antimoniger Säure; man erhält also hier auf nassem Wege dasselbe Präparat, wie durch Glühen des Antimonmetalls (519).

Antimon- oder Brechweinstein.

522. *Versuch.* Man bringe in einer Porcellanschale 100 C.C. destillirtes Wasser zum Kochen und röhre während des Siedens ein Gemisch von 5 Grm. antimoniger Säure und 6 Grm. gestossenem Weinstein (*Cremor tartari*) darunter. Wenn die Flüssigkeit reichlich bis zur Hälfte eingekocht ist, wird sie kochend filtrirt und die Hälfte davon in 50 C.C. starken Weingeist gegossen, die andere Hälfte aber ruhig hingestellt. In beiden Fällen erhält man ein weisses Salz, Brechweinstein; in dem letzteren Falle in Gestalt von durchsichtigen, farblosen Krystallen, die mit der Zeit trübe und weiss werden, in dem ersten aber in der Form eines zarten, weissen Pulvers, weil der Brechweinstein in Weingeist unlöslich ist und durch denselben sonach aus seiner Lösung niedergeschlagen wird. Der Vorgang ist aus der folgenden Nebeneinanderstellung zu ersehen:

Aus Weinstein = $\text{KO} \} \text{, HO} \}$, T wird Antimonweinstein = $\text{KO} \} \text{, Sb O}_3 \} \text{, T}$

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

+ HO. An die Stelle des chemisch gebundenen Wassers im Weinstein tritt antimonige Säure. Der Name schon deutet auf die medicinische Benutzung dieses Doppelsalzes hin; es ist das gewöhnlichste Brechmittel. 1 Theil davon in 250 Thln. Malagawein gelöst, giebt den bekannten Brechwein. 1 Theil Brechweinstein braucht 15 Thle. kaltes Wasser zur Auflösung.

Dreifach-Schwefelantimon (SbS₃).

(Antimoniges Sulfid.)

523. Man unterscheidet von diesem dreierlei Modificationen:

a. Krystallinisches, graues. In dieser Verbindung finden wir das Antimon am häufigsten in der Natur; das natürliche Schwefelantimon (Grauspiessglanzerz) hat eine grauschwarze Farbe und bildet metallglänzende, rhombische Krystalle oder strahlige, krystallinische Massen. Das ausgeschmolzene (*Antimonium crudum*) hat auf dem Bruche das Ansehen, als sei es aus lauter kleinen, glänzenden Nadeln oder Spiessen zusammengefügt. Dieses Ansehens wegen erhielt es den Namen Spiessglanz oder Schwefelspiessglanz. Es ist schon in der Flamme eines Lichtes schmelzbar und kann daher aus den Steinarten, mit denen es gemengt vorkommt, durch blosses Aussaigern gewonnen werden. In der Rösthitz verändert es sich in schweflige Säure und antimonige Säure; unvollkommen geröstet, lässt es sich zu einem braunen Glase (Spiessglanzglas) zusammenschmelzen, das aus Schwefelantimon und antimoniger Säure besteht. Gestossen stellt es ein grauschwarzes, flimmerndes Pulver dar, welches von dem Landmanne als eins der bekanntesten Hausmittel bei Thierkrankheiten angewendet wird. Im gewöhnlichen Verkehr nennt man dasselbe schlechtweg Antimonium, versteht aber darunter Schwefelantimonium.

b. Amorphes, orangefarbenes. *Versuch.* Zu einer Lösung von Brechweinstein oder Antimonchlorür in Wasser gieße man Schwefelwasserstoffwasser: man erhält einen pomeranzenfarbenen Niederschlag von Schwefelantimon, der beim Trocknen dunkler, bei stärkerem Erhitzen schwarz und krystallinisch wird. Hierdurch lassen sich die Antimonverbindungen sehr gut erkennen, da kein anderes Metall ein Schwefelmetall von rothgelber Farbe liefert.

c. Amorphes, rothbraunes. *Versuch.* Man kuche ein wenig gepulvertes graues Schwefelantimon mit Kalilauge, lasse absetzen und tröpfle zu der abgegossenen Flüssigkeit eine Säure: man erhält einen rothbraunen Niederschlag, der ebenfalls Schwefelantimon ist, welches sich durch das Kali gelöst hatte. Dieses Schwefelantimon, welches in den Apotheken den Namen mineralischer Kermes führt, enthält noch antimonige Säure und Kali und ist feiner zertheilt, als das schwarze, wodurch es die braune Farbe erhält; noch grösser ist die Zertheilung bei dem orangefarbenen, welches bei dem vorigen Versuche aus dem Brechweinstein dargestellt wurde.

Die hier erwähnten drei Verbindungen, das orangerothe, braunrothe und schwarze Schwefelantimon, haben eine ganz gleiche Zusammensetzung; sie sind ein und derselbe Körper, nur in verschiedenen isomerischen Zuständen.

Fünffach-Schwefelantimon (SbS₅).

(Antimonsulfid).

524. Schlippe'sches Salz. *Versuch.* In eine Flasche bringe man 10 Grm. Aetznatron, 5 Grm. Schwefelblumen und 100 C. C. Wasser, verstöpsle sie und lasse sie, unter öfterem Umschütteln, einige Tage an einem warmen Orte stehen: die gelbe Lösung enthält NaS, welches sich wie eine Basis verhält, NaO, S₂O₂ und Schwefel. Schüttet man nun 15 Grm. feingepulvertes graues Schwefelantimon hinzu und stellt die Mischung abermals einige Tage unter häufigem Durchschütteln an einen warmen Ort, so erzeugt sich zunächst aus SbS₃ durch Aufnahme von 2 Aeq. Schwefel SbS₅ oder Fünffach-Schwefelantimon, welches sich wie eine Säure verhält; weiterhin aber tritt dieses mit dem Schwefelnatrium zu einer Verbindung zusammen, welche leicht in blassgelben, tetraedrischen Krystallen erhalten wird, wenn man die von dem Bodensatze abfiltrirte Flüssigkeit bis nahe zur Hälfte eindampft und langsam erkalten lässt. Die Krystalle sind unter dem Namen Natrium-Sulfantimoniat oder Schlippe'sches Salz bekannt, ihre Zusammensetzung ist 3 NaS, SbS₅ + 18 H₂O.

Goldschwefel. Aus dem Schlippe'schen Salze bereitet man das in der Pharmacie unter dem Namen Goldschwefel vor kommende amorphe Fünffach-Schwefelantimon dadurch, dass man

es in 5 bis 6 Thln. Wasser löst und die Lösung in Schwefelsäure giesst, welche man vorher mit etwa 30 Thln. Wasser verdünnt hat. Aus 3 NaS und 3 HO werden dabei 3 NaO, SO₃ und 3 HS, während sich das dunkel orangefarbene SbS₅ ausscheidet. Man hat diese Operation an einem luftigen Orte vorzunehmen, damit das freiwerdende Schwefelwasserstoffgas weggeweht werde.

Schwefelsalze oder Sulfosalze.

525. Das im vorigen Versuche dargestellte Natrium-Sulfantimoniat mag noch dazu dienen, um nachzuweisen, dass gewisse Schwefelverbindungen sich wie Basen, Sulfobasen, andere wie Säuren, Sulfosäuren, verhalten, und dass beide sich mit einander zu Salzen, Sulfosalzen, vereinigen. Man kann die letzteren als Sauerstoffsalze ansehen, in denen der Schwefel, sowohl in der Basis als auch in der Säure, die Stelle des Sauerstoffs vertritt.

NaO, SbO₅ = Sauerstoffsalz (antimonsaures Natron)
3 NaS, SbS₅ = Schwefelsalz (Natrium-Sulfantimoniat).

Wie die elektropositiven Metalle mit Sauerstoff Sauerstoffbasen geben, so geben sie mit Schwefel Sulfobasen, als da sind: KS, NaS, NH₄S, FeS, Fe₂S₃ u. a. Sulfurete. Ebenso verhalten sich viele Verbindungen der elektronegativen Metalle und der Metalloide mit Schwefel, den Sauerstoffsäuren entsprechend, wie Sulfosäuren, als: HS, SC₂, AsS₅, SbS₅ u. a. Sulfide etc. Von den als Mineralien vorkommenden zusammengesetzten Schwefelmetallen sind viele als unlösliche Sulfosalze anzusehen.

Arsen, Arsenicum (As).

(Aeq. - Gew. = 75. — Specif. Gew. = 5,8.)

— In einigen seiner Verbindungen schon seit den ältesten Zeiten bekannt. —

526. Giftig wie Arsenik ist ein sprichwörtlicher Ausdruck geworden; er zeigt, dass von dieser Seite das Arsen und seine Verbindungen bereits bekannt und berüchtigt genug sind. In der That steht es auch unter den Metallgiften oben an und wirkt schon in den kleinsten Quantitäten tödtlich, wenn nicht schnell Gegenmittel angewendet werden. Glücklicher Weise hat

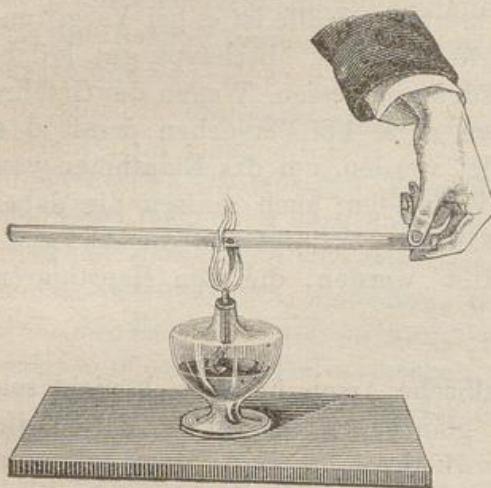
man in der neueren Zeit in dem Eisenoxydhydrat ein Mittel entdeckt, durch welches die meisten Arsenverbindungen in dem Magen selbst unlöslich und damit für einige Zeit unschädlich gemacht werden können (*Antidotum Arsenici* 401). Bis zur Herbeischaffung dieses Mittels und ärztlicher Hülfe ist es bei Vergiftungen durch Arsen, wie bei Vergiftungsfällen überhaupt, gut, Milch, Eiweiss, Seifenwasser oder Zucker zu geniessen. Wegen der Gefährlichkeit der Arsenverbindungen muss bei Versuchen damit die höchste Vorsicht angewendet werden, um das Einathmen von deren Staub oder Dampf zu vermeiden; auch müssen die dabei gebrauchten Gefässen aufs Sorgsamste gereinigt und die Abwaschflüssigkeiten an Orte geschüttet werden, die den Haustieren nicht zugänglich sind.

Arsenmetall. Das metallische Arsen findet sich nicht selten als ein bleigraues, stark glänzendes Erz in der Erde; die Bergleute nennen es Scherbenkobalt, weil es gewöhnlich in flachen, scherbenartigen Stücken vorkommt und beim Schmelzen verfliegt. In den Apotheken wird meistens das künstlich bereitete Arsenmetall, welches blättrige, glänzende, spröde Krusten darstellt, die aber an der Luft bald bunt anlaufen und endlich zu grauen, glanzlosen Stücken zerbröckeln, unter dem Namen Fliegenstein vorrätig gehalten. Wird dieses mit Wasser gekocht, so löst sich die Haut von oxydirtem Arsenik (arseniger Säure) auf, und man erhält eine sehr giftige Flüssigkeit (Fliegenwasser). Auf dem übrigbleibenden Metalle erzeugt sich von Neuem eine Oxydschicht und es erklärt sich hieraus leicht, warum man nach einiger Zeit mit demselben wieder neues Giftwasser kochen kann, ohne dass man eine merkliche Abnahme des Fliegensteins verspürt.

Versuch. Man bringe ein Stückchen Arsenmetall von der Grösse eines Hirsekornes in eine Glasmöhre, halte diese an dem einen Ende zu und erwärme sie: das Arsen verdampft schon bei $180^{\circ}\text{C}.$, ohne erst zu schmelzen, und setzt sich an dem oberen Theile der Röhre als ein glänzender, schwarzer Spiegel an; dabei entwickelt sich zugleich ein knoblauchähnlicher, widerwärtiger Geruch, der dem Arsendampfe eigenthümlich ist. Diese beiden Kennzeichen werden als ein Paar sehr genaue

Proben benutzt, um das Arsen in anderen Körpern zu entdecken. Phosphor, wenn er an der Luft liegt, riecht ebenfalls knoblauch-

Fig. 159.



artig. Deutet dies schon auf eine Aehnlichkeit dieser beiden Stoffe hin, so wird diese noch dadurch in auffälliger Weise erhöht, dass das Arsen auch in seinen Verbindungen mit anderen Körpern sich dem Phosphor sehr ähnlich verhält.

Darstellung. Aus dem angegebenen Verhalten des Arsens in der Hitze erhellt, dass bei seiner künstlichen Darstellung oder Reinigung

der Sublimationsprocess angewendet werden muss. Man erhitzt zu dem Ende das rohe Arsenmetall, oder das am häufigsten vorkommende, aus Arseneisen und Schwefeleisen bestehende Erz, Arsenikkies, oder arsenige Säure (As_3O_3) und Kohle, ohne dass Luft hinzutreten kann, und verdichtet die erzeugten Arsen-dämpfe durch Abkühlung in geschlossenen Gefässen.

Arsenige Säure oder weisser Arsenik (As_3O_3).

527. Versuch. Der bei dem vorigen Versuche erhaltene Arsen Spiegel wird noch einmal, aber bei offener Röhre, gelinde erhitzt: er verwandelt sich in einen farblosen Dampf, der sich dem kälteren Theile der Röhre theils in kleinen durchsichtigen Krystallen, theils als weisses Pulver ablagert und durch gelindes Erhitzen von einer Stelle zur andern getrieben werden kann. Mit der Loupe betrachtet erscheinen diese Krystalle als kleine, vierseitige Doppelpyramiden (Octaëder); ihre Bestandtheile sind: Arsen und Sauerstoff, ihre Namen: arsenige Säure, weisser Arsenik oder Rattengift. Der Dampf derselben ist ohne Geruch. Wenn im gewöhnlichen Leben die Rede von Arsenik ist, so versteht man unter diesem Namen immer den

weissen Arsenik. In kaltem Wasser löst sich der weisse Arsenik schwer und sehr langsam auf, beim Kochen etwa in 12 Theilen; die Lösung reagirt schwach sauer und hat einen unangenehmen Geschmack.

Darstellung. Man gewinnt den weissen Arsenik im Grossen: a. als Nebenproduct beim Rösten der Zinn-, Silber- und Kobalterze, in denen immer kleinere oder grössere Mengen von Arsenverbindungen vorkommen; b. als Hauptproduct durch Rösten von Arsenikkies ($FeAs + FeS_2$), dessen drei Elemente sich hierbei mit dem Sauerstoff der Luft verbinden; das oxydirt Eisen bleibt zurück, Arsen und Schwefel werden als AsO_3 und SO_2 verflüchtigt. Die letzteren lässt man aus den Flammenöfen in weite Canäle (Giftfänge) treten und darin so lange hin und her ziehen, bis sich der Dampf der arsenigen Säure abgekühlt und als ein weisses Pulver (Giftmehl) abgesetzt hat. Die schweflige Säure entweicht am Ende des Giftfanges in die Luft.

Arsenglas. Sublimirt man das Giftmehl noch einmal in eisernen Kesseln mit aufgesetzten, trommelartigen, eisernen Verdichtungsapparaten, so kann man es dahin bringen, dass der in den letzteren verdichtete krystallinische Sublimat heiss genug wird, um zu einem durchsichtigen, schweren Glase zusammenzuschmelzen, welches auch einen Handelsartikel bildet. Diese glasartig-amorphe arsenige Säure ist leichter und schneller löslich, als die krystallisirte, und geht bei längerer Aufbewahrung (auch als Lösung) von Aussen nach Innen zu in eine undurchsichtige, milchglasähnliche, krystallinische Modification über (weisses Arsenglas), ohne dass ihre Zusammensetzung eine Aenderung erfährt. Ein abermaliges Beispiel, dass auch in festen Körpern die Moleküle ihre Lage verändern können (393).

Benutzung der arsenigen Säure.

528. Als Vergiftungsmittel wird der weisse Arsenik zum Töten der Ratten, Mäuse und anderer unbequemer Haus- und Feldthiere angewendet; hierzu darf nur gefärbter verkauft werden, da der ungefärbte dem Zucker und Mehl zu ähnlich sieht und leicht damit verwechselt werden kann. Am besten ist es, um Verschleppungen des Giftes zu verhindern, gebratene Speckhaut oder gekochte Fische auf Brettchen zu nageln und mit

Arsenikpulver zu bestreuen. Setzt man das Gift in Viehställen auf, so müssen die Futtertröge sorgfältig zugedeckt werden, damit die vergifteten Ratten das Gift nicht in dieselben ausbrechen können. Empfehlenswerther sind Phosphorlatwerge und Phosphorpillen.

Die arsenige Säure wirkt fäulnisswidrig, wie das Quecksilberchlorid; aus diesem Grunde reibt man die zum Ausstopfen bestimmten Thierhäute auf ihrer Fleischseite damit ein. Leichname von durch Arsenik getöteten Personen erfahren eine so langsame Zersetzung, dass man sie noch nach Jahren ausgraben und den Arsengehalt in ihnen nachweisen konnte.

In der Glühhitze kann die arsenige Säure oxydirend auf andere Körper wirken; so wird sie von den Glasmachern in das schmelzende Glas geworfen, um dessen dunkle Farbe hell zu machen. Sie wirkt hierbei wie der Braunstein (412), sie gibt ihren Sauerstoff an die Kohle und das Eiseoxydul des Glases ab und verwandelt erstere in entweichendes Kohlenoxydgas, letzteres in hellfarbiges Eiseoxyd. Von den Hutmachern wird eine Lösung von weissem Arsenik und Quecksilber in Salpetersäure als „Beize“ angewendet, um den Hasenharen ihren glatten, das Zusammenfilzen verhindernden Ueberzug zu entziehen.

Arsenigsaurer Salze.

529. Die arsenige Säure verhält sich nur als eine schwache Säure; ihre Salze werden beim Erhitzen zerlegt; auf glühende Kohle gestreut, verbreiten sie den knoblauchähnlichen Geruch des Arsendampfes. Allgemeiner bekannt sind nur die folgenden.

Arsenigsaurer Kali. *Versuch.* Werden 1 Grm. arseniger Säure und 2 Grm. Pottasche mit 25 C. C. Wasser übergossen und erwärmt, so löst sich der weisse Arsenik sehr leicht auf und man erhält eine alkalische Lösung von arsenigsaurerem Kali. Eine höchst verdünnte Lösung davon findet unter dem Namen „*Solutio Fowleri*“ in der Heilkunde Anwendung.

Arsenigsaurer Kupferoxyd. *Versuch.* Die Hälfte dieser Flüssigkeit versetze man nach und nach mit einer Lösung von 1,5 Grm. Kupfervitriol in 25 C. C. heissem Wasser: es wird ein gelbgrüner Niederschlag entstehen, der beim Trocknen in Dunkelgrün übergeht. Dieses arsenigsaurer Kupferoxyd

kommt unter dem Namen Scheel'sches Grün oder Mineralgrün im Handel vor.

Arsenig-essigsaures Kupferoxyd. Versuch. Die andere Hälfte der Lösung von arsenigsaurem Kali wird in einem Kochfläschchen ebenfalls mit einer Auflösung von 1,5 Grm. Kupfervitriol in 25 C. C. Wasser, ausserdem aber noch so lange, als ein Brausen erfolgt, mit Essigsäure (concentrirtem Essig) versetzt, mit dem entstandenen Niederschlage 5 Minuten lang gekocht und dann in eine Schüssel mit heissem Wasser gestellt, so dass sie sehr langsam erkaltet. Man erhält auf diese Weise nach 24stündiger Ruhe eine Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd, die ihres herrlichen Grüns wegen leider eine ganz allgemeine Verbreitung als Malerfarbe gefunden hat. Von den unzähligen Namen derselben sind: Schweinfurter-, Englisch-, Mitis-, Patent-, Neuwieder- und Wiener-Grün die bekanntesten. Diese Farbe wirkt fast ebenso giftig als der weisse Arsenik, es kann daher nicht ernstlich genug zur Vorsicht bei Benutzung derselben vermahnt werden; sie kann selbst als Anstrich und Tapete in Stuben, zumal Schlafstuben, gefährlich werden, da sie nicht bloss durch Abstäuben, sondern auch, namentlich in feuchter Lage, durch Erzeugung flüchtiger Arsenverbindungen die Zimmerluft zu vergiften vermag. Mit Giftgrün gefärbte oder bemalte Papiere, Kleiderstoffe, Spielwaaren, Pfefferkuchen u. a. haben ausserdem schon oft Anlass zu Vergiftungsfällen gegeben. Andere arsenhaltige Farben sind: Rauschgelb (531), das aus Rothholz dargestellte sogenannte Cochenilleroth und gewisse Anilinfarben.

Arsensäure (AsO_5).

530. Wird arsenige Säure mit Salpetersäure gekocht, so nimmt sie von letzterer noch 2 Aeq. Sauerstoff auf und wird zu Arsensäure, welche leicht löslich in Wasser und weniger giftig ist als die arsenige Säure. Diese zwei Aequivalente Sauerstoff giebt sie leicht wieder an andere Körper ab, man braucht sie daher als gutes Oxydationsmittel, so namentlich zur Oxydation des Anilins, um daraus die herrlichen Anilinfarben darzustellen. Schweflige Säure wird durch sie zu Schwefelsäure, sie selbst aber zu arseniger Säure; dieses Verhalten wird in der analytischen Chemie benutzt, um die Arseniksäure zu arseniger Säure zu reduciren.

Mit Kali verbunden erhält man die Arsenäsäure, wenn man arsenige Säure und Salpeter bis zum Schmelzen erhitzt. Das so dargestellte arseniksaure Kali, welches in schönen vierseitigen Säulen krystallisiert, wurde bisher in grossen Mengen in den Kattundruckereien verbraucht, nicht sowohl, um Farben damit zu erzeugen, als vielmehr, um, mit Thonbrei gemengt, die Entstehung von Farben (das Einfärben) an gewissen Stellen zu verhindern (Reservage oder Schutzpapp).

Arsen und Schwefel.

531. Mit Schwefel liefert Arsen die folgenden drei Verbindungen:

Zweifach-Schwefelarsen oder unterarseniges Sulfid (AsS_2). Das in der Natur in rubinrothen, durchsichtigen oder durchscheinenden Krystallen vorkommende Mineral führt die Namen Realgar oder rothes Schwefelarsen. Das in den Arsenikhütten durch Destillation von Arsenikkies und Schwefelkies dargestellte braunrothe, amorphe rothe Arsenikglas ist ein Gemenge von Zweifach- und Dreifach-Schwefelarsen und arseniger Säure. Feuerwerkssätzen ertheilt dasselbe eine blendend weisse Farbe (indianisches Weissfeuer).

Dreifach-Schwefelarsen oder arseniges Sulfid (AsS_3). *Versuch.* Man löse etwas arsenige Säure in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure durch Kochen auf und giesse zu der Lösung Schwefelwasserstoffwasser: es entsteht eine Fällung von citrongelbem Schwefelarsen, indem an die Stelle der 3 Aeq. Sauerstoff 3 Aeq. Schwefel treten. Auf diese Weise lässt sich das Arsen sehr gut in Flüssigkeiten entdecken und daraus abscheiden, denn ausser dem Arsen geben nur noch die Cadmium- und Zinnoxidsalze gelbe Niederschläge mit Schwefelwasserstoffwasser. Durch Schwefelammonium wird das Schwefelarsen wieder aufgelöst.

Rauschgelb. Dieselbe Schwefelverbindung kommt auch natürlich vor und bildet dann gelbe, goldähnlich glänzende, blättrige Massen, weshalb sie auch die Namen Operment oder Auripigmentum (Goldfarbe) erhielt. Man benutzte sie, feingemahlen, sonst als Anstrichfarbe (Königsgelb); es ist aber auch vor dieser Farbe allen Ernstes zu warnen, da sie an sich giftig ist und auch die Luft zu vergiften vermag. Das in den Arsenik-

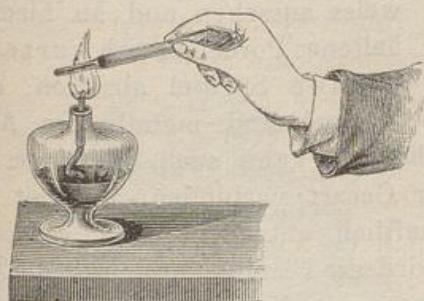
werken durch Sublimation von weissem Arsenik und Schwefel künstlich erzeugte gelbe Arsenikglas hat das Ansehen von gelbem Wachs oder Porcellan und besteht zum grössten Theile aus arseniger Säure mit etwas beigemengtem Schwefelarsen.

Das der Arsensäure entsprechende Fünffach-Schwefelarsen oder Arsensulfid (AsS_5) ist gelb und dem Dreifach-Schwefelarsen ähnlich.

Reduction der Arsenverbindungen (Arsenikproben).

532. *Versuch.* Man ziehe eine Glasmöhre in eine Spitze aus, lege in dieselbe ein Körnchen arseniger Säure und darüber

Fig. 160.



einen Splitter von Holzkohle, und erhitze dann die Röhre so in einer Weingeistflamme, dass die Stelle, wo die Kohle liegt, zuerst, die Spitze der Röhre aber zuletzt ins Glühen kommt; das Glas wird sich inwendig über der Kohle mit einem schwarzen Metallspiegel überziehen, weil

den Dämpfen der arsenigen Säure, während sie über die glühende Kohle streichen, ihr Sauerstoff entzogen wird. Dies ist eine der sichersten Methoden, um kleine Quantitäten von arseniger Säure oder Arsensäure zu entdecken.

Auch Schwefelarsen und Arsenalze lassen sich auf diesem Wege zu spiegelndem Metall reduciren, nur muss man in solchem Falle statt der Kohle Soda und Cyankalium (und eine nicht ausgezogene Glasmöhre) anwenden, um den Schwefel etc. von dem Arsen zu trennen und zu binden. Ein sehr kräftiges Reduktionsmittel ist auch der Wasserstoff, wie der folgende Versuch lehrt.

Arsenwasserstoff (AsH_3).

533. *Versuch.* Man werfe in ein kleines Kochfläschchen einige Stückchen Zink und entwickle daraus durch verdünnte

Schwefelsäure Wasserstoffgas, das man durch eine ausgezogene Glasröhre entweichen lässt und nach einiger Zeit anzündet (87); man erhält auf diese Weise eine Wasserstofflampe. Hält man ein glasirtes Porcellanschälchen einige Augenblicke in die Flamme, so bemerkt man daran nur einen Ring von kleinen Wassertröpfchen, die sich beim Verbrennen des Wasserstoffs

Fig. 161.

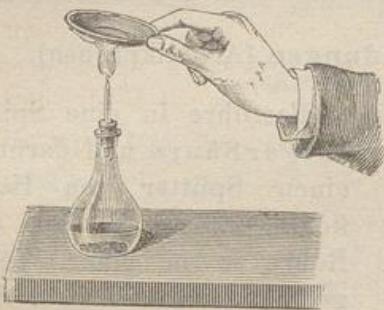


Fig. 161.

Fig. 161. Ant
zu
ben
dag
spre
häl
Häl
ten
gew
Zwi

den und an dem kalten Porcellan verdichten. Taucht man nun ein Hölzchen in Schweinfurter Grün, so dass nur einige Stäubchen dieser Farbe daran hängen bleiben, und wirft es in das Gläschen, so wird die Flamme nach dem Wiederanzünden des Glases bläulich-weiss aussehen und an hineingehaltenes Porcellan schwarze oder braune Spiegel absetzen; diese Spiegel sind metallisches Arsen.

Wie Schwefel und Phosphor, so kann auch das Arsen sich mit dem Wasserstoff zu einer Gasart verbinden, die mit dem freien Wasserstoff gemeinschaftlich entweicht und verbrennt. Durch einen kalten Körper wird die Flamme bis unter die Temperatur abgekühlt, die das Arsen zum Verbrennen braucht; das letztere verdichtet sich daher an dem Porcellan, gerade so, wie sich Kohlenstoff oder Russ an demselben ablagert, wenn wir es in eine Kerzenflamme halten. Der Kohlenstoff scheidet sich als ein staubähnliches Pulver, das Arsen als ein zusammenhängender Spiegel ab. Man nennt diese unglaublich empfindliche Prüfungs-methode nach ihrem Erfinder die Marsh'sche Arsenikprobe. Dass man sich dabei vor dem Einathmen des entweichenden Gases (insbesondere des unverbrannten) zu hüten habe, folgt schon aus dem früher Bemerkten; hier ist aber doppelte Vorsicht nothwendig, da das Arsenwasserstoffgas die giftigste Luft-art ist, welcher schon einige Chemiker zum Opfer fielen.

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

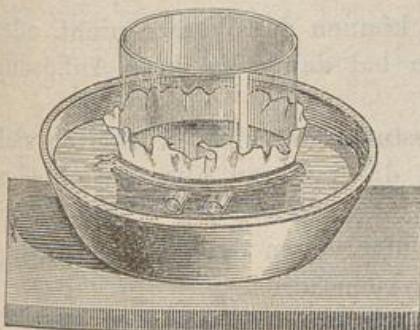
Antimon. Um die Antimonflecken sicherer von den Arsenflecken zu unterscheiden, tröpfle man etwas Chlorkalklösung auf dieselben: die Antimonspiegel bleiben unverändert, die Arsenospiegel dagegen lösen sich augenblicklich auf.

Arsenscheidung durch Dialyse.

535. *Versuch.* Von einem etwas weiten Einmachegefase sprengt man auf die in Nro. 27 angegebene Weise die Bodenhälfte ab und überbinde die ursprüngliche Oeffnung der oberen Hälfte mit Pergamentpapier, welches man vorher auf beiden Seiten mit Wasser angefeuchtet und mit einem Tuche wieder abgewischt hat. Der vorstehende Papierrand wird mit einem Faden Zwirn am Glase in die Höhe gebunden. Nun kochte man aus Brot

und Wasser eine dünne Suppe, setze dieser eine ganz kleine Menge von in heissem Wasser gelöstem weissen Arsenik zu, schütte diese in das Gefäss, dessen Boden das Pergamentpapier bildet, und stelle das Gefäss auf zwei dünne Probergläschen, die sich in einer Schüssel befinden. In die letztere wird so viel destillirtes Wasser gegossen, bis dasselbe die Höhe der Suppenflüssigkeit erreicht hat. Nach 24 Stunden versetze man einen Theil des destillirten Wassers mit einigen Tropfen Höllensteinklösung, dann mit einem Tropfen Salmiakgeist: es entsteht eine hellgelbe Trübung von arsenigsaurem Silberoxyd. Eine andere Portion vermische man mit Schwefelwasserstoffwasser und erwärme sie gend: es bildet sich nach einiger Zeit ein citrongelber Niederschlag von Schwefelarsen. Am unzweideutigsten lässt sich endlich das Arsen mit Hülfe der Marsh'schen Probe nachweisen. Von den löslichen Brotbestandtheilen ist nichts durch das Pergamentpapier mit durchgegangen oder diffundirt. (Vergl. Endosmose und Exosmose).

Fig. 162.



keit erreicht hat. Nach 24 Stunden versetze man einen Theil des destillirten Wassers mit einigen Tropfen Höllensteinklösung, dann mit einem Tropfen Salmiakgeist: es entsteht eine hellgelbe Trübung von arsenigsaurem Silberoxyd. Eine andere Portion vermische man mit Schwefelwasserstoffwasser und erwärme sie gend: es bildet sich nach einiger Zeit ein citrongelber Niederschlag von Schwefelarsen. Am unzweideutigsten lässt sich endlich das Arsen mit Hülfe der Marsh'schen Probe nachweisen. Von den löslichen Brotbestandtheilen ist nichts durch das Pergamentpapier mit durchgegangen oder diffundirt. (Vergl. Endosmose und Exosmose).

Dialyse. Wie der weisse Arsenik, so verhalten sich die meisten krystallisirbaren Verbindungen (Krystalloïde), z. B. Kochsalz und andere Salze, Zucker, Pflanzenbasen u. a., sie diffundiren durch Pergamentpapier, wie durch natürliche thierische und pflanzliche Membranen, wogegen die amorphen und in ihrer Lösung schleimigen Substanzen (Colloïde), z. B. Eiweiss, Leim, Gummi, Stärkekleister etc., keine Diffusionsfähigkeit zeigen. Man kann also die Krystalloïde und Colloïde auf die angegebene Weise von einander trennen und benutzt dieses Verfahren zur Scheidung von Pflanzen- und Metallgiften aus Speisen, Mageninhalt u. a. Dieses Trennungsverfahren hat den Namen Dialyse, und der hierzu dienende Apparat den Namen Dialysator erhalten.

Rückblick auf die Metalle der Chromgruppe.

(Zinn, Wismuth, Chrom, Antimon, Arsen etc.)

- 1) Die Metalle dieser Gruppe können das Wasser nicht, oder doch nur schwierig zerlegen, man hat daher zu ihrer Auflösung concentrirte Säuren anzuwenden.
- 2) Die niedrigeren Oxydationsstufen derselben verhalten sich bald wie Basen, bald wie Säuren, die höheren aber entschieden nur wie Säuren.
- 3) Zinnsäure und Titansäure entsprechen der Formel RO_2 ;
Chrom-, Wolfram- und Molybdänsäure " " RO_3 ;
Antimonige und arsenige Säure " " RO_3 ;
Antimon-, Arsen- und Wismuthsäure " " RO_5 .
- 4) Die Metalle dieser Gruppe, mit Ausnahme des Chroms, werden aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelmetalle niedergeschlagen. Die in Arsen-, Antimon- und Zinnoxydlösungen erzeugten Niederschläge werden durch Schwefelammonium wieder aufgelöst.
- 5) Schwefelantimon und Schwefelarsen sind Sulfosäuren oder Sulfide, sie verbinden sich mit Sulfobasen oder Sulfureten, z. B. Schwefelkalium, Schwefelnatrium, ähnlich wie Sauerstoffsäuren mit Sauerstoffbasen, zu Salzen, die Schwefelsalze oder Sulfosalze genannt werden.
- 6) Antimon und Arsen sind die einzigen Metalle, welche sich, ähnlich den Metalloïden, mit Wasserstoff zu gasförmigen Ver-



bindungen vereinigen. Deshalb, und weil sie in ihrem chemischen Verhalten mannigfache weitere Aehnlichkeit mit Stickstoff und Phosphor haben, können sie auch den Metalloïden zugezählt werden.

7) Manche chemische Verbindungen werden schon durch Vermischung mit einer grösseren Menge von Wasser zerlegt.

Rückblick auf die gesammten Metalle.

Metalle.

1) Alle Metalle haben einen eigenthümlichen starken Glanz, sind undurchsichtig und die besten Leiter für Wärme und Elektricität.

2) Die meisten Metalle können bei langsamer Abkühlung krystallisiren (am häufigsten in Würfeln).

3) Alle Metalle sind schmelzbar, aber bei sehr verschiedenen Hitzgraden; viele lassen sich auch verdampfen.

4) Alle Metalle können sich mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor verbinden, mehrere auch mit Kohlenstoff und Stickstoff.

5) Ebenso vereinigen sie sich unter einander, wenn man sie zusammenschmilzt (Legirungen).

Metalloxyde.

6) Die meisten Metalle bilden mit Sauerstoff basische Oxyde. Fast alle Metalloxyde sind in Wasser unlöslich.

7) Von manchen Metallen kennt man nur eine Oxydationsstufe, die meisten aber haben zwei, einige sogar drei, vier, ja fünf Oxydationsstufen. Die höchsten davon verhalten sich wie Säuren.

8) Metalloxyde lassen sich aus den Metallen darstellen:

- a) Durch Auslegen in feuchte Luft.
- b) Durch Erhitzen bei Luftzutritt.
- c) Durch Wasserzersetzung bei gewöhnlicher Temperatur.
- d) Durch Wasserzersetzung in der Glühhitze.
- e) Durch Wasserzersetzung mit Hülfe einer Säure und Fällung mit einer starken Basis.

- f) Durch Behandlung mit concentrirten Säuren und Fällung mit einer starken Basis.
- g) Durch Erhitzen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali.
- 9) Die Metalloxyde lassen sich desoxydiren oder zu Metall reduciren:
 - a) Durch blosses Erhitzen (edle Metalle).
 - b) Durch Erhitzen mit Kohle.
 - c) Durch Erhitzen in Wasserstoffgas.
 - d) Durch ein oxydirbareres (elektropositiveres) Metall.
 - e) Durch den galvanischen Strom.

Schwefelmetalle.

- 10) Die Schwefelmetalle der leichten Metalle sind in Wasser löslich, die der schweren Metalle dagegen unlöslich.
- 11) Ein Metall hat gewöhnlich ebenso viele Schwefelungsstufen als Oxydationsstufen.
- 12) Schwefelmetalle können erzeugt werden:
 - a) Unmittelbar durch Zusammenreiben oder Schmelzen von Schwefel und Metall, oder durch Erhitzen der Metalle in Schwefeldampf.
 - b) Durch Zusammenbringen eines Metalloxyds oder Metallsalzes mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium.
 - c) Durch Glühen von schwefelsauren Metallsalzen mit Kohle.
- 13) Der Schwefel kann den Schwefelmetallen entzogen werden:
 - a) Durch Erhitzen an der Luft (Rösten).
 - b) Durch ein elektropositiveres Metall.
 - c) Durch Erhitzen in Wasserdämpfen.
 - d) Durch Erhitzen mit starken Säuren.

- 14) Schwefelsalze sind Verbindungen von säureähnlichen Schwefelmetallen etc. mit basisähnlichen.

Chlormetalle.

- 15) Die meisten Chlormetalle sind krystallisirbar und im Wasser löslich. In der Regel verbindet sich ein Metall in ebenso vielen Verhältnissen mit Chlor, als es Oxydationsstufen hat.



16) Chlormetalle entstehen:

- a) Beim Zusammenbringen der Metalle (oder Metalloxyde) mit Chlor.
- b) Beim Auflösen von Metallen oder Oxyden in Salzsäure.
- c) Beim Auflösen von Metallen etc. in Königswasser.
- d) Durch doppelte Wahlverwandtschaft beim Vermischen von Chlormetallen mit Sauerstoffsalzen.

17) Das Chlor kann von den Metallen abgeschieden werden:

- a) Durch blosses Erhitzen (nur von den edlen Metallen).
- b) Durch Erhitzen in Wasserstoffgas.
- c) Durch ein elektropositiveres Metall.
- d) Durch eine stärkere Säure, z. B. Schwefelsäure.

Sauerstoffsalze.

18) Jede Säure bildet in der Regel mit jedem basischen Metalloxyd ein Salz, häufig mehrere (neutrale, saure, basische, 1-, 2- oder 3-basische Salze etc.).

19) Suboxyde müssen Sauerstoff aufnehmen, Superoxyde abgeben, ehe sie sich mit Säuren verbinden können.

20) Die meisten Salze sind krystallisirbar, bald mit, bald ohne Krystallwasser.

21) Gegen Wasser verhalten sich die Salze sehr verschieden, theils lösen sie sich leicht, theils schwer, theils gar nicht darin auf.

22) Salze können hervorgebracht werden:

- a) Durch Auslegen der Metalle an die Luft.
- b) Durch Auflösen derselben oder ihrer Oxyde in Säuren.
- c) Durch Zerlegung der Schwefelmetalle mit Säuren; auch durch freiwillige Verwitterung der Schwefelmetalle.
- d) Durch gegenseitige Zersetzung mittelst der prädisponirenden, einfachen oder doppelten Wahlverwandtschaft.

23) Manche Salze verlieren ihre Säure schon durch blosses Erhitzen, indem diese entweicht (Kohlensäure), oder verbrennt (organische Säuren).

24) Die Salze lassen sich auf gleiche Weise zu Metallen reduciren, wie die Oxyde. Soll dies durch Glühen mit Kohle erreicht werden, so hat man noch eine starke Basis (Soda, Kalk) beizufügen, welche dem Salze die Säure entzieht.

Vorkommen der Metalle.

25) Die Natur liefert uns die Metalle hauptsächlich in folgenden fünf Formen: 1) unverbunden oder gediegen, 2) mit Schwefel verbunden als Kiese, Glanze und Blenden, 3) mit Arsen als Arsenmetalle, 4) mit Sauerstoff als Oxyde, 5) mit Sauerstoff und zugleich mit Säuren verbunden als Salze.

Von den bekannteren Metallen kommen am häufigsten vor:

1) gediegen: 2) als Schwefelmetalle: 3) als Arsenikmet.

Gold.	Blei.	Kobalt.
Platin.	Antimon.	Nickel.
Silber.	Kupfer.	Silber.
Wismuth.	Silber.	Eisen.
Quecksilber.	Quecksilber.	
Arsen.	Arsen.	
	Eisen.	
	Zink.	

4) als Oxyde:

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

5) als Salze:

Zusammenstellung der bekannteren chemischen Elemente.

Es ist sehr schwierig, die chemischen Grundstoffe so in Reihe und Glied zu bringen, dass ihre äusseren und inneren Eigenschaften, wie ihre Verwandtschaften zu einander, zu gleicher Zeit dadurch richtig angegeben werden. Nach ihrem physikalischen und chemischen Verhalten geordnet, lassen sie sich etwa in folgende Gruppen bringen:

Sauerstoff.

Fluor, Chlor, Brom, Jod, Cyan.

Schwefel, Selen, Tellur.

Phosphor, Stickstoff, Arsen, Antimon.

Kohlenstoff, Bor, Kiesel.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Zinn, Wismuth.

Gold, Platin, Platinmetalle.

Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Kadmium.

Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Uran.

Aluminium und andere Erdmetalle.

Magnesium, Calcium, Strontium, Barium.

Ammonium, Natrium, Kalium.

Wasserstoff.

In der nachfolgenden Zusammenstellung bilden die zwei Elemente, welche sich am unähnlichsten, am entgegengesetztesten sind: der elektronegativste (sauerste) Sauerstoff und das elektropositivste (basischste) Kalium, die beiden Endglieder einer Reihe; dann folgen auf den ersteren diejenigen Stoffe, die sich in ihren Eigenschaften und Verbindungen ähnlich wie Sauerstoff verhalten, auf das Kalium aber die diesem ähnlichen Stoffe. Da, wo die beiden Reihen zusammentreffen, findet man die unentschiedenen, bald negativ, bald positiv erscheinenden Elemente. Gilt es als ein Grundgesetz in der Chemie: dass die Körper mit um so grösserer Begierde sich mit einander verbinden, je unähnlicher sie sich sind, während die sich in ihren Eigenschaften ähnlichen Körper nur eine sehr geringe Neigung zur Vereinigung zeigen, so kann uns diese Reihenfolge zugleich ein ungefähres Bild von den Affinitäten der Elemente zu einander geben. Die weitauseinanderstehenden Stoffe haben nämlich grosse Lust, sich zu verbinden, die nahe zusammenstehenden nur geringe. Der Sauerstoff würde hiernach, wenn er wählen könnte, unter allen Elementen das Kalium am liebsten an sich ziehen, dann das Natrium, u. s. f., am gleichgültigsten dagegen würde er sich gegen das Fluor verhalten. Das Kalium zeigt auf der andern Seite die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff, weiter zu den Salzbildern, u. s. w., die geringste gegen seine Nachbarn und Verwandten, Natrium etc. Es muss jedoch ausdrücklich bemerkt werden, dass

diese Verwandtschaftsscala eine sehr schwankende ist und in vielen Fällen wesentliche Abänderungen erleidet. Eine Zusammenstellung der Elemente nach ihrer Werthigkeit oder Valenz findet sich unter den folgenden Verbindungsgesetzen.

Sauerstoff.	Wasserstoff.	Kalium
Fluor		Natrium
Chlor		Lithium
Brom		Ammonium
Jod		Barium
Cyan		Strontium
Schwefel		Calcium
Selen		Magnesium
Phosphor		Aluminium
Stickstoff		Mangan
Kohlenstoff		Eisen
Bor		Zink
Kiesel		Kobalt
Arsen		Nickel
Antimon		Cadmium
Gold	wie Basen bildende	Chrom
Platin	Kupfer	Zinn
Silber	Quecksilber	Blei
		Wismuth

+