

## Schwere Metalle.

---

### Eisen.

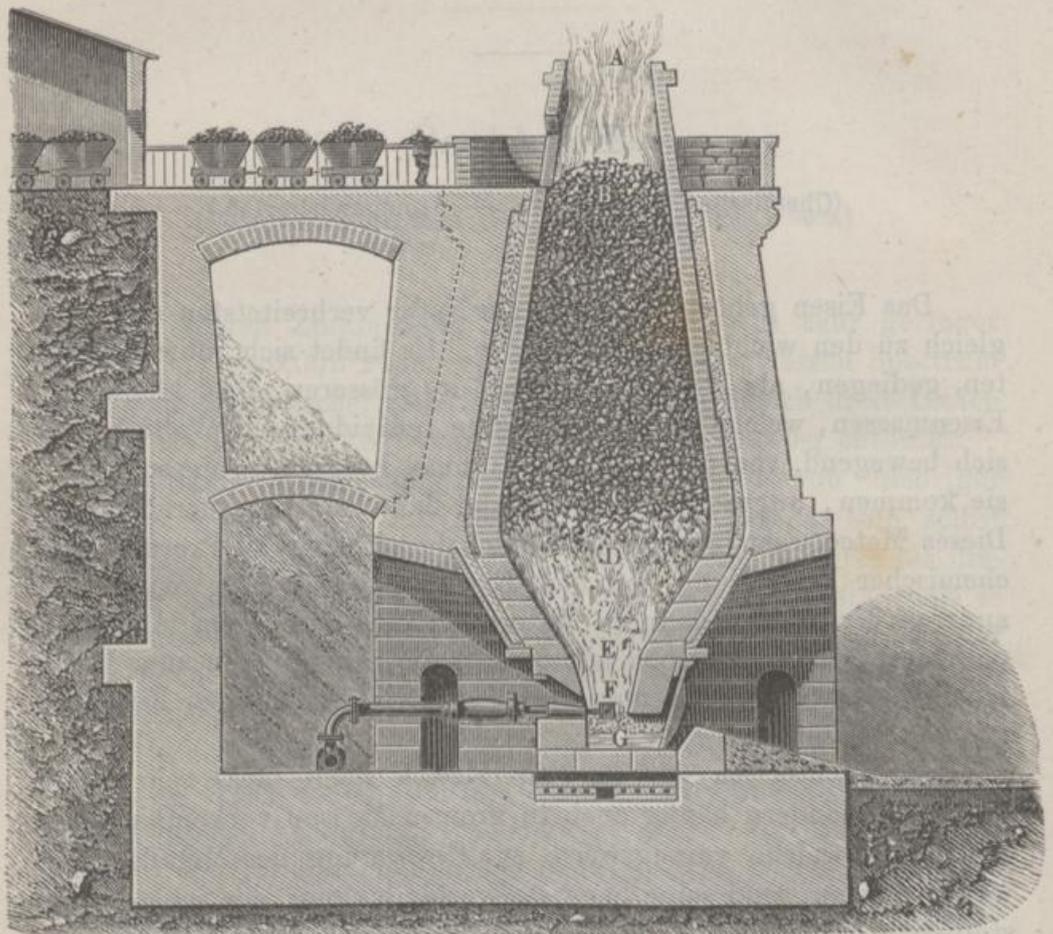
(Chemisches Zeichen: Fe. — Atomgewicht: 56.)

Das Eisen gehört zu den in der Natur verbreitetsten und zugleich zu den wichtigsten Elementen. Es findet sich, obwohl selten, gediegen, als Meteoreisen, bald in grösseren, bald kleineren Eisenmassen, welche als selbstständige Individuen im Weltall frei sich bewegend, von den grösseren Himmelskörpern, in deren Nähe sie kommen, angezogen werden, und dann auf diese herabfallen. Dieses Meteoreisen enthält stets Nickel, oft über 10 Procent, in chemischer Verbindung mit dem Eisen; es lässt sich von Eisen anderen Ursprungs dadurch unterscheiden, dass beim Anätzen polirter Flächen desselben mit Säuren die Zeichnungen zum Vorschein kommen, welche man die Widmanstädt'schen Figuren genannt hat.

Die wichtigsten der im Mineralreich nicht bloss sehr verbreiteten, sondern häufig auch in grossen Massen vorkommenden Eisenerze, welche vorzugsweise zur Gewinnung des Metalls verwandt werden, sind seine Sauerstoffverbindungen: der schön krySTALLisirte Eisenglanz, welcher von besonderer Schönheit auf der Insel Elba sich findet, und der Rotheisenstein (beide Eisenoxyd), der Braun- und Gelb-Eisenstein (Eisenoxydhydrate), das Magneteisen (Eisenoxyd-oxydul), der Spattheisenstein (kohlen-saures Eisenoxydul). — Der Raseneisenstein, hauptsächlich aus Eisenoxydhydrat bestehend, enthält phosphorsaures Eisenoxyd, und ist wegen dieses Phosphorgehaltes zur Eisen-

gewinnung weniger tauglich. — Zu den in grosser Anhäufung vorkommenden Eisenerzen gehört der Eisenkies oder Schwefelkies (Zweifach-Schwefeleisen), durch seine gelbe Farbe und KrySTALLISATION ausgezeichnet, welchem sich der an Eisen reichere Magnetkies anreicht. — Andere Eisenerze sind der Kupferkies, Doppelverbindung von Schwefeleisen und Schwefelkupfer, ferner das Arseneisen und der Arsenkies (s. S. 269).

Fig. 47.



Die Gewinnung des Eisens aus den erstgenannten Erzen geschieht durch Sauerstoffentziehung mittelst Kohle in hoher Temperatur. In die Eisenhöfen, welche aus feuerfestem Stein zu einer Höhe von 14 Metern und darüber, in der durch Fig. 47 veranschaulichten Gestalt aufgemauert sind, und welche von oben

nach unten zuerst sich erweitern, ausbauchen, ganz unten aber sich beträchtlich verengen, werden von oben abwechselnd Lagen von Eisenerz und von Kohle eingefüllt, und dem Erze, wenn es nicht schon die zur Schlackenbildung erforderlichen Beimischungen enthält, noch Kalkstein und Quarz oder kieselsäurehaltige Mineralien beigemischt. Die Kohle wird im unteren Theile des Ofens durch ein Gebläse zum starken Glühen gebracht. In der Höhe von *E*, oberhalb der Stelle, wo die Gebläseluft eingepresst wird, geschieht die Reduction des Eisenerzes zu Eisen, und zugleich die Vereinigung der Kieselsäure mit Kalk resp. Thonerde zu Schlacke, welche beide geschmolzen herabfliessen, und sich auf dem Boden des Ofens, dem Herde, bei *G* ansammeln, dergestalt, dass die leichtere Schlacke (s. S. 477), das geschmolzene Eisen bedeckt und vor der Oxydation durch die dicht darüber einströmende Gebläseluft schützt. In dem Maasse, als das Eisen heruntererschmilzt, und die unteren Lagen von Kohle verbrennen, und als in Folge dessen die Füllung des Ofens sich niedersenkt, wird von oben die Beschickung ergänzt. Das oben ausströmende heisse und sich entflammende Gasgemisch besteht grösstentheils aus Stickstoff und Kohlenoxyd, durch Reduction der unten gebildeten Kohlensäure beim Hindurchgehen durch die darüber liegenden glühenden Kohlschichten erzeugt. — Wenn sich unten auf dem Herde *G* unter der Schlacke eine grössere Menge geschmolzenes Eisen angesammelt hat, wird durch eine in passender Höhe des Ofens angebrachte seitliche Oeffnung die flüssige Schlacke mittelst eiserner Kellen zum grossen Theile abgeschöpft, und dann das darunter befindliche Eisen auf gleiche Weise herausgehoben und in Formen gegossen. Oder auch man lässt das schmelzende Eisen durch Aufstossen eines nach aussen führenden kleinen Canals in davor gelegte Formen fliessen und in diesen erkalten. — Ein solcher Hochofen wird meist mehrere Jahre hindurch in continuirlichem Betriebe erhalten.

Das auf diese Weise gewonnene Eisen, das Roheisen oder Gusseisen, ist noch sehr unrein. Es enthält ausser kleinen Mengen von Schwefel und Phosphor, auch aus der Schlacke reducirtes Silicium, und bis zu 6 Proc. Kohle, welche beim Erstarren, besonders beim langsamen Erkalten, zum Theil als Graphit auskrystallisirt, zum Theil mit dem Eisen in chemischer Verbindung bleibt. Man unterscheidet weisses und graues Gusseisen;

ersteres entsteht durch rasches Erkalten de aus dem Ofen genommenen geschmolzenen Eisens. Es enthält fast den ganzen Kohlenstoff in chemischer Verbindung, ist silberweiss, weisser als das reine Eisen, hart und spröde, und hat blättrig krystallinischen Bruch. Das durch langsames Erkalten gewonnene graue Gusseisen enthält umgekehrt die meiste Kohle als Graphit ausgeschieden, erscheint davon auf dem Bruche grau und ist körnig krystallinisch. Beim Auflösen solchen Eisens in Salzsäure bleibt der Graphit zurück, die chemisch gebundene Kohle dagegen verbindet sich mit dem nascirenden Wasserstoff zu flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen. — Spiegeleisen wird ein blättrig krystallinisches, weisses Gusseisen genannt, welches Mangan enthält. — Von dem reineren, kohleärmeren Eisen unterscheidet sich das Gusseisen noch durch leichtere Schmelzbarkeit.

Das Roheisen ist nur zur Bereitung von Eisengusswaaren, nicht aber von solchen Geräthschaften geeignet, deren Herstellung eine Bearbeitung des Eisens erfordert. Um es zu schmieden und zusammenzuschweissen, muss ihm zuvor der Kohlenstoff entzogen werden, durch welche Entkohlung das sogenannte Stab- oder Schmiedeeisen entsteht. Das geschieht im Grossen durch zwei im Princip nahe übereinstimmende, in der Ausführung verschiedene Operationen, das Puddeln und das Frischen. — Der Puddlingsprocess besteht darin, dass man in einen zur Weissgluth erhitzten Flammofen Stücke Roheisen (mehrere Centner auf einmal) mit Eisenhammerschlag und eisenreichen Schlacken, also Sauerstoffverbindungen des Eisens, einträgt, und dasselbe, sobald es erweicht ist, durch Umrühren (Puddeln) mittelst eiserner Krücken mit dem Hammerschlag in innige Berührung bringt. Der Sauerstoff des letzteren verbrennt hierbei den Kohlenstoff des Roheisens zu Kohlenoxyd, und das Eisen wird in dem Maasse, als es Kohlenstoff verliert, schwerer schmelzbar und zäher. Man formt daraus durch Rollen der Masse auf dem Herde mehrere Ballen, welche glühend herausgenommen und durch Hämmern oder in Walzwerken zu Stücken geformt werden.

Der Frischprocess wird auf einem offenen Herde dadurch vollzogen, dass man in das geschmolzene Roheisen mittelst eines Gebläses Luft einbringt. Hierdurch wird zunächst das Eisen oxydirt zu Oxyd-Oxydul, welches dann den Sauerstoff auf den glühenden Kohlenstoff weiter überträgt. Die zuletzt zäh werdende, entkohlte

Eisenmasse wird sodann, wie nach dem Puddlingsprocess, durch Hämmern und Walzen zu Stabeisen geformt. — Durch jene Prozesse wird ausser der Kohle des Roheisens zugleich auch das darin vorhandene Silicium, zu Kieselsäure, oxydirt, welche mit dem Eisenoxydul sich zu einer eisenreichen Schlacke vereinigt.

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Stabeisen ist nicht ganz frei von Kohle, aber enthält davon selten mehr als ein halbes Procent. Es ist hellgrau, sehr zähe und zu feinem Draht (Claviersaitendraht) ausziehbar, hat gegen 7·8 specif. Gewicht, schmilzt in heller Weissgluth, und besitzt in hohem Maasse die Eigenschaft der Schweissbarkeit. Hiervon sehen wir den Schmied Gebrauch machen, wenn er zwei Stücke Eisen zu einem vereinigt. Er macht dieselben an den Stellen, wo sie vereinigt werden sollen, in seinem Gebläsefeuer hell rothglühend, streut etwas Sand auf die glühende Fläche des unteren Stückes, presst das andere Stück darauf und schweisst beide durch kräftige Hammerschläge so fest zusammen, als wären sie durch Guss vereinigt. Ohne Zuhülfenahme des Sandes oder eines ähnlichen Materials (Borax) würden die glühenden Eisenstücke sich nicht verbinden, weil dieselben oberflächlich mit einer Oxydschicht bedeckt sind, und weil nur oxydfreies blankes Eisen sich schweissen lässt. Die Oxydschicht aufzulösen und wegzunehmen, ist die Kieselsäure, der Sand, bestimmt. Sie verbindet sich in der hohen Temperatur mit dem Eisenoxydul zu einer leicht schmelzbaren Schlacke, welche beim Hämmern aus den zusammenschweisenden Theilen seitlich hervorquillt.

Zu den wichtigsten Eigenschaften des Stabeisens gehört sein faseriges Gefüge, welches es bei seiner Darstellung durch das Strecken und Walzen erhält. Diese Eigenschaft ermöglicht seine Verwendung zur Herstellung einer Menge von Gegenständen, wozu Gusseisen wegen seines körnigen oder blättrigen Gefüges durchaus ungeeignet ist. Ein dünnes Stäbchen, aus Stabeisen geschmiedet, wird durch Herabfallen auf einen harten Gegenstand in Folge der faserigen Textur allenfalls sich verbiegen, aber nicht zerbrechen; ein gleiches Stäbchen Roheisen wird bei dem nämlichen Versuche unfehlbar in Stücke springen. Eine aus Gusseisen gefertigte Wagenaxe mit körnigem Gefüge würde nach wenigen Umdrehungen der Räder durch die Erschütterung auf unebenem Grunde brechen, während eine aus Stabeisen geschmiedete Axe jahrelang starken Erschütterungen widersteht. Wenn dennoch die ge-

schmiedeten Axen, namentlich der Eisenbahnwagen, zuweilen brechen, so rührt dies daher, dass, wie die Erfahrung lehrt, das Schmiedeeisen durch häufig sich wiederholende und lange anhaltende Erschütterungen, welchen beim Fahren die Axen der Wagen ausgesetzt sind, sein faseriges Gefüge einbüsst, und nach und nach wieder körnig krystallinische Textur annimmt.

Manches Stabeisen hat die Eigenschaft, zu zerbröckeln, wenn es rothglühend gehämmert wird. Man nennt dasselbe rothbrüchig. Dies wird durch den Gehalt an sehr kleinen Mengen Schwefel veranlasst; wie ein Gehalt von etwa  $\frac{1}{2}$  Proc. Phosphor das Eisen kaltbrüchig macht, d. h. bewirkt, dass es beim Biegen in der Kälte bricht.

Man nennt das Stabeisen weiches Eisen, im Gegensatz zu dem Stahl, einem durch seine Härte und andere Eigenschaften ausgezeichneten Eisen, welches sich chemisch von jenem nur durch seinen grösseren Kohlenstoffgehalt unterscheidet. Hinsichtlich dieses Kohlenstoffgehaltes steht der Stahl in der Mitte zwischen dem Stab- und Gusseisen. Er enthält davon gegen 1 Proc. in chemischer Verbindung und kann durch Zusammenschmelzen beider in geeigneten Verhältnissen bereitet werden. — Aus dem Stabeisen gewinnt man den Stahl dadurch, dass man in Kohlenpulver eingehüllte Eisenstangen mehrere Tage lang zum Rothglühen erhitzt, wobei die Kohle bis ins Innere, wenn auch nicht durchaus gleichmässig, eindringt. So bereitet heisst das Product „Cämentstahl“. Um die Kohle durch die ganze Masse möglichst gleichförmig zu vertheilen, werden mehrere solcher cämentirten Stahlstäbe weissglühend zusammengeschweisst, und das einige Male wiederholt. Man nennt diesen Process das Raffiniren des Stahls. — Durch Schmelzen des Cämentstahls in Tiegeln gewinnt man den

Gussstahl. Letzterer wird gegenwärtig nach dem Bessemer'schen Verfahren, vor 20 Jahren von Bessemer eingeführt, in grossen Massen und in kurzer Zeit dadurch bereitet, dass man in geschmolzenes Gusseisen, welches sich in grossen birnförmigen Gefässen aus feuerfestem Material befindet, comprimirt Luft einbläst, wodurch der Kohlenstoff und das Silicium desselben verbrennen, und dass man in das so erzeugte Stabeisen sofort weisses manganhaltiges Roheisen (Spiegeleisen) in der Menge einfliessen lässt, als nöthig ist, um den Kohlenstoffgehalt der Mischung auf den des Stahls zu bringen. Das Product, der Bessemer Stahl,

wird in Formen gegossen, und so unmittelbar zur Herstellung von Geschützrohren, Eisenbahnschienen, Locomotivaxen u. dergl. verwendet. — Auch phosphorhaltiges Roheisen lässt sich in der Bessemerbirne zu gutem phosphorfreiem Gussstahl verarbeiten, wenn man ersterem gebranntem Kalk zusetzt; die durch Verbrennung des Phosphors gebildete Phosphorsäure verbindet sich mit dem Kalk und wird als Schlacke entfernt (basischer Process).

Der Stahl ist grauweiss, und in hohem Grade politurfähig; er ist leichter schmelzbar, als das Stabeisen, besitzt auch nicht das faserige Gefüge des letzteren, sondern erscheint auf dem Bruche homogen feinkörnig, ist in Folge dessen spröde, und zeichnet sich vor jenem noch durch grosse Härte aus, die er besonders dann gewinnt, wenn er, zum Glühen erhitzt, durch kaltes Wasser rasch abgekühlt wird. Der so gehärtete, spröde Stahl büsst seine Sprödigkeit ein, wenn man ihn erhitzt, und dann langsam sich abkühlen lässt. Je stärker er erhitzt war, desto grössere Elasticität gewinnt er. War er polirt, so überzieht sich dabei die blanke Oberfläche mit einer dünnen Oxydschicht, welche, je nach der Dauer und der Stärke des Erhitzens, in verschiedenen Farben glänzt, die einen Maassstab abgeben zur Beurtheilung des Elasticitätsgrades, welchen der Stahl durch jene Manipulation — das Anlassen des Stahls — gewonnen hat. — Der gehärtete Stahl besitzt ein geringeres specif. Gewicht (7·6), als vor dem Härten (7·8).

Chemisch reines Eisen in compactem Zustande durch Schmelzung zu erhalten, ist eine schwierige Aufgabe, und bis jetzt kaum gelungen, weil wir keine Gefässe besitzen, in denen es geschmolzen werden kann, ohne aus der Substanz derselben Stoffe aufzunehmen und damit sich chemisch zu vereinigen. Aus dem Kohlentiegel löst es Kohlenstoff auf, aus dem Porcellantiegel reducirt es kleine Mengen von Aluminium und Silicium, um sich damit zu vereinigen. — Als Pulver lässt sich metallisches Eisen rein, und ganz frei von anderen Beimengungen durch Erhitzen und Reduction von Eisenoxyd oder Eisenchlorür im Wasserstoffstrome darstellen. Es hinterbleibt als schwarzgraues Pulver von so feiner Zertheilung, dass dasselbe, wenn es im Wasserstoffstrome nicht sehr stark geglüht war, nach dem Erkalten an der Luft unter Erglühen sich oxydirt.

Das Eisen, sowohl das chemisch reine, pulverige, wie das geschmolzen gewesene, kohlenstoffhaltige, besitzt eine bemerkenswerthe physikalische Eigenschaft, welche es nur mit wenigen

*Phosphorsäure, Kalk  
Thomasstahl*

Elementen (Kobalt und Nickel) theilt, nämlich die, von dem Magneten angezogen zu werden, und, mit diesem in Berührung, selbst magnetische Kraft zu üben. Gusseisen und Stabeisen haben magnetische Kraft nur so lange, als sie selbst einen Magneten berühren, Stahl dagegen besitzt Coercitivkraft für den Magnetismus, und behält die magnetische Kraft auch nach Entfernung des Magneten. Wir erzeugen aus einem Stab von Stahl einen Magneten dadurch, dass wir den Stab wiederholt an einem Magneten streichen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass mit Zunahme der Temperatur die magnetischen Eigenschaften des Eisens abnehmen, und durch Glühhitze ganz vernichtet werden.

Ungeachtet der beträchtlichen Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff hält sich dasselbe an trockner Luft und auch im trocknen Sauerstoff unverändert, aber an feuchter Luft und besonders in Berührung mit lufthaltigem Wasser wird es oxydirt — wir sagen: es rostet. Bringt man auf eine gut polirte, glänzende Messerklinge einen Tropfen Wasser, und lässt diesen an der Luft darauf verdunsten, so sieht man hernach die Stelle, wo sich der Tropfen befand, mit einer matten, röthlichen Oxydschicht bedeckt, dem Eisenrost. Derselbe ist nicht Eisenoxyd, sondern Eisenoxydhydrat. Der im Wasser gelöste Sauerstoff und das Wasser wirken zusammen, um das Eisen rosten zu machen.

Dieses Eisenoxydhydrat hat die Eigenschaft, Ammoniak chemisch zu binden. Daher kommt es, dass Eisenrost, welcher längere Zeit der, stets kleine Mengen Ammoniak enthaltenden Luft ausgesetzt war, beim Erhitzen Ammoniak ausgiebt. Manche andere Metalle, welche gleichfalls rosten, wie Zink, werden, nachdem sie sich mit einer dünnen Oxydschicht bekleidet haben, durch diese vor dem weiteren Angriff der feuchten Luft geschützt, das Rosten schreitet nicht fort. Beim Eisen dagegen setzt sich der Process auch unter dem Rost weiter fort, so dass Eisenbleche nach verhältnissmässig kurzer Zeit gänzlich corrodirt, durchlöchert werden, und schliesslich ganz in Eisenoxydhydrat verwandelt sind. Man sagt: der Rost zerfrisst das Eisen. Aus diesem Grunde sind Eisenbleche zum Bedecken der Dächer unbrauchbar, und werden Zinkbleche vorgezogen. — Man hat gefunden, dass ein dünner Ueberzug von Zink, galvanisch erzeugt, das Eisen vor dem Rosten schützt; man nennt solches Eisen galvanisirtes Eisen. Auch rostet das Eisen

nicht in einem Wasser, welches durch sehr kleine Mengen kohlen-saures Natron schwach alkalisch gemacht ist. Neuerdings ist empfohlen worden, Geräthschaften von Eisen dadurch vor dem Rosten zu bewahren, dass man dieselben zum Glühen erhitzt und dann Wasserdampf darüber leitet. Die Oberfläche des Eisens bekleidet sich in Folge von Wasserzersetzung mit einer krystallinischen Schicht von Eisenoxydul-Oxyd, welche, selbst dem Einflusse der feuchten Luft widerstehend, dieser den Zutritt zu dem darunter liegenden Eisen wehrt.

Das Eisen ist das werthvollste Metall, werthvoller als Gold, weil die Eigenschaften, welche es als Guss- und Stabeisen und als Stahl besitzt, es zu mannigfachen Zwecken verwendbar machen, wozu kein anderes Metall zu gebrauchen ist. Man darf sagen: „Ohne Eisen keine Civilisation“. Ganz beträchtlich würde das Metall noch an Werth gewinnen, wenn man ein einfaches Mittel auffände, dasselbe in einen passiven Zustand zu versetzen, und ihm denselben dauernd zu erhalten, so dass es gleich dem Platin vor jeglicher Oxydirung an der Luft und in lufthaltigem Wasser geschützt bliebe. Eine solche Entdeckung würde epochemachend sein, und unsere Industrie in neue Bahnen bringen.

Man sage nicht, eine solche Veränderung der Eigenschaften des Eisens sei unmöglich; wissen wir doch, dass ein Eisenstab, welcher von gewöhnlicher Salpetersäure stark angegriffen und unter lebhafter Gasentwicklung aufgelöst wird, in eben dieser Salpetersäure seine blanke Oberfläche bewahrt, und sich gegen dieselbe ganz indifferent verhält, wenn er zuvor in rothe rauchende Salpetersäure getaucht war, welche ihm den sogenannten passiven Zustand ertheilt. Es ist unsere Aufgabe, Mittel zu finden, den passiven Zustand dauernd zu erhalten. Das durch rothe rauchende Salpetersäure gegen gewöhnliche Salpetersäure indifferent gemachte Eisen verliert seine Passivität in dem Moment, wo es mit einem anderen Eisenstabe berührt wird.

Rascher, als durch feuchte Luft bei gewöhnlicher Temperatur, wird das Eisen in Glühhitze oxydirt. Ein glühender Eisenstab bedeckt sich mit einer Oxydschicht, welche durch darauf geführte kräftige Hammerschläge sich ablöst. Die Funken, welche von einer glühenden Eisenstange abspringen, wenn dieselbe, auf dem Ambos liegend, von dem Schmied mit dem Hammer bearbeitet

wird, sind oxydirtes Eisen. — Dasselbe führt den Namen: Eisenhammerschlag, und besteht hauptsächlich aus Eisenoxydul-Oxyd; es bildet nach dem Erkalten schwarze, wenig glänzende Blättchen. — Aus der nämlichen Verbindung bestehen die Funken, welche vom Stahl abspringen, den wir gegen Feuerstein schlagen, und welche, auf Schwamm fallend, denselben entzünden.

Glühendes Eisen hat die Eigenschaft, Kohlenoxydgas in nicht unbedeutlicher Menge zu absorbiren, und dasselbe, in Berührung mit der Luft, an diese abzugeben. Dies geschieht von den eisernen Stubenöfen, wenn sie durch starke Kohlenfeuerung so heiss gemacht werden, dass sie glühen. Die für die Gesundheit nachtheilige Wirkung, welche eiserne Oefen bei starkem Heizen ausüben, beruht hauptsächlich darauf, dass Kohlenoxyd, durch sie hindurch in die Zimmerluft diffundirend, diese vergiftet.

Durch Bearbeiten des weichen Eisens mit Feilen von Stahl, wie in den Schlosserwerkstätten geschieht, wird Eisenfeile als Nebenproduct gewonnen, welche, weil sie grosse Oberfläche besitzt, und deshalb chemischen Actionen weit zugänglicher ist, als Eisenstücke, mancherlei Verwendung findet, z. B. zum Mischen mit erhärtendem Gyps, welcher dadurch grössere Härte und Festigkeit bekommt, ferner, und zwar in grosser Menge zur fabrikmässigen Bereitung des Anilins aus Nitrobenzol mit Essigsäure. — Noch feiner vertheilt, ein staubiges Pulver, ist die *Limatura ferri*, welche theils auf mechanischem Wege durch weiteres Zerkleinern der Eisenfeile, theils durch Reduction von Eisenoxyd mit Wasserstoff in der Hitze dargestellt wird.

Das Eisen wird von den meisten Säuren gelöst, von verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure, Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu schwefelsaurem und essigsaurem Eisenoxydul resp. Eisenchlorür; in gleicher Weise auch von den anderen Wasserstoffsäuren. Gewöhnliche Salpetersäure oxydirt das Eisen unter Bildung sauerstoffärmerer Oxyde des Stickstoffs, und erzeugt damit salpetersaures Eisenoxyd. Stark verdünnte Salpetersäure löst es, wie Schwefelsäure, unter Wasserzersetzung. Der Wasserstoff wird jedoch nicht frei, sondern wirkt im nascirenden Zustande reducirend auf die Salpetersäure, und erzeugt mit dem Stickstoff desselben Ammoniak. Die Lösung enthält hernach, neben salpetersaurem Eisenoxydul, salpetersaures Ammon, leicht erkenn-

bar an der Ausgabe von Ammoniak nach Uebergiessen mit Natronlauge.

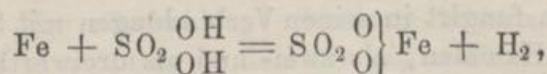
Das Eisen fungirt in seinen Verbindungen mit Sauerstoff, wie auch mit den Haloiden, als zwei- und als dreiwertiges Element. Es ist zweiwerthig im Eisenoxydul:  $\text{FeO}$ , Eisenchlorür:  $\text{FeCl}_2$  etc., dreiwertig im Eisenoxyd:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Eisenchlorid:  $\text{FeCl}_3$  etc. Das Eisenoxydul und Eisenoxyd besitzen basische Eigenschaften, letzteres, wie alle Sesquioxyde, ist eine schwache Basis, schwächer als das Eisenoxydul, aber beständiger als letzteres, insofern es vom Sauerstoff an der Luft nicht weiter verändert wird. — Ausserdem existirt noch eine sauerstoffreichere Verbindung des Eisens, welche den Charakter einer Säure hat, die Eisensäure; sie ist bis jetzt nur in Verbindung mit starken Basen bekannt.

**Eisenoxydul:**  $\text{FeO}$ . — Dieses Oxyd ist wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff schwer darzustellen, und in reinem Zustande noch nicht gewonnen. Es entsteht neben etwas metallischem Eisen durch Erhitzen von oxalsaurem Eisenoxydul unter Abschluss von Luft, und als schwarzes, glänzendes Pulver durch Ueberleiten des Gemisches von Kohlenoxyd und Kohlensäure, welches durch Zersetzung der Oxalsäure mit Schwefelsäure bereitet wird (s. S. 349), über rothglühendes Eisenoxyd. — Das Product wird von Salzsäure ohne Wasserstoffentwicklung, ebenfalls von Salpetersäure, leicht gelöst. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich erst zu Oxydul-Oxyd und zuletzt zu Eisenoxyd.

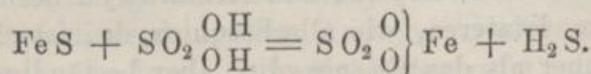
**Eisenoxydulhydrat:**  $\text{FeO}_2\text{H}_2$ , wird durch Vermischen der luftfreien Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und Natron als weisser Niederschlag gefällt, ist aber, in Folge seiner Neigung, sich höher zu oxydiren, so unbeständig, dass die weisse Farbe schnell einer grünen (Eisenoxyd-oxydulhydrat) Platz macht, welche hernach in Rothbraun übergeht von gebildetem Eisenoxydhydrat. — Das Eisenoxydulhydrat ist in Ammoniaksalze haltendem Wasser löslich, und wird daher aus einer Lösung, welche Salmiak enthält, durch Ammoniak nicht gefällt.

Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol):  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \text{Fe}$   
 +  $7\text{H}_2\text{O}$ . — Man erhält dieses Salz, unter den Eisensalzen das

bekannteste und dasjenige, woraus die meisten anderen dargestellt werden, durch Auflösen von metallischem Eisen in verdünnter Schwefelsäure, wobei Wasserstoff frei wird:



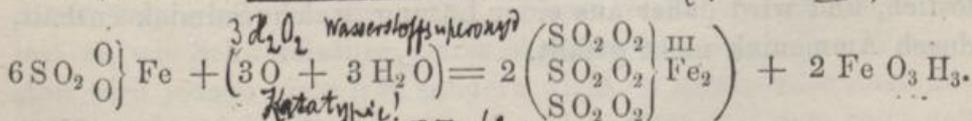
auch durch gleiche Behandlung von Schwefeleisen, als Nebenproduct der Schwefelwasserstoffbereitung:



Es entsteht gleichfalls durch gelindes Rösten von Schwefelkies, wodurch ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrennt, ein anderer Theil, zu Schwefelsäure oxydirt, mit dem Eisen des Schwefelkieses Eisenvitriol bildet. Manche Kiese, insbesondere der Wasserkies, erfahren, angefeuchtet, schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft Oxydation zu schwefelsaurem Eisenoxydul, welches mit Wasser ausgelaugt und durch Eindampfen der grünen Lösung zur Krystallisation gebracht wird.

Das Salz scheidet sich mit 7 Mol. Krystallwasser in bläulich grünen Krystallen aus, ist leicht löslich in Wasser, besonders in heissem. Es verliert durch Erhitzen 6 Mol. Wasser, das siebente, viel fester gebundene, welches durch andere Salze vertreten werden kann, sogenanntes Constitutionswasser (s. S. 98), erst bei 300°, bei welcher Temperatur es anfängt, partiell weiter zersetzt zu werden. Das entwässerte Salz ist weiss, nimmt aber in Berührung mit Wasser die grüne Farbe wieder an. Zum Glühen erhitzt, zerlegt sich der entwässerte Eisenvitriol in Eisenoxyd, schweflige Säure und Schwefelsäure (s. S. 189).

Sowohl die Lösung des Eisenvitriols, wie die krystallisirte Verbindung, werden beim Stehen an der Luft oberflächlich oxydirt, die Krystalle unter gleichzeitigem Verwittern, zu basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, welches dieselben gelb färbt, und nach Auflösen der Krystalle als gelbe Substanz zurückbleibt: (A. D. 541)



Das schwefelsaure Eisenoxydul vereinigt sich mit den schwefelsauren Verbindungen der Alkalien zu Doppelsalzen, welche mit

nur 6 Molecülen Wasser krystallisiren, und welche an der Luft sich viel weniger leicht oxydiren, als der Eisenvitriol für sich.

Der Eisenvitriol ist ein Handelsartikel, er findet vielfache technische Verwendung: in der Färberei zur Herstellung von essigsaurem Eisenoxyd, zum Schwarzfärben mit Gerbstoff, zum Blaufärben mit Blutlaugensalz, zur Bereitung der Indigoküpe, sodann als Desinfectionsmittel, zur Conservirung des Holzes etc.

Kohlensaures Eisenoxydul:  $\text{CO}_2\text{Fe}$ , findet sich im Mineralreich in, dem Kalkspath ähnlichen, farblosen oder gelblichen Rhomboëdern krystallisirt, als Spatheisenstein, ein werthvolles Mineral für die Eisengewinnung. Auch der Sphärosiderit besteht im Wesentlichen aus kohlensaurem Eisenoxydul. Durch Versetzen einer Lösung von Eisenvitriol mit kohlensaurem Natron gewinnt man das Salz als weissen, voluminösen Niederschlag. Derselbe erleidet jedoch in Berührung mit Luft schnell eine Oxydation, an der Farbenveränderung erkenntlich. Der weisse Niederschlag wird bald schmutzig-grün, zuletzt rothbraun durch gebildetes Eisenoxydhydrat. — Wird beim Fällen, Filtriren und Auswaschen des weissen Niederschlags die Luft möglichst abgehalten, so kann man ein grünliches bis dunkelgrün gefärbtes Product gewinnen, das *Ferrum carbonicum oxydulatum* der Pharmacie.

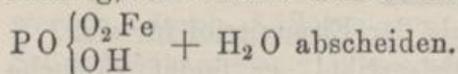
Gleich dem kohlensauren Kalk und anderen kohlensauren Verbindungen wird das in reinem Wasser unlösliche kohlensaure Eisenoxydul leicht von kohlensäurehaltigem Wasser gelöst. Die in der Natur vorkommenden Mineralwasser, welche doppelt-kohlensaures Eisenoxydul enthalten, heissen Stahlquellen, Eisensäuerlinge. Sie besitzen einen herben, dinteartigen Geschmack, und werden beim Stehen an der Luft trübe durch Ausscheidung von Eisenoxydhydrat. Das gelöste kohlensaure Eisenoxydul zerlegt sich mit dem Sauerstoff der Luft in Eisenoxydhydrat und Kohlensäure:  $2\text{CO}_2\text{Fe} + \text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeO}_3\text{H}_3 + 2\text{CO}_2$ .

Phosphorsaures Eisenoxydul:  $(\text{PO})_2\text{O}_6\text{Fe}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , kommt im Mineralreich in blauen Blättchen krystallisirt vor als Vivianit; es wird aus einer Eisenürsalzlösung durch phosphorsaures Natron als weisser, amorpher Niederschlag gefällt. Durch Erhitzen von Eisen mit Phosphorsäure erhält man eine

/4,7.542

vorse

Lösung, aus welcher sich farblose Nadeln von der Zusammensetzung



**Eisenoxyd:**  $Fe_2O_3$ . — Es kommt in der Natur vor in metallglänzenden schönen Krystallen des hexagonalen Systems als Eisenglanz, sodann traubig krystallinisch in mächtigen Lagern von rother Farbe als Rotheisenstein (Glaskopf). Es wird künstlich dargestellt, krystallinisch, ähnlich wie Chromoxyd, durch Glühen eines Gemisches von entwässertem Eisenvitriol und Kochsalz, amorph durch starkes Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol für sich (Colcothar) oder von Eisenoxydhydrat. Colcothar oder *caput mortuum* ist ein rothes, zum Poliren, auch als Malerfarbe benutztes Pulver, in Wasser ganz unlöslich. Das geglähte Eisenoxyd wird auch von Säuren nur schwer gelöst.

**Eisenoxydhydrat:**  $FeO_3H_3$ , fällt durch Vermischen der Lösung eines Eisenidsalzes <sup>1)</sup> mit Ammoniak als rothbraune Substanz unlöslich nieder, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen eine amorphe braune Masse darstellt, die sich leicht in Säuren löst. Im Mineralreich findet sich Eisenoxydhydrat als Braun- und Gelbeisenstein. — Aus Eisenoxydhydrat besteht hauptsächlich auch der Eisenrost.

Wie in Säuren löst sich das frisch gefällte Eisenoxydhydrat auch in wässrigem Eisenchlorid zu einer rothen Flüssigkeit. Wird diese in ein unten mit Pergamentpapier verschlossenes Gefäß gebracht, welches mit dem durch das Papier überbundenen Ende in ein anderes Gefäß mit reinem Wasser taucht, und so der Dialyse unterworfen, so diffundirt Chlorwasserstoffsäure aus der Salzlösung in das Wasser, und ein lösliches (colloidales) Eisenoxydhydrat bleibt als blutrothe Flüssigkeit zurück. Durch Zusatz sehr kleiner Mengen von Schwefelsäure, wie von Alkalien oder Salzen, wird aus dieser Lösung das Eisenoxydhydrat gallertartig gefällt.

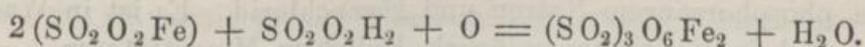
Die Verwendung des Eisenoxydhydrats als Gegengift gegen arsenige Säure ist schon S. 277 und 278 besprochen.

Das Eisenoxyd ist gleich der Thonerde eine schwache Basis, seine löslichen Salze sind schwer zu krystallisiren. Die neutralen Salze sind meist weiss oder gelblich, die basischen gelb oder roth.

<sup>1)</sup> Bezüglich dieser Bezeichnung siehe S. 68.

Schwefelsaures Eisenoxyd:  $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_2 \text{O}_2 \\ \text{SO}_2 \text{O}_2 \\ \text{SO}_2 \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{Fe}_2$ , wird durch

Oxydirung von Eisenvitriol mittelst Salpetersäure nach Zusatz der Menge Schwefelsäure erhalten, welche ein Molecül schwefelsaures Eisenoxyd mehr besitzt, als 2 Mol. des Oxydulsalzes:



Durch Eintröpfeln der Salpetersäure in die erhitzte Lösung von Eisenvitriol und Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit braun, fast schwarz von der S. 225 erwähnten Verbindung des Eisenoxydulsalzes mit dem durch Reduction aus der Salpetersäure hervorgegangenen Stickoxyd, bis plötzlich nach genügendem Zusatz von Salpetersäure die ganze Menge des gelösten Stickoxyds unter Aufschäumen als Gas frei wird. Die hinterbleibende, tief rothgefärbte Lösung enthält dann schwefelsaures Eisenoxyd. — Wird der Lösung des Eisenvitriols vor dem Zusatz von Salpetersäure keine Schwefelsäure hinzugefügt, so bedarf man mehr Salpetersäure, als im anderen Falle, und die rothe Lösung enthält dann neben schwefelsaurem noch salpetersaures Eisenoxyd.

Nach Eindampfen seiner wässrigen Lösung hinterbleibt das schwefelsaure Eisenoxyd als weisses, amorphes Pulver. Dasselbe zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und zerfließt zu einer rothen Lösung von herbem, adstringirendem Geschmack. Ammoniak schlägt daraus Eisenoxydhydrat nieder; auf Zusatz von weniger Ammoniak, als nöthig ist, um alle Schwefelsäure zu binden, erhält man einen gleichfalls braunen Niederschlag von basischem Salz, bestehend aus schwefelsaurem Eisenoxyd plus Eisenoxydhydrat in wechselnden Verhältnissen. Ein solches basisches Salz ist die gelbe unlösliche Verbindung, welche sich aus schwefelsaurem Eisenoxydul durch Oxydation an der Luft abscheidet (s. S. 538).

Das schwefelsaure Eisenoxyd, in wässriger Lösung mit schwefelsaurem Kali gemischt, vereinigt sich damit, und bei langsamer Verdunstung krystallisirt der sogenannte Eisenalaun (s. S. 503) in gelblichen Octaëdern aus. Leichter als dieser ist

der Ammoniak-Eisenalaun:  $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_2 \text{O}_2 \\ \text{SO}_2 \text{O}_2 \end{array} \right\} \overset{\text{III}}{\text{Fe}} \text{H}_4 \text{N} + 12 \text{H}_2 \text{O}$ , zum Krystallisiren zu bringen.

*S. P. 538*

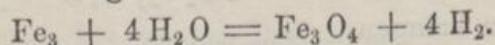
Salpetersaures Eisenoxyd:  $(\text{NO}_2)_3\text{O}_3\text{Fe}$ , wird durch Auflösen von Eisen in Salpetersäure als rothe Flüssigkeit erhalten, woraus das Salz schwer krystallisirt. Die feste Verbindung zerfliesst an der Luft.

Phosphorsaures Eisenoxyd:  $\text{POO}_3\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$ , entsteht als gelblich-weisser Niederschlag durch Vermischen der Lösungen von phosphorsaurem Natron und Eisenchlorid. Es ist in Wasser und auch in Essigsäure unlöslich, löslich in Mineralsäuren.

Diphosphorsaures (pyrophosphorsaures) Eisenoxyd gleicht im Ansehen dem vorigen Salze, ist in Wasser, auch in Essigsäure unlöslich, geht aber mit phosphorsaurem und diphosphorsaurem Natron eine lösliche Verbindung ein. Das Doppelsalz mit diphosphorsaurem Natron erhält man durch Erhitzen des diphosphorsauren Eisenoxyds mit so viel des Natronsalzes, als zur Auflösung gerade erforderlich ist. Es wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Seine wässrige Lösung ist farblos und besitzt nicht den stark adstringirenden Eisengeschmack der anderen löslichen Eisensalze. Sie wird als Arzneimittel gebraucht und führt, mit Kohlensäure imprägnirt, den Namen pyrophosphorsaures Eisenwasser.

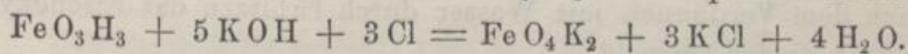
Kohlensaures Eisenoxyd scheint nicht zu existiren. Das Eisenoxyd ist eine zu schwache Base, um sich mit der Kohlensäure zu verbinden. Wird ein gelöstes Eisenidsalz mit kohlensaurem Natron vermischt, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat; die Kohlensäure entweicht und verbindet sich zum Theil mit dem überschüssigen kohlensauren Natron zu doppelt-kohlensaurem Salze. *Compagnon hat sich Kohlensaures Eisenoxydul f. d. 539.*

Eisenoxyd-Oxydul:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . — Kommt in schönen, regelmässig ausgebildeten Octaëdern von schwarzer Farbe in der Natur vor, besonders schön im Chloritschiefer eingelagert, dann als krystallinische Masse, auch derb, körnig, grosse Lager bildend. Dieses Erz führt den Namen Magneteisen, weil es magnetisch ist. Man kann die Verbindung, ebenfalls in kleinen metallglänzenden Octaëdern krystallisirt, dadurch herstellen, dass man blanken Eisendraht in einem Porcellanrohr zum Glühen erhitzt und dann Wasserdampf darüber leitet. Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:



Das Magneteisen ist in Salzsäure löslich; die Lösung enthält Eisenchlorid und Eisenchlorür gemengt, und nicht eine, dem Oxydul entsprechende chemische Verbindung beider Chloride. Auf allmählichem Zusatz von Ammoniak fällt zuerst Eisenoxydhydrat, später Eisenoxydulhydrat. Wird umgekehrt die salzsaure Lösung in überschüssiges Ammoniak unter Umrühren eingetragen, so entsteht ein schmutzig-grüner Niederschlag, welcher durch Kochen mit der Flüssigkeit schwarz und körnig wird, und nach dem Trocknen auch magnetisch ist. Er besteht aus Eisenoxyd-oxydulhydrat, hält sich an der Luft unverändert. Diese schwarze Verbindung lässt sich auch dadurch erhalten, dass man von einer wässrigen Lösung von Eisenchlorür zwei Drittheile durch Einleiten von Chlor in Eisenchlorid verwandelt, dieses nach Verjagen des überschüssigen Chlors mit dem anderen Drittheile Eisenchlorür mischt, die gemischte Lösung in überschüssiges Ammoniak einträgt, und dann das Ganze zum Sieden erhitzt.

Eisensäure. Diese sauerstoffreiche Verbindung des Eisens ist nicht als Hydrat dargestellt. Man gewinnt sie in Verbindung mit Kali, eisensaures Kali:  $\text{FeO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ , durch Erhitzen von *limatura ferri* mit dem doppelten Gewicht Salpeter, wobei das Gemisch erglüht. Durch Ausziehen der erkalteten Masse mit Wasser geht das gebildete eisensaure Kali mit rother Farbe in Lösung, und kann daraus durch Verdunsten im Vacuum in dunkelrothen Krystallen erhalten werden. Die Verbindung entsteht ebenfalls durch Einleiten von Chlor in concentrirte, abgekühlte Kalilauge, welche frisch gefälltes Eisenoxydhydrat suspendirt enthält:



Von den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Eisens kennen wir nur je zwei, dem Eisenoxydul und -Oxyd entsprechend.

Eisenchlorür:  $\text{FeCl}_2$ , entsteht durch Erhitzen von Eisen in trockenem Salzsäuregas; es sublimirt bei hoher Temperatur in weissen, mit Regenbogenfarben schillernden, talkartig sich anfühlenden Blättchen, die bei Rothglühhitze schmelzen, hernach wieder krystallinisch erstarren. Es ist leicht in Wasser löslich; nach dem Eindampfen unter Abschluss der Luft und nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung des Eisenchlorürs mit 4 Mol.

Wasser:  $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , in grünen Krystallen aus. Dieselbe Verbindung erhält man durch Auflösen von Eisen in wässriger Salzsäure und Verdunsten bei abgehaltener Luft. — An der Luft erleidet die Lösung des Eisenchlorürs Oxydation unter Bildung von basischem Eisenchlorid.

**Eisenchlorid:**  $\text{FeCl}_3$ . — Obgleich das Eisenchlorür grosse Neigung hat, mehr Chlor aufzunehmen, und damit Eisenchlorid zu erzeugen, so vermag das Eisen doch nur zwei, nicht drei Molecüle Salzsäure zu zersetzen. Immer entsteht durch diesen Process Eisenchlorür, niemals Eisenchlorid. Letzteres bildet sich aber durch Erhitzen von Eisen im trocknen Chlorstrome und sublimirt dabei in braunen, metallglänzenden, irisirenden Krystallblättchen. Es ist viel flüchtiger und leichter zu sublimiren, als das Eisenchlorür, färbt sich an der Luft gelb und zerfliesst, ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol und Aether löslich, und der wässrigen Lösung sogar durch Schütteln mit Aether zu entziehen. Die wässrige Lösung ist gelb. Man erhält solche durch Auflösen des Eisens in Königswasser oder durch Einleiten von Chlor in die Eisenchlorürlösung. Aus dieser Lösung setzt sich nach dem Eindampfen zur Syrupconsistenz ein wasserhaltiges Eisenchlorid:  $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , in gelben, unansehnlichen Krystallen ab. Diese Verbindung zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Wasser, Salzsäure, wasserfreies sublimirendes Eisenchlorid und Eisenoxyd, welches zurückbleibt. — Die wässrige Lösung des Eisenchlorids vermag frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in grosser Menge aufzulösen, und bildet damit eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erhitzen das Eisenoxydhydrat wieder ausgiebt.

Das Eisenchlorid verbindet sich mit Chlorkalium und Chlorammonium zu Doppelsalzen, welche nach Eindampfen der gemischten Lösungen in granatrothen Krystallen von der Zusammensetzung:  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_4\text{NCl} + \text{H}_2\text{O}$ , sich abscheiden.

Die Bromide des Eisens gleichen durchaus den Chloriden. Das

**Eisenjodür:**  $\text{FeJ}_2$ , wird durch Erhitzen von fein zertheiltem Eisen in einem Porcellantiegel nach Zusatz erst von wenig, her-

nach von überschüssigem Jod erhalten. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis kein Jod mehr entweicht. Das Salz hinterbleibt als grüne, blättrig-krystallinische Substanz, ist leicht löslich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung, welche man durch Digeriren von Eisenfeile, im Ueberschuss, mit Wasser und Jod erhält, krystallisirt beim Verdunsten die Verbindung:  $\text{FeJ}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . — Diese Lösung nimmt noch mehr Jod auf. Die entstehende rothe, nach Jod riechende Flüssigkeit enthält Eisenjodid:  $\text{FeJ}_3$ , welches bislang in fester Form noch nicht dargestellt werden können.

Die Verbindungen des Eisens mit Schwefel correspondiren nicht ganz den Sauerstoffverbindungen desselben. Das dem Eisenoxyd entsprechende Eisensesquisulfid:  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , ist noch nicht sicher bekannt. Dagegen existirt und kommt in der Natur in grosser Verbreitung vor ein Zweifach-Schwefeleisen:  $\text{FeS}_2$ , einem noch unbekanntem Eisenoxyd entsprechend von der Zusammensetzung  $\text{FeO}_2$ .

**Einfach-Schwefeleisen:**  $\text{FeS}$ . — Es wird als schwarzgraue, metallglänzende, krystallinische Masse durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Eisenfeilspänen mit nahezu 2 Thln. Schwefel erhalten. Ueberschüssig zugesetzter Schwefel verflüchtigt sich bei Glühhitze. — Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen sich Eisen und Schwefel, wenn das fein gepulverte Gemisch mit etwas Wasser befeuchtet wird. Bei Anwendung grösserer Mengen ist die Wärme, welche sich in jenem Gemisch erzeugt, oft so beträchtlich, dass dasselbe aus dem Gefäss herausgeschleudert wird (künstlicher Vulkan).

Das Einfach-Schwefeleisen ist in Wasser unlöslich, wird aber von Säuren zersetzt. Mit Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure liefert es reichliche Mengen Schwefelwasserstoff, und dient hauptsächlich zur Gewinnung dieses Gases.

**Zweifach-Schwefeleisen:**  $\text{FeS}_2$ . — Diese Verbindung, worin das Eisen als vierwerthiges Element fungirt, kommt in der Natur in grossen Mengen, gewöhnlich als krystallinische Masse, nicht selten auch in glänzenden, messinggelben Würfeln schön krystallisirt vor, und führt als Mineral die Namen Schwefelkies, Eisenkies, Pyrit. Sie lässt sich auch künstlich darstellen, und als

gelbes Pulver gewinnen durch Erhitzen von fein gepulvertem Einfach-Schwefeleisen mit etwa demselben Gewichte Schwefel, bis nicht ganz zur Glühhitze; oder in kleinen messinggelben Würfeln, wenn man ein Gemenge von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak vorsichtig bis zur Verflüchtigung des letzteren erhitzt. — Der Schwefelkies besitzt so grosse Härte, dass er dem Stahl Funken entlockt; er wird nicht wie das Einfach-Schwefeleisen von verdünnten Säuren angegriffen, und eignet sich deshalb nicht zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Durch starkes Erhitzen verliert er einen Theil seines Schwefels, und es hinterbleiben Verbindungen von Schwefel mit Einfach-Schwefeleisen in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Temperatur und der Dauer des Erhitzens. Durch Erhitzen an der Luft, durch Rösten, wird der grösste Theil des Schwefels zu schwefliger Säure oxydirt, er dient so als Material zur Bereitung der Schwefelsäure. — Manche Schwefelkiese enthalten Kupferkies beigemengt. Aus dem beim Rösten solcher Kiese bleibenden Rückstande wird dann noch Kupfer gewonnen.

Neben dem regulär krystallisirenden Schwefelkiese kommt ein Kies von gleicher Zusammensetzung vor, welcher rhombisch krystallisirt, und sich durch seine leichte Zersetzbarkeit, speciell durch seine Eigenschaft, an feuchter Luft unter Wärmeentwicklung rasch sich zu oxydiren, oder, wie man sagt, zu verwittern, vor jenem auszeichnet. Dieses Mineral führt die Namen: Strahlkies, Speerkies, Wasserkies: das auswitternde Oxydationsproduct ist Eisenvitriol, welcher auf diese Weise in grossen Mengen gewonnen wird.

Im Mineralreiche findet sich noch ein drittes Schwefeleisen mit geringerem Schwefelgehalt, als der Schwefelkies, dessen Zusammensetzung häufig der Formel:  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  entspricht, und welches man als Verbindung von Einfach-Schwefeleisen mit Zweifach-Schwefeleisen:  $6\text{FeS} \cdot \text{FeS}_2$ , ansehen kann. Dieses bronzefarbene, hexagonal krystallisirende Mineral ist Magnetkies genannt, weil es magnetische Eigenschaften hat.

## Verbindungen des Eisens mit Cyan.

Die dem Eisenchlorür und Eisenchlorid entsprechenden Cyanverbindungen des Eisens sind noch nicht rein dargestellt worden. Desto besser gekannt sind die Doppelsalze, welche Eisencyanür und Eisencyanid mit den Cyanüren anderer Metalle liefern, wenschon über ihre chemische Constitution noch manche Zweifel herrschen. Das wichtigste Doppelsalz dieser Art, aus welchem alle anderen Eisencyanverbindungen hergestellt werden, ist das

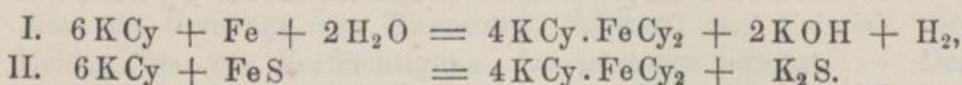
Kaliumeisencyanür (Ferrocyankalium), von der Zusammensetzung:  $4 \text{K Cy} \cdot \text{Fe Cy}_2 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ , welches im täglichen Leben den Namen „gelbes Blutlaugensalz“ führt. Dieser Name rührt daher, dass man zur Darstellung des Salzes ursprünglich Blut verwandte, dasselbe nach dem Eintrocknen mit Potasche glühte, und aus der geglühten Masse die Verbindung mit Wasser auslaugte.

Dieses Blutlaugensalz krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen, hellgelben, quadratischen Tafeln. Dieselben sind weich, und deshalb durch Reiben schwer zu zerkleinern. Wenn das Salz durch Erhitzen auf  $100^0$  und darüber vom Krystallwasser befreit ist, wodurch es die gelbe Farbe verliert und weiss wird, lässt es sich leicht pulvern. — Es ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 25 Thle. davon, bei Siedhitze 50 Thle.

Das Blutlaugensalz wird aus dem so überaus giftigen Cyankalium gewonnen und durch Säuren unter Bildung von Blausäure zersetzt. Man sollte hiernach erwarten, dass es giftige Eigenschaften habe; die Erfahrung hat indess gelehrt, dass man beträchtliche Mengen davon zu sich nehmen kann, ohne davon belästigt oder gar vergiftet zu werden. Es gelangt, innerlich genommen, sehr rasch in die Blutcirculation und ist schon kurze Zeit nachher im Harn nachzuweisen, mit welchem es unverändert wieder aus dem Körper austritt.

Man gewinnt das Blutlaugensalz leicht aus Cyankalium durch Digeriren seiner wässrigen Lösung mit Eisenfeile oder gepulver-

tem Schwefeleisen. Im ersteren Falle bildet sich neben Kaliumeisencyanür unter Wasserstoffentwicklung Kalilauge, im zweiten Falle Schwefelkalium:



Die nämlichen Processe vollziehen sich bei der Darstellung des Blutlaugensalzes im Grossen, wozu nicht fertig gebildetes Cyankalium dient, sondern direct die Rohmaterialien genommen werden, aus welchem durch Erhitzen mit kohlen-saurem Kali Cyankalium entsteht. Stickstoffreiche organische Materien, wie Blut, Horn, Fleisch, Leder u. a. werden, mit Potasche und Eisenfeile gemengt, verkohlt und geglüht. Dabei entsteht aus dem Kohlenstoff und Stickstoff der verwendeten organischen Substanzen und dem durch Glühen der Potasche mit Kohle resultirenden Kalium Cyankalium, welches, beim Auslaugen mit Wasser, auf das von vornherein beigemischte Eisen, durch den Schwefelgehalt der gebrauchten Rohmaterialien zum Theil in Schwefeleisen verwandelt, in der zuvor angegebenen Weise einwirkt. Das durch Eindampfen der Lösung sich abscheidende Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das käufliche Product enthält oft schwefelsaures Kali beigemengt.

Das Blutlaugensalz wird nicht von Kohlensäure, noch auch von verdünnten Säuren verändert, das Cyankalium hat also nach seiner Vereinigung mit Cyaneisen andere Eigenschaften und grössere Stabilität erlangt, als es für sich besitzt. Auf der anderen Seite hat auch das Eisen in jener Verbindung manche der Eigenschaften eingebüsst, welche die einfachen Eisenürsalze besitzen. Ammoniak scheidet aus der Lösung des Blutlaugensalzes kein Eisenoxydhydrat ab, und Schwefelammonium fällt daraus kein Schwefeleisen. Dass das Blutlaugensalz nicht ein gewöhnliches Doppelsalz von 4 Mol. Cyankalium und 1 Mol. Eisencyanür ist, geht daraus hervor, dass es von verdünnten Säuren nicht so, wie die anderen wirklichen Cyandoppelsalze, zerlegt wird. Kalium-Nickelcyanür:  $2\text{KCy} \cdot \text{NiCy}_2$ , ein in Wasser lösliches Salz, liefert mit verdünnter Salzsäure sofort einen Niederschlag von Nickelcyanür, während das Cyankalium in Chlorkalium und Blausäure zersetzt wird. Aus dem scheinbar analog zusammengesetzten Blutlaugensalze vermag Salzsäure kein Eisencyanür abzuscheiden.

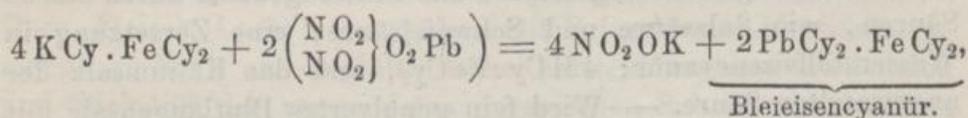
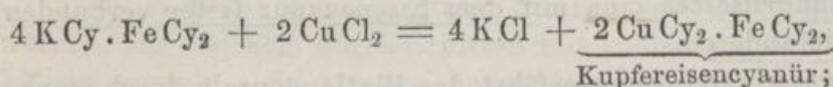
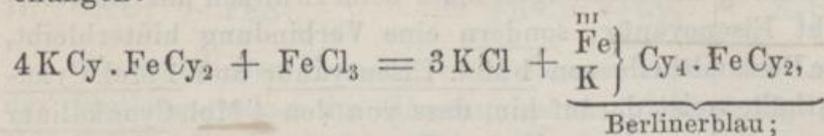
Man hat vielfach versucht, sich von diesem ungewöhnlichen Verhalten Rechenschaft zu geben, aber bis heute noch nicht den Schlüssel zur Lösung der Frage gefunden. Die Erfahrung, dass durch Zersetzung des Blutlaugensalzes beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht Eisencyanür, sondern eine Verbindung hinterbleibt, welche die Bestandtheile von 1 Mol. Eisencyanür und 1 Mol. Cyankalium enthält, weist darauf hin, dass von den 4 Mol. Cyankalium des Blutlaugensalzes eins mit dem Eisencyanür fester verbunden ist, als die anderen.

In wässriger Lösung erfährt das Blutlaugensalz durch starke Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, eine Zersetzung in Wasserstoffeisencyanür:  $4\text{HCy} \cdot \text{FeCy}_2$ , und das Kaliumsalz der angewandten Säure. — Wird fein gepulvertes Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Blausäure (siehe S. 372) und es hinterbleibt neben schwefelsaurem Kali die eben erwähnte weisse, an der Luft sich blau färbende Verbindung von Eisencyanür mit Cyankalium:  $\text{FeCy}_2 \cdot \text{KCy}$ . Nur ein Theil des Cyans vom Blutlaugensalz wird hierbei als Blausäure gewonnen. — Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, erleidet fein gepulvertes Blutlaugensalz eine weitergehende Zersetzung. Es entstehen schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammon unter reichlicher Entwicklung von Gas, welches grösstentheils aus Kohlenoxyd besteht, aber immer noch andere Gase beigemengt enthält, weshalb sich dieses Verhalten zur Darstellung von reinem Kohlenoxyd nicht eignet.

Durch Glühen in einem eisernen Tiegel erfährt das entwässerte Blutlaugensalz Zersetzung in Kohleisen und Cyankalium (s. S. 423). — Durch Erhitzen mit Mangansuperoxyd oder Menige entsteht daraus neben Eisenoxyd cyansaures Kali (s. S. 425). — Durch Erhitzen und Schmelzen des Blutlaugensalzes mit kohlen-saurem Kali und Schwefel gewinnt man Schwefelcyankalium (siehe S. 426). — Wird Chlorgas in die wässrige Lösung von Blutlaugensalz geleitet, so entzieht es demselben eins der drei Kaliumatome, und es entsteht neben Chlorkalium Kaliumeisencyanid (s. S. 552).

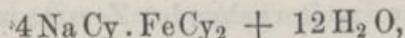
Das Blutlaugensalz, wie überhaupt die löslichen Metallverbindungen des Eisencyanürs, sind leicht durch ihr Verhalten gegen Eisenchloridlösung und gegen gelöste Kupferidsalze zu erkennen. Mit Eisenchlorid erzeugt die wässrige Lösung derselben auch bei

starker Verdünnung das schön blau gefärbte, sogenannte Berlinerblau, mit Kupferidsalzen eine rothbraune Fällung von Kupfer-eisencyanür. — Diese Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

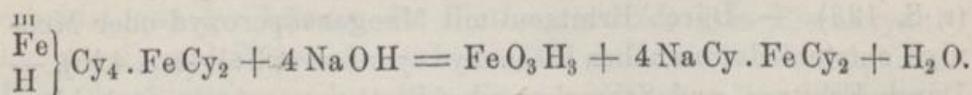


Die Mehrzahl der Eisencyanür-Doppelsalze ist in Wasser unlöslich, nur die mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich, das Bariumeisencyanür jedoch schwer löslich.

#### Natriumeisencyanür (Ferrocyanium):



ist dem Kaliumeisencyanür sehr ähnlich, enthält jedoch bedeutend mehr Krystallwasser, als jenes. Man kann es aus Berlinerblau erhalten, welches, aus sauren Lösungen gefällt, statt des Kaliumatoms ein Atom Wasserstoff enthält. Wird solches Berlinerblau mit Natronlauge erwärmt, so entsteht unlösliches Eisenoxydhydrat und lösliches Natriumeisencyanür:



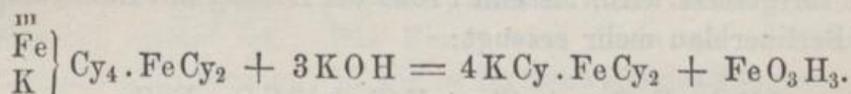
Auf gleiche Weise lassen sich auch die anderen löslichen Eisencyanür-Doppelsalze darstellen.

Das Ammonoisencyanür:  $4 \text{H}_4 \text{N Cy} \cdot \text{Fe Cy}_2 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ , schießt in hellgelben quadratischen Krystallen an.

Eisenkalium-Eisencyanür, Ferrocyanisen, Berlinerblau:  $\left. \begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{K} \end{array} \right\} \text{Cy}_4 \cdot \text{Fe Cy}_2$ . — Beim Vermischen von Blutlaugensalzlösung mit Eisenchlorid oder einem anderen Eisenidsalze fällt eine

prächtig blaue, in Wasser unlösliche Verbindung nieder, das sogenannte Berlinerblau, von obiger Zusammensetzung. Dieselbe hat die Zusammensetzung des Blutlaugensalzes, nur sind drei von den vier Kaliumatomen durch ein Atom dreiwertigen Eisens ersetzt. Das übrig bleibende Kaliumatom kann durch Wasserstoff substituirt werden, ohne dass die Verbindung äusserlich eine Veränderung erfährt. Ein solches wasserstoffhaltiges Berlinerblau entsteht durch Fällen des gleich zu besprechenden Wasserstoff-Eisencyanürs mit Eisenchlorid oder auch, wenn das Eisenchlorid, vor Vermischen mit Blutlaugensalzlösung freie Salzsäure enthält.

Das Berlinerblau ist schwierig auszuwaschen; es stellt nach dem Trocknen ein tief blaues, sehr hygroskopisches Pulver dar, welches durch Drücken Kupferglanz annimmt. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure wenig löslich, wird es von den concentrirten Säuren in der Wärme zersetzt. Oxalsäure löst das kaliumfreie Berlinerblau, das Eisenwasserstoff-Eisencyanür, welches nach Behandlung des gewöhnlichen Berlinerblaus mit starker Salzsäure zurückbleibt, mit blauer Farbe auf. Auf diese Weise wird blaue Dinte erzeugt. — Alkalien, auch kohlen saure Alkalien, sogar das Alkali der Seife, zerlegen das Berlinerblau unter Herstellung von Blutlaugensalz und Abscheidung von braunem Eisenoxydhydrat:

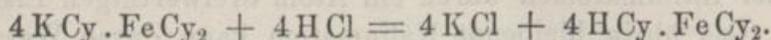


Es büsst dabei seine blaue Farbe ein, und ist deshalb zum Blaufärben solcher Stoffe nicht zu gebrauchen, welche mit Seife gewaschen werden.

Ein mit tief blauer Farbe in Wasser lösliches Berlinerblau gewinnt man, wenn beim Eintragen von Eisenchlorid in Blutlaugensalz letzteres im grossen Ueberschuss bleibt. Das blaue Product ist wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Eisenkalium-Eisencyanür mit Kaliumeisencyanür; es ist in reinem Wasser löslich, aber unlöslich in Salzlösungen und in Alkohol.

**Wasserstoffeisencyanür:**  $4\text{HCy} \cdot \text{FeCy}_2$  (Ferrocyanwasserstoffsäure). — Man erhält diese, in Wasser und Alkohol lösliche, mit stark sauren Eigenschaften begabte Verbindung

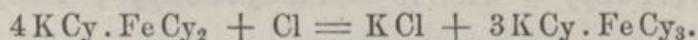
in kleinen Krystallblättchen, wenn eine luftfreie, concentrirte wässrige Lösung von Blutlaugensalz, zumal nach Zusatz von wenig Aether, in der Kälte mit starker Salzsäure vermischt wird:



Die Krystalle werden auf ein Filter gebracht und mit Aether haltendem Wasser ausgewaschen. Die Verbindung ist sowohl in starker Salzsäure, wie in Aether unlöslich, verhält sich wie eine vierbasische Säure, und erzeugt mit kohlen saurem Kali wieder Kaliumeisencyanür. An der Luft erleidet sie rasch Oxydation und färbt sich blau.

*17. K. Cy. Fe Cy<sub>2</sub> in Gegenwart von Eisenchlorid bildet ein Eisen-  
Cyankalium, z. B. Ferridcyanid*

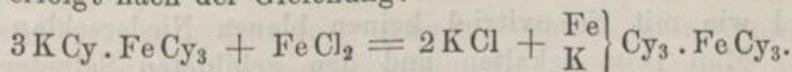
Kaliumeisencyanid (Ferridcyankalium, rothes Blutlaugensalz):  $3 \text{K Cy} \cdot \text{Fe Cy}_3$ . — Diese Verbindung enthält im Molecül eben so viel Eisen und eben so viele Cyanatome, wie das gelbe Blutlaugensalz, aber ein Atom Kalium weniger, und das Eisen nicht als Cyanür, sondern als Cyanid. Seine Bildung aus dem gelben Blutlaugensalze geschieht dadurch, dass demselben ein Atom Kalium entzogen wird; das dadurch disponibel gewordene Atom Cyan dient zur Umwandlung des Eisencyanürs in Cyanid. — Man erreicht diese Zersetzung am besten durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung des gelben Blutlaugensalzes, was so lange fortgesetzt wird, bis eine Probe der Lösung mit Eisenchlorid kein Berlinerblau mehr erzeugt:



Das Product scheidet sich nach dem Eindampfen der Lösung auf eine gewisse Concentration in schön rothen, glänzenden, rhombischen Krystallen ab. Es ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung hat blaugrüne Farbe, sie zersetzt sich beim Stehen, besonders im Sonnenlichte, unter Abscheidung eines blauen Niederschlags. Seine Neigung, wieder in gelbes Blutlaugensalz überzugehen, macht es in alkalischer Lösung zu einem kräftigen Oxydationsmittel.

Das rothe Blutlaugensalz erzeugt mit Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag, dagegen leicht mit Eisenürsalzen. Die so entstehende, schön blaue Verbindung, dem Berlinerblau sehr ähnlich, ist das

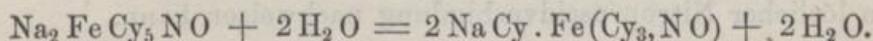
Eisenkaliumcyanür-Eisencyanid (Ferridcyaneisen, auch Turnbull's Blau genannt):  $\left. \begin{matrix} \text{Fe} \\ \text{K} \end{matrix} \right\} \text{Cy}_3 \cdot \text{FeCy}_3$ . Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Wird dieser, noch mehr als das Berlinerblau geschätzte Farbstoff mit Kalilauge digerirt, so verschwindet die blaue Farbe, und Kaliumeisencyanid wird regenerirt unter gleichzeitiger Abscheidung von Eisenoxydulhydrat, welches in der alkalischen Flüssigkeit durch das Kaliumeisencyanid, unter Erzeugung von gelbem Blutlaugensalz, theilweise zu Eisenoxydhydrat oxydirt wird. — Es existirt auch ein

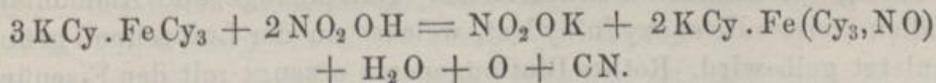
Wasserstoffeisencyanid (Ferridcyanwasserstoffsäure):  $3 \text{HCy} \cdot \text{FeCy}_3$ , welches aus der Lösung des rothen Blutlaugensalzes nach Zusatz von starker Salzsäure sich in bräunlichen Krystallen absetzt. Es ist wenig beständig.

#### Nitroprussidnatrium:



Letztere Formel drückt die Vorstellung aus, dass das Nitroprussidnatrium eine Doppelverbindung sei von 2 Mol. Cyannatrium mit einem Vierfach-Cyaneisen, dessen eines Atom Cyan durch Nitrosyl ersetzt ist. Das Eisen wird darin als vierwerthiges Element angenommen, so wie es im Schwefelkies fungirt.

Es entsteht aus gelbem Blutlaugensalz durch Erwärmen mit Salpetersäure. Zunächst bildet sich salpetersaures Kali und rothes Blutlaugensalz. Diesem wird dann weiter ein zweites Atom Kalium entzogen. Das damit verbunden gewesene Cyan wird durch die Salpetersäure zerstört, und das Reductionsproduct der letzteren, das Nitrosyl, vereinigt sich mit dem vorhandenen Eisencyanid zu der Verbindung:  $\text{FeCy}_3 \text{NO}$ .



Das freie Sauerstoffatom und ein weiteres Molecül Salpetersäure dienen zur Zerstörung des Cyans. Durch kohlen-saures Natron wird hernach das so in Lösung gewonnene Nitroprussidkalium in das Natriumsalz verwandelt.

Es ist dazu folgende Vorschrift gegeben: 2 Thle. gelbes Blutlaugensalz werden mit 3 Thln. starker Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, bei gelinder Wärme so lange digerirt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid wie mit Eisenvitriol keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Man lässt erkalten und den gebildeten Salpeter auskrystallisiren. Die davon abgegossene saure Flüssigkeit wird nach Verdünnen mit Wasser durch kohlen-saures Natron genau neutralisirt und wieder eingedampft. Beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung setzt sich das Nitroprussidnatrium in grossen dunkelrothen, durchsichtigen Krystallen ab. Es ist in Wasser leicht löslich, auch in verdünntem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmähig unter Abscheidung eines blauen Niederschlags. Sie fällt die löslichen Eisenidsalze nicht blau, erzeugt aber mit allen in Wasser löslichen Schwefelmetallen, nicht mit Schwefelwasserstoff selbst, eine tief purpurrothe Färbung, die bald in Blau übergeht und hernach missfarbig wird. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man dadurch die Anwesenheit der kleinsten Mengen einerseits von Schwefelverbindungen, anderseits von löslicher Nitroprussidverbindung nachweisen kann.

**Erkennung der Eisensalze.** — Die Anwesenheit kleiner Mengen von Eisen in jeglicher Verbindung giebt sich durch das Verhalten in der Boraxperle vor dem Löthrohr zu erkennen, vorausgesetzt, dass nicht andere Metalle zugleich vorhanden sind, welche wie Kobalt die Färbungen der Perle durch Eisen verdecken. In der mit dem Löthrohr hervorgebrachten Oxydationsflamme erscheint die Boraxperle durch Eisenoxyd gelb gefärbt, die gelbe Farbe wird beim Erkalten schwächer; in der Reductionsflamme bewirkt Eisenoxydul eine unansehnliche grüne Färbung.

In den wässrigen Lösungen der Eisenürsalze bewirkt Schwefelwasserstoff keine, Schwefelammonium aber eine schwarze Fällung von Einfach-Schwefeleisen. Natronlauge und Ammoniak fällen weisses Eisenoxydulhydrat, welches an der Luft schnell grün, zuletzt gelb wird. Roth's Blutlaugensalz erzeugt mit den Eisenürsalzen eine blaue Fällung (Turnbull's Blau).

In den Eisenidsalzen bewirkt Schwefelwasserstoff eine weisse Fällung von ausgeschiedenem Schwefel, in Folge der Reduction zu Eisenürsalz:  $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{S}$ . —

Der schwarze Niederschlag, welchen Schwefelammonium in den Eisenidsalzen hervorbringt, ist nicht anderthalb Schwefeleisen, sondern ein Gemenge von Einfach-Schwefeleisen und Schwefel. — Natronlauge und Ammoniak scheiden aus den Eisenidsalzen rothbraunes Eisenoxydhydrat aus. Anwesenheit von weinsteinsaurem Kali verhindert die Fällung. Enthält die mit Ammoniak zu fällende Eisenidsalzlösung Phosphorsäure, so besteht der Niederschlag aus phosphorsaurem Eisenoxyd. — Gelbes Blutlaugensalz erzeugt in den Eisenidsalzen den blauen Niederschlag von Berlinerblau.

Von den Alkalien und alkalischen Erden, deren Salzlösungen nicht durch Schwefelammonium gefällt werden, lassen sich die Eisensalze leicht durch eben dieses Reagens scheiden.

Die Trennung der Eisenidsalze von denen der Thonerde gelingt durch Behandeln mit Natronlauge im Ueberschuss, welche das Aluminiumoxydhydrat löst. — Von dem Chromoxyd wird Eisenoxyd durch Schmelzen mit kohlen-saurem Kali und Salpeter geschieden, wodurch in Wasser lösliches chromsaures Kali entsteht, während das Eisenoxyd unverändert bleibt.

---

## M a n g a n.

(Chemisches Zeichen: Mn. — Atomgewicht: 55.)

Das Mangan steht in seinen Eigenschaften dem Eisen sehr nahe, hat auch nahezu das gleiche Atomgewicht; ihre Verbindungen kommen in der Natur fast immer zusammen vor. Am verbreitetsten sind die Sauerstoffverbindungen des Mangans, deren einige, besonders das Mangansuperoxyd, oft in grossen Massen auftreten. Die wichtigsten dieser Manganmineralien sind: der Pyrolusit, gewöhnlich Braunstein genannt (Mangansuperoxyd), Braunit (Manganoxyd), Manganit (Manganoxydhydrat), Hausmannit (Manganoxyd-oxydul), Wad (Mangansuperoxydhydrat), Kiesel-mangan (kieselsaures Manganoxydul), Manganspath (kohlen-saures Manganoxydul).

Das Metall selbst hat wenig Interesse. Man gewinnt es durch Glühen einer Mischung von gefällttem kohlen-saurem Manganoxydul und Oel, und durch Erhitzen dieses noch mit Kohlepulver und wasserfreiem Borax gemengten Manganoxyduls auf die höchste Temperatur, welche man im Gebläseofen erreichen kann. Der erhaltene Metallregulus ist grauweiss mit einem Strich ins Röthliche, sehr politurfähig, hart und spröde, und sehr schwer schmelzbar. Das Metall hat 8,0 specif. Gewicht, besitzt grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, oxydirt sich deshalb rasch an feuchter Luft. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure, auch Salpetersäure, lösen es leicht zu Manganürsalzen.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Mangan in nicht weniger als fünf Verhältnissen zu Oxyden von sehr verschiedenem chemischem Charakter, in denen es als zwei-, drei-, vier-, sechs- und siebenwerthiges Element fungirt. Diese sind:

das Manganoxydul . . .	MnO, starke salzfähige Base,
das Manganoxyd . . .	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mit äusserst schwach basischen Eigenschaften begabt,
das Mangansuperoxyd .	MnO <sub>2</sub> , indifferenten Körper,
die Mangansäure . . .	MnO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , zweibasische Säure,
die Uebermangansäure .	MnO <sub>4</sub> H, einbasische Säure.

Von diesen Oxyden correspondirt das Manganoxydul dem Eisenoxydul, das Manganoxyd dem Eisenoxyd, und die Verbindung von Manganoxyd mit Manganoxydul dem Eisenoxyd-oxydul. Eine dem Mangansuperoxyd entsprechende Sauerstoffverbindung des vierwerthigen Eisens ist unbekannt. Wir kennen aber in dem Schwefelkies die Schwefelverbindung des vierwerthigen Eisens. Endlich entspricht die Mangansäure der Eisensäure, während die der Uebermangansäure correspondirende Uebereisensäure noch unbekannt ist.

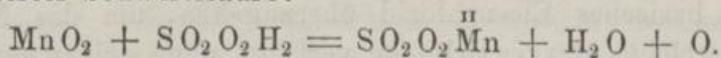
Manganoxydul: MnO, hinterbleibt als grünliches Pulver, wenn kohlen-saures Manganoxydul bei Abschluss von Luft, oder im Wasserstoffstrome erhitzt wird, gleichfalls durch Glühen von Manganchlorür mit kohlen-saurem Natron. Es ist eine kräftige Basis, löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure leicht auf. Beim Glühen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Manganoxyd-oxydul. Es lässt sich nicht, wie

die Sauerstoffverbindungen des Eisens, durch Wasserstoff, auch nicht in hoher Temperatur, zu Metall reduciren.

Manganoxydulhydrat:  $\text{MnO}_2\text{H}_2$ , setzt sich aus gelösten Manganürsalzen durch Vermischen mit Natronlauge als weisser Niederschlag ab, welcher durch den Sauerstoff der Luft bald dunkelt, und zuletzt tief braun wird, indem das Manganoxydulhydrat sich zu Manganoxydhydrat oxydirt. Auch durch Ammoniak wird dasselbe gefällt, aber nur dann, wenn die Lösung nicht zugleich Ammonsalze enthält, weil das Manganoxydulhydrat damit eine lösliche Verbindung eingeht.

Manganürsalze. Hierunter sind alle die Salze begriffen, welche das zweiwerthige Mangan als Radical enthalten, nämlich die Manganoxydulsalze, sowie die entsprechenden Haloid- und Schwefelverbindungen des zweiwerthigen Mangans.

Schwefelsaures Manganoxydul:  $\text{SO}_2\text{O}_2\text{Mn} + 7\text{H}_2\text{O}$  (Manganvitriol). Dieses Salz entsteht unter Freiwerden von Sauerstoff durch Erhitzen von Mangansuperoxyd (Braunstein) mit concentrirter Schwefelsäure:



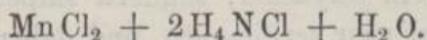
Es krystallisirt aus der filtrirten, hinlänglich concentrirten Lösung in der Kälte in hellen, rosenrothen Tafeln aus. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur krystallisirt das Salz mit nur 5 Mol. Wasser. — Wie die anderen Vitriole, so vereinigt sich auch das schwefelsaure Manganoxydul mit den schwefelsauren Verbindungen der Alkalien zu löslichen Doppelsalzen.

Salpetersaures Manganoxydul:  $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2\text{O} \\ \text{NO}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{Mn}$ . Wird kohlen-saures Manganoxydul in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit eingedampft, so resultirt nicht, wie bei gleicher Behandlung von Eisenoxydul, ein Oxydsalz, sondern salpetersaures Manganoxydul. Dasselbe ist sehr zerfliesslich, und daher schwer krystallisirt zu erhalten. Das trockne Salz färbt sich durch Erhitzen schwarz und scheidet Mangansuperoxyd ab.

Kohlensaures Manganoxydul:  $\text{COO}_2\text{Mn}$ , fällt auf Zusatz von kohlensaurem Natron zu der Lösung eines Manganürsalzes als weisser Niederschlag zu Boden, welcher sich im feuchten Zu-

stande an der Luft unverändert erhält, und erst beim Trocknen ein wenig dunkelt. Dieses Salz ist demnach viel beständiger, als das kohlen saure Eisenoxydul. Es kommt im Mineralreiche krystallisirt vor, als Manganspath, mit dem Spatheisenstein isomorph.

**Manganchlorür:**  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . — Von den beiden Chlorverbindungen des Eisens ist das Eisenchlorid die beständigere, und das Eisenchlorür sehr geneigt, mehr Chlor aufzunehmen. Von den Chlorverbindungen des Mangans dagegen ist das Chlorür das stabilere. Dasselbe entsteht durch Auflösen von kohlen saurem Manganoxydul in Salzsäure. In reichlicher Menge erhält man es als Nebenproduct der Bereitung von Chlor aus Mangansuperoxyd und Salzsäure. Wie S. 112 bereits dargelegt ist, entsteht bei letzterem Process zuerst Mangansuperchlorid:  $\text{MnCl}_4$ , welches aber so unbeständig ist, dass es sofort weiter in Manganchlorür und Chlor zerfällt. — Da der zur Chlorbereitung verwandte Braunstein Eisenverbindungen enthält, so ist das daraus hervorgegangene Manganchlorür stets mit Eisenchlorid verunreinigt. Man benutzt die Eigenschaft des letzteren, durch Eintrocknen und Erhitzen in unlösliches basisches Eisenchlorid überzugehen, um das Manganchlorür, welches starkes Erhitzen verträgt, ohne sich zu verändern, von jenem zu befreien. Das geschieht dadurch, dass man die filtrirte rohe Salzlösung zum Trocknen eindampft, dann in einem hessischen Tiegel gelinde glüht, die geglühte Masse nach dem Erkalten pulvert und mit heissem Wasser auszieht. Nach dem Eindampfen der hellroth gefärbten Salzlösung krystallisirt das Manganchlorür mit 4 Mol. Wasser in rosenroth gefärbten Tafeln aus. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, zerfließt an feuchter Luft, verliert durch Erhitzen alles Wasser, zugleich auch etwas Salzsäure. Es geht mit Chlorammonium eine krystallisirende Doppelverbindung ein von der Zusammensetzung:



**Einfach-Schwefelmangan:**  $\text{MnS}$ , kommt im Mineralreich als Manganblende in schwarzen Würfeln krystallisirt vor, auch in derben Massen. Man erhält es als fleischfarbenen Niederschlag durch Vermischen einer Manganürsalzlösung mit Schwefelnatrium. Es ist in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefel-

wasserstoffgas sehr leicht löslich. — Zweifach-Schwefelmannan:  $MnS_2$ , ist künstlich nicht bereitet, kommt aber als Mineral vor in rothbraunen, regulären Krystallen; dasselbe führt den Namen Hauerit.

Manganoxyd:  $Mn_2O_3$ , ist als Mineral, Braunit, bekannt, welcher in braunschwarzen, glänzenden, sehr harten Quadrat-octaëdern krystallisirt. Auch das Manganoxydhydrat kommt in der Natur vor als Manganit, in geraden, rhombischen Säulen krystallisirt oder derb von dunkelbrauner Farbe. Letzteres scheidet sich mit braunschwarzer Farbe ab, wenn man die mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung von Manganchlorür der Einwirkung der Luft aussetzt. Nur das Manganoxydulhydrat, nicht das Oxydhydrat, ist in Salmiakflüssigkeit löslich.

Das Manganoxyd hat nur schwach basische Eigenschaften, und ist schwierig mit Säuren zu verbinden. Seine Salze sind unbeständig und verwandeln sich, besonders in der Wärme, leicht in Manganürsalze.

Das schwefelsaure Manganoxyd:  $(SO_2)_3 O_6 Mn_2$ , ist als dunkelgrünes, amorphes Pulver erhalten worden, welches an der Luft zu einer rothen Flüssigkeit zerfließt. Seine Darstellung ist schwierig. Sie geschieht durch gelindes Erwärmen von reinem, künstlich bereitetem Mangansuperoxydhydrat mit concentrirter Schwefelsäure. Etwas beständiger ist die Doppelverbindung des Salzes mit schwefelsaurem Kali, dem S. 503 besprochenen Mangan-  
 alaun:  $\begin{matrix} MnO_3 \\ K O \end{matrix} \left. \begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} + 12 H_2 O$ . Dieses Doppelsalz wird durch Vermischen der Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd mit schwefelsaurem Kali und Eindampfen erhalten.

Manganchlorid ist sehr unbeständig und in fester Form noch gar nicht bekannt. Durch Behandeln von Manganoxydhydrat in der Kälte mit Salzsäure entsteht eine tiefbraune Lösung, welche wahrscheinlich Manganchlorid enthält, die aber fortwährend Chlor  
 aushaucht.

$MnCl_3$   
 $MnO.Cl_2$

Manganoxyd-oxydul:  $Mn_3O_4 = MnO.Mn_2O_3$ , führt als Mineral, in braunschwarzen Quadratoctaëdern krystallisirend, den Namen Hausmannit. Es ist eine stabile Verbindung, welche

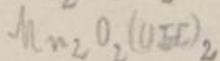
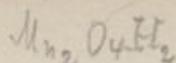
sich bei Glühhitze nicht verändert. Wird Mangansuperoxyd stark erhitzt, bis kein Sauerstoff mehr fortgeht, so hinterbleibt Manganoxyd-oxydul. Andererseits nimmt Manganoxydul, wie kohlen-saures Manganoxydul, beim Glühen an der Luft aus dieser Sauerstoff auf, und oxydirt sich zu Manganoxyd-oxydul. — Salzsäure löst die Verbindung unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür.

*Luft bei wasser auf? — bildet kein Hydrat:  $Mn_2O_4 \cdot H_2O$ .*

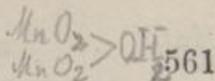
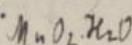
Mangansuperoxyd:  $MnO_2$ , ist das am häufigsten vorkommende Manganmineral, und führt als solches die Namen Pyrolusit und den gebräuchlicheren: Braunstein. Es krystallisirt in stahlgrauen, metallglänzenden, rhombischen Säulen; gewöhnlich findet es sich in derben, oft fasrigen Massen: in Thüringen, am Harz, an der Lahn etc. Es erzeugt auf Papier einen grauen Strich und unterscheidet sich dadurch von den anderen Manganerzen, welche einen braunen Strich geben. — Künstlich lässt sich das Mangansuperoxyd durch vorsichtiges Erhitzen von kohlen-saurem Manganoxydul mit chlorensaurem Kali und Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhalten, auch durch Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul, sowie von Mangansuperoxydhydrat.

Es ist ein indifferenten Körper, in Wasser und Salpetersäure unlöslich; auch starke Salpetersäure greift es nicht an; concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Sauerstoff zu schwefelsaurem Manganoxydul, Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür. Leicht oxydirbare Substanzen, wie Zucker, Oxalsäure u. a. wirken bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure reducirend. Die Oxalsäure wird dadurch ganz in Kohlen-säure verwandelt, während das Superoxyd in schwefelsaures Manganoxydul sich verwandelt. Man benutzt dieses Verhalten, um den Gehalt des käuflichen Braunsteins an Mangansuperoxyd quantitativ zu bestimmen. Jedes Sauerstoffatom, welches der zu untersuchende Braunstein mehr enthält, als das Manganoxydul, oxydirt ein Molecül Oxalsäure zu Wasser und Kohlensäure, deren Menge aufgefangen und gewogen, oder auch aus dem Gewichtsverlust bestimmt werden kann.

Der Braunstein ist ein sehr werthvolles Mineral durch die mancherlei wichtigen Verwendungen, welche er in der Technik findet, namentlich zur Bereitung von Chlor und Chlorkalk. — Durch Glühen giebt er reichlich Sauerstoff aus und verwandelt sich in Manganoxyd-oxydul.



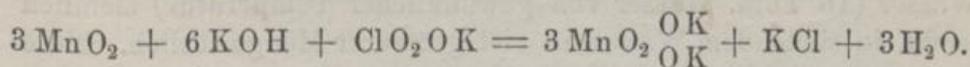
MANGANSÄURE.



Ein Mangansuperoxyhydrat gewinnt man als dunkelbraunes Pulver durch Fällen von Manganchlorür mit unterchlorigsaurem Natron, oder wenn man in eine Lösung von kohlen-saurem Natron, worin sich Manganoxydulhydrat suspendirt befindet, Chlor einleitet. Auch aus einer Lösung von mangansaurem Kali fällt Mangansuperoxyhydrat nieder, unter gleichzeitiger Bildung von übermangansaurem Kali, wenn man in jene Kohlensäure einleitet, oder mit viel Wasser kocht.

Mangansäure. — Das Mangansäurehydrat ist nicht dargestellt. Bei den Versuchen, dasselbe zu isoliren, zersetzt es sich in Uebermangansäure, Wasser und Mangansuperoxyhydrat. Die Zusammensetzung ihrer Salze lehrt, dass sie eine zweibasische Säure und der Schwefelsäure analog zusammengesetzt ist:  $\text{MnO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

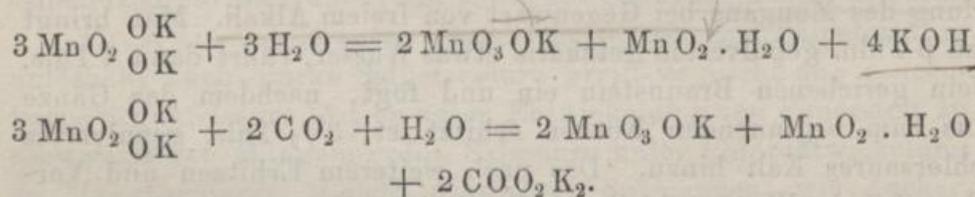
Mangansaures Kali:  $\text{MnO}_2 \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{matrix}$ , gewinnt man durch Oxydiren des Mangansuperoxyds oder jeder anderen Sauerstoffverbindung des Mangans bei Gegenwart von freiem Alkali. Man bringt zu 5 Thln. gepulverten Aetzkalis etwas Wasser, rührt dann 4 Thle. fein geriebenen Braunstein ein und fügt, nachdem das Ganze bis zum beginnenden Kochen erhitzt ist,  $3\frac{1}{2}$  Thle. gepulvertes chlo-saures Kali hinzu. Das nach weiterem Erhitzen und Verdampfen des Wassers bleibende Gemisch wird in einem Tiegel  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang der dunklen Rothglühhitze ausgesetzt. Die nach dem Erkalten zerkleinerte Masse, mit wenig kaltem Wasser behandelt, giebt an dieses mangansaures Kali ab, aus dessen intensiv grüner Lösung das Salz durch Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen dunkelgrünen, fast schwarzen rhombischen Krystallen sich absetzt. Die Entstehung desselben wird durch folgende Gleichung interpretirt:



Das mangansaure Kali ist wenig beständig; seine wässrige Lösung ändert beim Stehen, schnell in der Wärme, die Farbe von Grün in Roth, in Folge der Bildung von übermangansaurem Kali. Dieser rasche Farbenwechsel hat dem Salze den Namen *Chamaeleon minerale* verschafft.

**Ueermangansäure.** Das Hydrat dieser einbasischen Säure:  $\text{MnO}_3\text{OH}$ , ist nur in Lösung bekannt, und so unbeständig, dass es sich nur kurze Zeit darin erhält. Dagegen ist das Ueermangansäureanhydrid:  $\text{Mn}_2\text{O}_7 = \left. \begin{matrix} \text{MnO}_3 \\ \text{MnO}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}$ , dargestellt. Dasselbe entsteht, wenn reines übermangansaures Kali in kleinen Antheilen in erkältete concentrirte Schwefelsäure eingetragen wird. Es scheidet sich aus der resultirenden olivengrünen Flüssigkeit als schwere, grüne, ölige Tropfen in reichlicher Menge ab, die ziemlich unbeständig sind und sich beim Stehen unter Ausgabe von Sauerstoff zersetzen.

**Ueermangansaures Kali:**  $\text{MnO}_3\text{OK}$ , das bekannteste Salz der Ueermangansäure, entsteht durch Kochen der wässrigen grünen Lösung von mangansaurem Kali, besser unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure. Im ersteren Falle sind die Producte: übermangansaures Kali, Mangansuperoxydhydrat und Kalihydrat, im letzteren Falle enthält die Lösung an Stelle des Kalihydrats kohlensaures Kali:



Zur Darstellung des Salzes leitet man in die wässrige Lösung des mangansauren Kalis unter Erhitzen so lange Kohlensäure, bis die Flüssigkeit ganz und gar roth ist. Dieselbe wird von dem Niederschlage klar abgehoben und eingedampft, worauf während des Erkaltens das übermangansaure Kali in langen, tief rothen, fast schwarzen, glänzenden Prismen krystallisirt. Es ist mit dem analog zusammengesetzten überchlorsauren Kali isomorph, in Wasser (16 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur) ziemlich leicht, in siedendem Wasser in viel grösserer Menge löslich. Diese Lösung ist tief violettroth gefärbt.

Das übermangansaure Kali gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln, und wirkt selbst in verdünnter wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Menge von Stoffen oxydirend, welche unter gleichen Verhältnissen von anderen Oxydationsmitteln nicht verändert werden. Aus Salzsäure macht es Chlor frei; Oxal-

säure oxydirt es zu Kohlensäure, Eisenürsalze zu Eisenidsalzen, schweflige Säure zu Schwefelsäure etc. Enthält bei jenen Oxydationen die Lösung des übermangansauren Kalis freie Schwefelsäure in genügender Menge, so entsteht schwefelsaures Manganoxydul, und fünf Sauerstoffatome aus zwei Molecülen übermangansaurem Kali werden zur Oxydirung verwandt; ist dagegen die Lösung neutral, so scheidet sich Mangansuperoxydhydrat aus, und von den acht Sauerstoffatomen der zwei Molecüle übermangansauren Kalis treten nur drei in oxydirende Action.

Wird gepulvertes übermangansaures Kali in kalte concentrirte Schwefelsäure eingetragen, so erhält man eine grüne Lösung, welche stark ozonisirten Sauerstoff entwickelt.

Wollte man eine Lösung von übermangansaurem Kali durch Papier filtriren, so würde sie von diesem reducirt werden, und grün oder farblos ablaufen. — Die Leichtigkeit, womit das Salz besonders organische Stoffe oxydirt, macht es sehr geeignet zur Zerstörung riechender Fäulnisstoffe. Riechendes Fleisch wird durch Abwaschen mit übermangansaurer Kalilösung schnell geruchlos, und dann meist wieder geniessbar. Das Salz gehört deshalb zu den Desinfectionsmitteln.

Die anderen Salze der Uebermangansäure sind dem Kalisalze sehr ähnlich, sämmtlich roth gefärbt und in Wasser löslich.

**Erkennung der Mangansalze.** Die intensive Amethystfarbe, welche kleine Mengen einer Manganverbindung, in die Boraxperle gebracht, derselben ertheilen, wenn sie in der Oxydationsflamme behandelt wird, und die völlige Entfärbung, welche erfolgt, wenn man dieselbe Perle in die Reductionsflamme bringt, dienen auch da zur Erkennung des Mangans, wo zugleich Eisen vorhanden ist. Charakteristisch für die Manganürsalze ist die fleischfarbene Fällung von Schwefelmangan, welche Schwefelammonium in den neutralen Lösungen derselben hervorbringt, so wie die rasche Bräunung, welche der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag von weissem Manganoxydulhydrat an der Luft erfährt.

Von den Eisenidsalzen unterscheiden sich die gelösten Manganürsalze dadurch, dass diese mit gelbem Blutlaugensalz nicht Berlinerblau, sondern eine weisse Fällung von Manganisencyanür erzeugen. Beide, welche so häufig zusammen vorkommen, lassen sich durch Fällen der mit Salmiak versetzten gemeinschaftlichen

Lösung, mit Ammoniak (unvollständig) trennen, welches alles Eisenoxydhydrat, aber nur wenig Manganoxydhydrat niederschlägt. Eine genaue Trennung derselben besteht darin, dass man die Lösung, worin sich beide Salze befinden, mit essigsaurem Natron und viel Wasser versetzt und dann kocht. Hierbei fällt alles Eisen als basisch essigsaures Eisenoxyd nieder, und das essigsaure Manganoxydul bleibt gelöst.

Besonders geeignet zur Erkennung der Mangansalze ist ihr Verhalten beim Erhitzen mit Aetzkali und Salpeter, wodurch grünes *Chamaeleon minerale* entsteht.

---

## U r a n.

(Chemisches Zeichen: U. — Atomgewicht: 240.)

Das Uran gehört zu den seltneren Metallen. Es kommt nicht gediegen, hauptsächlich in Verbindung mit Sauerstoff als Uranoxyd-oxydul in der Natur vor; dieses führt als Mineral die Namen: Uranpecherz, Pechblende. Aus dem Uranchlorid mittelst Kalium oder Natrium reducirt, ist das Metall ein schwarzes Pulver, in der Weissgluth zu einem silberglänzenden Regulus schmelzend, von 18.7 specif. Gewicht. Es zersetzt das Wasser auch bei Siedehitze nicht, verbrennt beim Glühen an der Luft zu Uranoxyd-oxydul, wird von Säuren leicht gelöst. — Uran hat von allen Elementen das höchste Atomgewicht.

Es vereinigt sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, zu Uranoxydul:  $UO_2$  und Uranoxyd:  $UO_3$ . Ausserdem existirt noch eine Verbindung von der Zusammensetzung:  $U_3O_8$ ; aus dieser Verbindung besteht hauptsächlich das Uranpecherz, welches ausserdem noch Blei, Kupfer, Arsen, Eisen, Mangan und verschiedene andere Metalle enthält. Um aus diesem Gemenge reine Uranverbindungen zu gewinnen, wird das zerkleinerte Uranpecherz in Salpetersäure gelöst, und aus der von der überschüssigen Salpetersäure durch Abdampfen befreiten Lösung das Blei, Kupfer und Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, darauf die davon abfiltrirte

Lösung zur Oxydirung des Eisenürsalzes zu Eisenidsalz mit etwas Salpetersäure erhitzt und dann mit Ammoniak gefällt. Der dunkelgelbe Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Uranoxyd-Ammon und Eisenoxydhydrat besteht, wird ausgewaschen und kalt mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln so lange digerirt, bis alles Uransalz gelöst ist und der aus Eisenoxydhydrat bestehende Rückstand rothbraune Farbe angenommen hat. Die filtrirte, gelbe Lösung wird gekocht und eingedampft, wodurch unlösliches kohlensaures Uranoxyd-Ammon als gelber krystallinischer Niederschlag sich ausscheidet, welcher nach dem Glühen reines grünes Uranoxydoxydul hinterlässt. Durch Auflösen dieses Oxydes in Salpetersäure und Eindampfen der gelben Salzlösung gewinnt man

Salpetersaures Uranoxyd:  $(\text{NO}_2)_2\text{O}_2(\text{UO}_2) + 6\text{H}_2\text{O}$ , in grossen, grünlich-gelben Prismen krystallisirt. Wird dasselbe auf  $250^\circ$  erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so hinterbleibt

Uranoxyd:  $\text{UO}_3$ , als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen Sauerstoff ausgiebt, und sich in Uranoxydoxydul verwandelt.

Schwefelsaures Uranoxyd:  $\text{SO}_2\text{O}_2(\text{UO}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in citrongelben Nadeln.

Kohlensaures Uranoxyd: Kohlensaures Ammon bewirkt in der Lösung von salpetersaurem Uranoxyd einen gelben Niederschlag, der jedoch nicht kohlensaures Uran ist, sondern ein Doppelsalz desselben mit kohlensaurem Ammon. Dieses Salz löst sich in überschüssigem kohlensaurem Ammon auf und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten, rascher durch Erhitzen der Lösung, in gelben, glänzenden, in Wasser wenig löslichen Krystallen ab von der Zusammensetzung:  $\text{CO} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \} \text{UO}_2 + 2 \text{CO} \begin{matrix} \text{OH}_4\text{N} \\ \text{OH}_4\text{N} \end{matrix}$ .

Phosphorsaures Uranoxyd:  $\text{PO} \begin{matrix} \text{O}_2\text{UO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix} + 4\text{H}_2\text{O}$ , fällt nach dem Vermischen einer Lösung von essigsäurem Uranoxyd mit wässriger Phosphorsäure als gelber, krystallinischer Niederschlag zu Boden, von dessen Unlöslichkeit Gebrauch gemacht wird zur quantitativen volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in sauren Flüssigkeiten. — Das Uranoxyd-Kalksalz kommt als

Kalk-Uranglimmer (Uranit) in gelben rhombischen Krystallen in der Natur vor.

Aus der Zusammensetzung obiger Uransalze ist ersichtlich, dass in ihnen das aus einem Atom Uran und zwei Atomen Sauerstoff bestehende zusammengesetzte Radical,  $UO_2$ , Uranyl genannt, die Rolle eines zweiwerthigen Metalls spielt. Das oben als salpetersaures Uranoxyd behandelte Salz ist deshalb richtiger: salpetersaures Uranyloxyd zu nennen, und würde so genannt werden, wenn ein salpetersaures Uranoxyd von der Zusammensetzung:  $(NO_2)_6O_6U$  bekannt wäre. Ist aber das Uranoxyd:  $UO_3$ , als Uranyloxyd:  $(UO_2)O$ , aufzufassen, so darf man erwarten, dass durch Einwirkung von Salzsäure auf dasselbe nicht das Chlorid von der Zusammensetzung  $UCl_6$ , sondern Uranylchlorid:  $(UO_2)Cl_2$ , entsteht, nämlich  $(UO_2)O + 2HCl = (UO_2)Cl_2 + H_2O$ . Wirklich hat das so erzeugte Chlorid, welches aus der gelben Lösung schwer krystallisirt und an der Luft zerfliesst, letztere Zusammensetzung.

Das Uranoxyd verhält sich gegen Basen wie eine Säure und wird in diesen Verbindungen als Uransäure bezeichnet. Diese Uransäure ist der Chromsäure und Molybdänsäure analog zusammengesetzt, wie überhaupt das Uran von anderen Elementen dem Molybdän, Wolfram und Chrom am nächsten steht. Die uransauren Salze, auch die mit den Alkalien, sind in Wasser unlöslich. Uranoxydkali (uransäures Kali):  $U_2O_7K_2$ , dem dichromsauren Kali entsprechend, wird aus salpetersaurem Uranoxyd durch Kalilauge als gelber Niederschlag gefällt, welcher ohne Veränderung hohe Temperatur verträgt. Das Uranoxyd-Natron und Uranoxyd-Ammon, der Kaliverbindung ganz ähnlich, werden auf gleiche Weise durch Fällern mit Natronlauge resp. Ammoniak, gewonnen. Die Ammonverbindung wird von kohlen-saurem Ammon in der Kälte gelöst.

Uranylsulfür (Schwefeluran):  $UO_2S$ , wird aus Uranoxydsalzlösungen durch Schwefelammon als schwarzer, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt. Derselbe ist in kohlen-saurem Ammon löslich und entsteht daher nicht, wenn die mit Schwefelammon zu fällende Flüssigkeit kohlen-saures Ammon enthält.

Uranoxydul:  $UO_2$ , ist ein schwarzes oder rothbraunes krystallinisches Pulver, in verdünnter Salzsäure unlöslich, in Salpeter-

säure und concentrirter Schwefelsäure löslich. Es entsteht durch Glühen von Uranoxyd oder Uranoxyd-oxydul in Wasserstoff. Wird die Lösung des Uranoxyduls in Schwefelsäure mit Natronlauge gefällt, so scheidet sich hellgrünes Uranoxydulhydrat:  $U(OH)_4$ , ab, welches an der Luft in schwarzbraunes Oxyd-Oxydulhydrat übergeht.

Uranchlorür:  $UCl_4$ , wird durch Glühen einer Mischung von Uranoxydul oder von Uranoxyd-oxydul mit Kohle im Chlorstrom als glänzende, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle erhalten, welche in der Glühhitze sublimiren. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfiesslich.

Uranoxyd-oxydul:  $UO_2 \cdot 2UO_3 = U_3O_8$ , ist ein grünes Pulver, in Salzsäure und Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure leicht löslich; verträgt ziemlich hohe Temperatur und bildet sich sowohl aus dem Uranoxydul durch Glühen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff, als auch aus dem Oxyd, welches beim Glühen Sauerstoff ausgiebt.

Das Uranoxyd-oxydul färbt die Glasflüsse schön grün, das Oxyd dagegen gelb mit schöner grüner Fluorescenz. Mit Ferrocyankalium erzeugen Uranylsalze einen charakteristischen rothbraunen Niederschlag.

Grosse Mengen Uran werden verbraucht zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten.

---

## Kobalt und Nickel.

Diese Zwillingsmetalle kommen immer zusammen in der Natur vor, und zwar so, dass in dem einen Mineral Kobalt, in dem anderen Nickel vorherrscht. Beide, mit stets vorwaltendem Nickel, sind constante Bestandtheile des Meteoreisens. Sie haben nahezu das nämliche Atomgewicht, und ihre Verbindungen sind im chemischen Verhalten einander so ähnlich, dass es lange Zeit kaum gelang, sie scharf von einander zu trennen. Am meisten weichen dieselben in ihren Farben ab. Die Kobaltverbindungen sind zu meist roth oder blau, die Nickelverbindungen grün gefärbt.

Die Aehnlichkeit zwischen Kobalt und Nickel erstreckt sich sogar auf ihre Namen. Das Aussehen der Kobalterze liess vermuthen, dass daraus durch die gebräuchlichen Hüttenprocesse ein zu verwerthendes Metall darzustellen sei. Als die Versuche, ein solches daraus zu gewinnen, erfolglos blieben, erachtete der Hüttenmann dasselbe als von einem Kobold besessen, der ihn irre führe, und schalt das Mineral „Kobold“, woraus für das nachher entdeckte Metall der Name Kobalt entstanden ist. — In gleicher Weise verleitete die kupfrige Farbe des verbreitetsten Nickelerzes, des sogenannten Kupfernickels, zu vielen Versuchen, daraus Kupfer auszuschmelzen, und als das nicht gelang, warf man das Erz mit dem Schmähworte „Nickel“ unwillig bei Seite. Der Name Nickel ist hernach dem Metalle geblieben.

Von beiden fand zuerst das Kobalt, und zwar die Sauerstoffverbindung desselben Anwendung, als man beobachtet hatte, dass sich dasselbe in schmelzendem Glase mit tief blauer Farbe löst, und dass solches Glas, fein gepulvert, eine schöne blaue Farbe liefert, welche den Namen Smalte erhielt. Bei dem Process der Smaltfabrikation findet zugleich Ausscheidung und Trennung der den Kobalterzen beigemengten Nickelverbindung (Arsennickel) statt, welche den Namen Kobaltspeise führt und früher als werthlos beseitigt wurde. Von dem früheren Blaufarbenwerke Riechelsdorf in Hessen wurden mit dieser Kobaltspeise eine Zeit lang die Chausseen ausgebessert. — Als man nachher den Werth auch dieses Materials schätzen lernte, wurde der Chausseestaub sorgfältig wieder zusammengekehrt und auf Nickel verarbeitet.

Während vom Kobalt ausschliesslich das Oxyd technische Verwendung findet, nicht das Metall selbst, wird vom Nickel nur im metallischen Zustande Anwendung gemacht, und zwar zur Herstellung von Legirungen.

## K o b a l t.

(Chemisches Zeichen: Co. — Atomgewicht: 59.)

Dieses Metall kommt gediegen nur im Meteoreisen und in diesem in sehr geringer Menge vor. Die wichtigsten Kobaltminerale sind der Speiskobalt (Arsenkobalt):  $\text{CoAs}_2$ , und der Glanzkobalt:  $\text{CoAsS}$ . Um aus diesen Erzen, welche ausser Arsen und Schwefel meist noch Kupfer, Eisen und Nickel enthalten, das Kobalt, oder zunächst eine reine Kobaltverbindung, zu gewinnen, sind eine Menge Methoden vorhanden. Für die Darstellung des Kobalts im Kleinen vertreibt man zunächst durch Rösten einen grossen Theil des Schwefels und Arsens, löst das Hinterbleibende in Salpetersäure auf und entfernt durch Fällern mit Schwefelwasserstoff das Arsen, Kupfer, Blei etc. Aus dem die salpetersauren Verbindungen von Kobalt, Eisen und Nickel enthaltenden Filtrat wird nach voraufgegangener Behandlung mit Salpetersäure, um das vorhandene Eisenürsalz in Eisenidsalz überzuführen, das Eisen durch genaues Neutralisiren mit kohlensaurem Natron als Eisenoxydhydrat gefällt. Die filtrirte Lösung lässt auf weiteren Zusatz von kohlensaurem Natron die kohlensauren Verbindungen von Kobalt und Nickel fallen, welche filtrirt und ausgewaschen, und dann durch Digeriren mit Oxalsäurelösung in die ebenfalls unlöslichen oxalsauren Salze verwandelt werden. Beide sind in concentrirter Ammoniakflüssigkeit löslich. Lässt man diese Lösung an der Luft stehen und das Ammoniak langsam verdunsten, so setzt sich daraus alles Nickel als oxalsaures Nickel-Ammon ab, die entsprechende Kobaltverbindung bleibt mit Purpurfarbe in Lösung. Sie wird zur Trockne gebracht, die trockne Masse geglüht, der Rückstand in Salzsäure gelöst, und die von überschüssiger Salzsäure befreite Lösung mit oxalsaurem Kali versetzt. — Das auf diese Weise gewonnene oxalsaure Kobaltoxydul:  $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Co}$ , zerlegt sich durch Glühen in Kohlensäure und Kobalt, welches in hinreichend hoher Temperatur schmilzt. Zu diesem Zwecke füllt man einen engen, tiefen Porcellantiegel mit jenem Salz ganz an, stellt

denselben bedeckt in einen mit Kohle gefütterten hessischen Tiegel und glüht im stärksten Gebläsefeuer. Das Kobalt schmilzt dann zu einem stahlgrauen Regulus mit einem Stich ins Röthliche. Es hat 8.9 specif. Gewicht, ist sehr politurfähig und dehnbar, schwer schmelzbar und fester als Eisen, dabei wie dieses magnetisch. Es rostet weniger leicht als Eisen, überzieht sich aber beim Erhitzen an der Luft mit einer Oxydschicht, wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoff-Entwicklung, doch weniger leicht als Eisen, gelöst zu Kobaltchlorür resp. schwefelsaurem Kobaltoxydul, von Salpetersäure zu salpetersaurem Kobaltoxydul.

Das Kobalt verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff: zu einer salzfähigen Base, dem Kobaltoxydul:  $\text{CoO}$ , und dem indifferenten Kobaltoxyd:  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , welches den Charakter der Superoxyde besitzt.

**Kobaltoxydul:**  $\text{CoO}$ , und **Kobaltoxydulhydrat:**  $\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  —

Durch Vermischen der Lösung von Kobaltchlorür mit Natronlauge fällt basisches Kobaltoxydulsalz mit lavendelblauer Farbe gallertartig nieder; der Niederschlag verwandelt sich durch Kochen mit der Flüssigkeit in rosenrothes Kobaltoxydulhydrat, welches an der Luft schnell missfarbig wird. Durch Erhitzen bei abgehaltener Luft verliert es Wasser und geht in Kobaltoxydul über, ein grünliches bis aschgraues Pulver. Dasselbe wird auch durch Glühen von kohlen-saurem Kobaltoxydul erhalten. Beim Glühen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein dem Magneteisen analog zusammengesetztes Oxyd:  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ . — Es wird von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zu rothgefärbten Salzen gelöst.

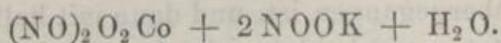
**Kobaltoxyd:**  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , und **Kobaltoxydhydrat:**  $\text{CoO}_3\text{H}_3$ . Das Kobaltoxyd ist ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, hinterbleibt beim vorsichtigen Erhitzen von salpetersaurem Kobaltoxydul, wie auch von Kobaltoxydhydrat. Letzteres entsteht durch Einleiten von Chlor in Natronlauge, welche Kobaltoxydulhydrat suspendirt enthält:  $\text{CoO}_2\text{H}_2 + \text{NaOH} + \text{Cl} = \text{CoO}_3\text{H}_3 + \text{NaCl}$ , oder durch Fällen eines Kobaltürsalzes mit unterchlorigsaurem Natron. Es besitzt gleichfalls schwarze Farbe, wird wie das Oxyd

von Salzsäure leicht gelöst. Dabei scheint zunächst Kobaltchlorid:  $\text{CoCl}_3$ , zu entstehen, da durch Auflösen in der Kälte wenig Chlor frei wird. Durch Erwärmen entwickelt sich reichlich Chlor und die Lösung enthält dann rothes Kobaltchlorür.

Schwefelsaures Kobaltoxydul (Kobaltvitriol):  $\text{SO}_2 \text{O}_2 \text{Co} + 7 \text{H}_2\text{O}$ , ist im Wasser leicht löslich, scheidet sich aus concentrirter Lösung in dunkelrothen Krystallen aus; es ist mit dem Eisenvitriol isomorph.

Salpetersaures Kobaltoxydul:  $(\text{NO}_2)_2 \text{O}_2 \text{Co} + 6 \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt schwer in rothen Prismen, zerfließt an feuchter Luft, verliert beim Erhitzen leicht Sauerstoff und allen Stickstoff als Untersalpetersäure, und hinterlässt Kobaltoxyd.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul ist unbeständig und nicht rein dargestellt. Wird die wässrige Lösung eines neutralen Kobaltürsalzes mit salpetrigsaurem Kali im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich alsbald ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, ein Doppelsalz von salpetrigsaurem Kobaltoxydul und salpetrigsaurem Kali von der Zusammensetzung:



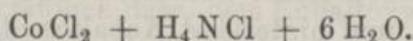
Dasselbe ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter, mit rother Farbe, löslich. — Ein anderes Doppelsalz, eine Kobaltid-Verbindung enthaltend, bildet sich durch Vermischen einer mit Essigsäure stark angesäuerten Kobaltürsalzlösung mit salpetrigsaurem Kali im Ueberschuss. Die sich ausscheidende Verbindung hat die Zusammensetzung:  $(\text{NO})_3 \text{O}_3 \text{Co} + 3 \text{NOOK} + x \text{H}_2\text{O}$ . Sie ist ein gelbes, schweres, krystallinisches Pulver, in Wasser, auch heissem, nur wenig löslich, aber ganz unlöslich in Wasser, welches salpetrigsaures Kali und andere Kalisalze enthält. — Das entsprechende Nickeldoppelsalz ist in Wasser leicht löslich; das salpetrigsaure Kali ist daher ein vortreffliches Mittel zur Scheidung von Kobalt und Nickel.

Das phosphorsaure Kobaltoxydul setzt sich beim Vermischen einer Kobaltürsalzlösung mit phosphorsaurem Natron als hellrother Niederschlag ab. — Kohlensaures Kobaltoxydul: Durch Vermischen eines Kobaltürsalzes mit kohlensaurem Natron erhält man einen rosenrothen Niederschlag. Derselbe ist aber nicht neutrales kohlensaures Kobaltoxydul, sondern ein basisches Salz

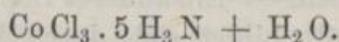
von der Zusammensetzung:  $2 \text{COO}_2\text{Co} + 3 \text{CoO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . —

Das oxalsaure Kobaltoxydul:  $\left. \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \right\} \text{Co}$ , ist in Wasser wenig löslich, scheidet sich auf Zusatz von Oxalsäure zu der Lösung eines Kobaltürsalzes in kleinen rosenrothen Krystallen aus.

**Kobaltchlorür:**  $\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus der durch Abdampfen hinlänglich concentrirten wässrigen Lösung in schön rothen, luftbeständigen Prismen. Das Salz färbt sich beim Erhitzen durch Verlust von Wasser blau. Dieselbe Erscheinung bewirkt Zusatz von concentrirter Salzsäure. Es bildet mit Salmiak ein krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung:



Das Chlorkobalt geht mit Ammoniak verschiedene, durch ihre Zusammensetzung höchst merkwürdige Verbindungen ein, deren Constitution ein noch ungelöstes Räthsel ist. — Wird die wässrige Lösung von Kobaltchlorür mit concentrirtem Ammoniak vermischt, die braune, klare Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, bis die braune Farbe in Roth übergegangen ist, und dann mit kalter concentrirter Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein ziegelrothes Pulver aus, das Roseokobaltchlorid, von der Zusammensetzung:



Das Kobaltchlorür hat beim Stehen in ammoniakalischer Lösung Sauerstoff aus der Luft aufgenommen und ist dadurch in eine Verbindung des dreiwerthigen Kobalts übergegangen. — Fällt man, statt mit Salzsäure, in der Kälte mit Schwefelsäure, so scheidet sich schwefelsaures Roseokobaltoxyd als kirschrothes, krystallinisches Pulver ab.

Wird die dunkelrothe wässrige Lösung des Roseokobaltchlorids mit Salzsäure gekocht, so färbt sie sich violettroth und setzt beim Erkalten glänzende, kleine, eben so gefärbte Krystalle ab, das Purpureokobaltchlorid:  $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{H}_3\text{N}$ . Wie man sieht, unterscheidet sich dieses von dem Roseokobaltchlorid in der Zusammensetzung nur durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser.

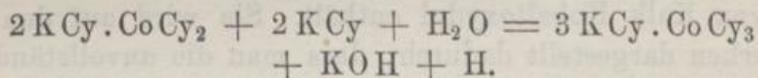
Zugleich mit dem Purpureokobaltchlorid entsteht eine andere Verbindung, das Luteokobaltchlorid:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{H}_3\text{N}$ , welches,

in kaltem Wasser schwer löslich, aus heissem Wasser in braun-gelben Krystallen sich absetzt.

Werden jene Chloride in wässriger Lösung mit Silberoxyd digerirt, so entstehen Chlorsilber und stark alkalisch reagirende Lösungen, aus denen sich indess die Basen nicht abscheiden lassen, da sie durch Concentriren der Lösung unter Freiwerden von Ammoniak Zersetzung erleiden. — Welche Rolle die 5 resp. 6 Mol. Ammoniak in jenen gefärbten Salzen spielen, ist noch ungewiss. Sicher sind die Salze nicht, wie obige empirische Formeln ausdrücken, Verbindungen von Kobaltchlorid mit Ammoniak.

Kobaltcyanür:  $\text{CoCy}_2$ . — Durch Vermischen eines Kobaltürsalzes mit Cyankalium fällt Kobaltcyanür als schmutzig-rother Niederschlag aus. Es ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Cyankalium, und wird aus der Lösung des entstandenen Doppelsalzes durch Salzsäure wieder ausgefällt. — Wird die, überschüssiges Cyankalium enthaltende Lösung jenes Kobaltcyanür-Cyankaliums gekocht, so entweicht Wasserstoff und die Cyanürverbindung geht in das entsprechende Kobaltcyanidsalz über, das

Kobaltidcyankalium:  $3\text{KCy} \cdot \text{CoCy}_3$ . — Jene Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Das Kobaltidcyankalium scheidet sich während des Eindampfens der Lösung in blassgelben, rhombischen Krystallen von obiger Zusammensetzung ohne Wasser ab. Es ist in Wasser leicht löslich, Säuren fällen daraus kein Cyankobalt aus, überhaupt verhält es sich dem analog zusammengesetzten rothen Blutlaugensalz sehr ähnlich. Auch darin stimmt es mit diesem überein, dass daraus das Kobalt nicht durch Schwefelammonium oder Natronlauge ausgefällt wird, und dass Schwefelsäure oder Salzsäure aus der concentrirten Lösung des Salzes Kobaltidcyanwasserstoffsäure:  $3\text{HCy} \cdot \text{CoCy}_3$ , erzeugt, welche nach Zusatz von Alkohol und Eindunsten krystallisirt.

In den Salzlösungen der schweren Metalle erzeugt das Kobaltidcyankalium unlösliche Verbindungen, in den Kupferidsalzen einen hellblauen Niederschlag.

Mit Schwefel geht das Kobalt verschiedene Verbindungen ein.  
 Einfach-Schwefelkobalt:  $\text{CoS}$ , fällt beim Vermischen einer Kobaltürsalzlösung mit Schwefelammonium als schwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver nieder; man erhält dieselbe Verbindung durch Erhitzen eines Gemenges von Kobalt und Schwefel als graue, metallglänzende, krystallinische Masse.

Anderthalb-Schwefelkobalt mit Einfach-Schwefelkobalt:  $\text{Co}_3\text{S}_4 = \text{CoS} \cdot \text{Co}_2\text{S}_3$ , kommt in der Natur in stahlgrauen regulären Octaëdern krystallisirt vor, und führt als Mineral den Namen Kobaltkies.

Zweifach-Schwefelkobalt:  $\text{CoS}_2$ , ist für sich nicht gefunden; aber in Verbindung mit Arsenkobalt bildet es einen Bestandtheil des Kobaltglanzes.

Arsenkobalt:  $\text{CoAs}_2$  und  $\text{CoAs}_3$ , kommen im Mineralreich vor; das erstere führt den Namen Speiskobalt, das zweite ist Tesseralkies genannt.

Die Hauptverwendung, welche das Kobalt in der Technik findet, besteht in der Herstellung des unter dem Namen

Smalte bekannten, schönen, und sehr beständigen blauen Farbstoffs. Die Smalte ist nichts Anderes als Glas, welches an Stelle von Kalk Kobaltoxydul enthält. Sie wird auf den Blaufarbbewerken dargestellt dadurch, dass man die unvollständig gerösteten Kobalterze (Zaffer genannt) mit Quarz und kohlen-saurem Kali in einem Tiegel zusammenschmilzt. Das erzeugte kieselsaure Kali nimmt aus dem Zaffer das Kobaltoxydul auf und bildet damit die Doppelverbindung von kieselsaurem Kali mit kieselsaurem Kobaltoxydul, welche als tief blau gefärbtes Glas schmilzt. Auf dem Boden des Tiegels sammeln sich die Arsen- und Schwefelverbindungen der das Kobalt begleitenden Metalle, namentlich des Nickels, als geschmolzener Regulus an, die sogenannte Kobalt-speise.

Das blaue Kobaltglas wird aufs Feinste gepulvert und dieses Pulver als Farbstoff in den Handel gebracht. Diese Smalte ist bald heller, bald dunkler blau. Die Intensität der Farbe ist hauptsächlich abhängig von der Menge des in das Glas eingebrachten Kobalts, welche selten mehr als 7 Proc. beträgt.

Die Smalte ist eine der schönsten blauen Farben, und dabei von allen die beständigste. Sie bleicht nicht am Licht, und wider-

steht der Einwirkung der Säuren wie der Alkalien. Sie ist aber nicht zum Färben aller Stoffe geeignet.

**Erkennung der Kobaltsalze.** Die intensiv blaue Farbe, welche das Kobalt in jeglicher Verbindung den Glasflüssen, auch geschmolzenem Borax, ertheilt, und welche im Reductionsfeuer eben so beständig ist, wie in der Oxydationsflamme, im Verein mit der rothen Farbe, welche die meisten Kobaltsalze besitzen, machen es leicht, die Gegenwart derselben zu erkennen. Dadurch, dass die löslichen Kobaltsalze aus wässriger angesäuerter Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, wird es leicht, sie von den Verbindungen des Kupfers, Bleies und überhaupt der Metalle zu trennen, deren Schwefelverbindungen aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff niederfallen. — Das Schwefelkobalt theilt mit dem Schwefelnickel die Eigenschaft, sich nach Ausfällen durch Schwefelammonium in verdünnter Salzsäure nicht zu lösen, welches Verhalten benutzt werden kann, um sie von den Schwefelverbindungen des Eisens, Mangans und Zinks zu trennen, die in verdünnten Säuren leicht löslich sind.

---

## N i c k e l.

(Chemisches Zeichen: Ni. — Atomgewicht: 59.)

Das Nickel kommt, wie das Kobalt, gediegen nur im Meteor-eisen vor, aber in beträchtlich grösserer Menge als dieses. Im Mineralreiche findet es sich vorzugsweise in Verbindung mit Arsen, als Kupfernickel, NiAs, wegen seiner Kupferfarbe so genannt, und wird aus diesem, wie aus der Kobaltspeise, eben so dargestellt, wie das Kobalt (s. S. 569 u. 570) aus den Kobalterzen. Das in Form von kleinen Würfeln in den Handel gebrachte Nickel ist nicht reines Metall, es enthält ausser etwas Arsen meist noch Kupfer und Eisen. — Durch Erhitzen von kohlen-saurem oder oxalsauerm Nickeloxydul im Wasserstoffgase erhält man das Metall

als graue, schwammige Masse, welche, in sehr hoher Temperatur mit Borax geglüht, unter diesem zu einem Regulus zusammenschmilzt.

Das Nickel ist ein weisses Metall mit einem Stich ins Gelbliche, von nahezu 9,0 specif. Gewicht, ductil und sehr fest, magnetisch wie Eisen und Kobalt. Es ist sehr schwer schmelzbar, verändert sich an feuchter Luft wenig, und überzieht sich erst beim Erhitzen mit einer dünnen Oxydschicht. — Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwicklung, Salpetersäure leicht zu salpetersaurem Nickeloxydul.

Wie die Kobaltsalze meist roth gefärbt sind, so haben die entsprechenden Nickelverbindungen fast durchweg grüne Farbe. Dem Kobaltoxydul und Kobaltoxyd entsprechen das Nickeloxydul und Nickeloxyd.

**Nickeloxydul:**  $\text{NiO}$ , durch Glühen des Oxydhydrats oder der kohlen sauren Verbindung dargestellt, ist ein schmutzig grünlichgraues Pulver, in Säuren mit grüner Farbe leicht löslich. — Das Nickeloxydulhydrat:  $\text{NiO}_2\text{H}_2$ , scheidet sich beim Vermischen der Lösung eines Nickelürsalzes mit Natronlauge als apfelgrüner Niederschlag aus, der auch nach dem Trocknen noch grüne Farbe besitzt.

**Nickeloxyd:**  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , hinterbleibt nach vorsichtigem Erhitzen von salpetersaurem Nickeloxydul als schwarzes Pulver. Schwefelsaures Nickeloxydul, mit unterchlorigsäurem Natron vermischt, lässt schwarzes Nickeloxydhydrat:  $\text{NiO}_3\text{H}_3$ , als amorphen Niederschlag fallen. Beide, das Nickeloxyd und das Nickeloxydhydrat, werden von Salzsäure unter Freiwerden von Chlor zu Nickelchlorür gelöst, und zerfallen beim Erhitzen für sich in Sauerstoff und Nickeloxydul.

**Schwefelsaures Nickeloxydul:**  $\text{SO}_2\text{O}_2\text{Ni} + 7\text{H}_2\text{O}$  (Nickelvitriol), schießt aus wässriger Lösung in schön smaragdgrünen Krystallen an, verbindet sich mit schwefelsauren Alkalien zu ebenfalls krystallisirenden Doppelsalzen. — Das salpetersaure Nickeloxydul:  $(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Ni} + 6\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus wässriger Lösung in grünen, leicht löslichen, an feuchter Luft zerfliesslichen Säulen. — Kohlen saures Nickeloxydul. Durch

Fällen von schwefelsaurem Nickeloxydul mit kohlen-saurem Natron entsteht ein basisches Salz als apfelgrüner Niederschlag.

Die in Wasser unlöslichen Nickelsalze werden eben so leicht, wie von Säuren, auch von Ammoniak oder kohlen-saurem Ammon zu blauen Flüssigkeiten gelöst.

**Nickelchlorür:**  $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , setzt sich aus der concentrirten wässrigen Lösung in kleinen, grünen Krystallen ab, die durch Erhitzen unter Verlust von Wasser gelb werden.

**Nickelcyanür:**  $\text{NiCy}_2$ , fällt aus der Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul auf vorsichtigen Zusatz von Cyankalium mit grünlichweisser Farbe nieder; ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Cyankalium unter Bildung eines Doppelsalzes, des Kaliumnickelcyanürs:  $2\text{KCy} \cdot \text{NiCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , welches nach Eindampfen der Lösung in gelben Prismen krystallisirt. Das Nickelcyanür bildet ähnliche Doppelsalze mit den Cyanüren von Natrium, Barium, Calcium; es wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt.

Das Kaliumnickelcyanür wird durch Kochen mit Cyankalium nicht ebenso, wie das Kaliumkobaltcyanür, verändert; es erzeugt kein dem Kobaltidcyanurium entsprechendes Nickelidcyanurium, welches überhaupt nicht zu existiren scheint.

**Einfach-Schwefelnickel:**  $\text{NiS}$ , findet sich im Mineralreich in gelben, haarförmigen, hexagonalen Krystallen, Haarkies genannt. Dieselbe Verbindung fällt durch Vermischen von schwefelsaurem Nickeloxydul und Schwefelnatriumlösung mit schwarzer Farbe unlöslich nieder, wird von gelbem (freien Schwefel enthaltenden) Schwefelammonium mit tiefbrauner Farbe gelöst. In verdünnter Salzsäure ist es, wie das Schwefelkobalt, nur wenig löslich.

**Nickellegerungen.** Die technische Verwendung des Nickels beschränkt sich hauptsächlich auf Herstellung von Legierungen. Die wichtigste derselben ist die unter dem Namen *Argentan*, *Neusilber*, bekannte Legierung von Kupfer, Zink und Nickel, welche bei hinreichendem Nickelgehalt eine weisse, dem Silber ähnliche Farbe besitzt mit einem Stich ins Gelbe, und welche, oft noch mit einer Silberschicht überzogen, zur Anfertigung einer Menge von Gegenständen benutzt wird, als billiger Ersatz für Silberwaaren. — In neuerer Zeit findet das Metall Verwendung zum

Vernickeln. Eiserne Gegenstände, welche leicht rosten, werden auf galvanischem Wege mit einem Nickelüberzuge versehen, und behalten dann ihre blanke Oberfläche.

Aus einer Legirung von 25 Thln. Nickel und 75 Thln. Kupfer werden unsere Zehn- und Fünfpfennigstücke hergestellt. Die Schweizer Zwanzig- und Zehncentimesstücke enthalten ausserdem noch Zink und Silber.

Erkennung der Nickelsalze. Die Oxyde des Nickels lösen sich zwar auch, wie die des Kobalts, in Glasflüssen, aber nicht mit so charakteristischer Farbe. Eigenthümlich ist das Verhalten des mit Nickeloxydul versetzten Glasflusses resp. der Boraxperle im Reductionsfeuer. Es wird dadurch metallisches Nickel reducirt, und dieses scheidet sich mit grauer Farbe, das Glas undurchsichtig machend, aus. — Im Uebrigen ist das Verhalten der Nickelsalze dem der Kobaltverbindungen sehr ähnlich, nur in ihren Farben sind sie verschieden, sodann hinsichtlich der Löslichkeit ihrer salpetrigsauren Doppelsalze, welche ein Mittel gewähren, beide zu trennen (vgl. S. 571).

---

## Z i n k.

(Chemisches Zeichen: Zn. — Atomgewicht: 65.)

Wir treffen das Zink im Mineralreiche nie gediegen, nur in Verbindungen, und zwar vorzugsweise in Verbindung mit Kohlensäure, als kohlen-saures Zinkoxyd, Galmei, sodann mit Schwefel verbunden, als Zinkblende, an. Es ist ein in Glühhitze sich verflüchtigendes Metall, und kann daher nicht wie Eisen und andere Metalle durch Reduction des Galmei mit Kohle in gewöhnlichen Glühöfen gewonnen werden. Alles reducirte Zink würde sich mit der Kohlensäure verflüchtigen und verbrennen. Man nimmt deshalb die Reduction des Zinks und des Galmei mittelst Kohle in thönernen, retortenartig construirten Gefässen vor, in deren Vorlagen das verflüchtigte Zink sich condensirt und ansammelt.

Statt des Galmei, welcher früher ausschliesslich zur Gewinnung von Zink diente, verwendet man gegenwärtig vielfach auch die viel häufiger vorkommende Zinkblende, nachdem sie durch Rösten grösstentheils in Zinkoxyd umgewandelt ist.

Das so gewonnene Zink ist noch nicht rein; auch wenn es durch abermalige Destillation von beigemengten, weniger flüchtigen Metallen befreit ist, enthält es immer noch mehr oder weniger Arsen. Diese lästige Beimischung wird am besten dadurch entfernt, dass man das Zink in einem Tiegel schmilzt und in die geschmolzene Masse unter Umrühren Salpeter einträgt. Von diesem wird ein nicht geringer Theil Zink, zugleich aber, und zunächst, das Arsen oxydirt, welches als Arsensäure sich mit dem Kali des Salpeters zu arsensaurem Kali vereinigt. — Ist das Zink bei starkem Arsengehalt durch einmalige Behandlung mit Salpeter nicht ganz von Arsen befreit, so hat man die Operation zu wiederholen. Ob alles Arsen entfernt ist, erkennt man am besten mit Hülfe des Marsh'schen Apparates (s. S. 261).

Das Zink hat höchst bemerkenswerthe Eigenschaften, wie wir sie bei keinem anderen Metalle in gleichem Maasse finden. Es ist hart, fest, brüchig, unter Umständen weich, dehnbar, in dünne Platten auszuwalzen, dann aber auch spröde, durch Stoss und Reiben in Pulver zu verwandeln, endlich ein Gas. Es gewinnt diese verschiedenen Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen. — Das bläulich weisse, glänzende Metall mit blättrig krystallinischem Bruch von 7.0 specif. Gewicht ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und brüchig, und lässt sich weder durch Hämmern noch durch Walzen formen, überhaupt nicht bearbeiten, weshalb man lange Zeit keinen anderen Gebrauch davon zu machen verstand, als zur Herstellung von Messing.

Das Zink gewann beträchtlich an Bedeutung und an Werth, als man entdeckte, dass es bei der Siedetemperatur des Wassers andere Eigenschaften hat, als bei gewöhnlicher Temperatur, dass es bei 100° bis 150° weich und sehr geschmeidig ist, sich zu dünnen Platten auswalzen, auch durch Hämmern bearbeiten lässt, und ferner dass es bei 200° und darüber spröde wird wie Antimon, so dass es in einem heissen Mörser zu Pulver gestossen werden kann. — Bei 412° schmilzt das Zink, und verwandelt sich bei etwa 1000° in Gas.

Wenn das in einem Tiegel geschmolzene, über seinen Schmelzpunkt erhitzte Zink durch Oeffnen des Tiegels mit der Luft in Berührung kommt, so verbrennt es mit grünlichblauer Flamme und blendendem Lichte zu Zinkoxyd, welches sich als weisse Flocken (*Flores Zinci*, *Lana philosophica*) in der Luft vertheilt. Das im heissen Tiegel bleibende, nicht flüchtige Zinkoxyd ist schön gelb gefärbt, wird aber nach dem Erkalten weiss.

An feuchter Luft oxydirt sich (rostet) das Zink eben so leicht, wie Eisen und bedeckt sich mit einer dünnen Schicht von Zinkoxyd, resp. basisch kohlensaurem Zinkoxyd. Dieselbe schützt das darunter befindliche Metall der Art vor dem weiteren Rosten, dass es auch nach langer Zeit nicht mehr an Gewicht zunimmt. Diese Eigenschaft hat dem Zink eine Menge Verwendungen verschafft, wozu das Eisen, wegen seiner fortschreitenden Corrodierung durch Rosten, ungeeignet ist. Wir gebrauchen zusammengefügte Zinkbleche zur Bedachung der Gebäude und zur Herstellung mannigfacher Geschirre, z. B. Badewannen.

Das Zink wird leicht von Säuren gelöst, von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoff-Entwicklung, von Salpetersäure unter Entbindung von Stickoxyd. Da sein Oxyd sich mit Alkalien zu in Wasser löslichen Verbindungen vereinigt, so wird es ziemlich leicht auch durch Erwärmen mit Kali- und Natronlauge, wie von Ammoniak gelöst, während Wasserstoff frei wird.

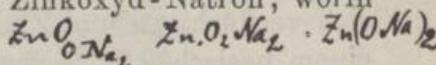
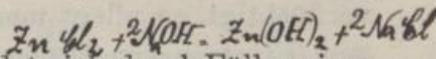
Mit Sauerstoff, Schwefel und den Haloiden verbindet sich das Zink immer nur in einem einzigen Verhältnisse, es fungirt in seinen Verbindungen stets als zweiwerthiges Element.

**Zinkoxyd:**  $ZnO$ . — Es ist ein weisses, lockeres, in Wasser unlösliches, in Glühhitze nicht schmelzendes Pulver, wird durch Verbrennen von Zink als *Flores Zinci* erhalten, sowie durch Erhitzen von Zinkoxydhydrat, kohlensaurem oder salpetersaurem Zink. Durch Erhitzen färbt es sich schön gelb, wird aber beim Erkalten wieder weiss.

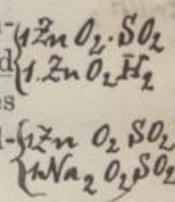
Es findet Verwendung in der Medicin, hauptsächlich aber als weisse Malerfarbe zum Oelanstrich an Stelle des Bleiweiss, und führt als solche den Namen Zinkweiss. Obschon es nicht so gut deckt, wie das Bleiweiss, wird es diesem doch vorgezogen, weil es nicht dunkelt, sich nicht schwärzt. Die schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen unseres Körpers wandeln in den be-

wohnten Räumen das Blei und Zink der weissen Oelanstriche oberflächlich in Schwefelmetalle um. Schwefelblei ist schwarz, Schwefelzink dagegen weiss, wie das Zinkweiss selbst, und seine Bildung daher dem Auge nicht wahrnehmbar.

Zinkoxydhydrat:  $ZnO_2H_2$ , scheidet sich durch Fällen eines gelösten Zinksalzes mit wenig Natronlauge als gelatinöser, weisser Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen zu einem weissen, lockeren Pulver eintrocknet. Es ist in überschüssiger Natronlauge löslich und bildet damit ein Salz: Zinkoxyd-Natron, worin das Zinkoxyd als Säure fungirt.

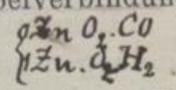


Schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol:  $SO_2O_2Zn + 7H_2O$ , wird durch Auflösen von Zink oder Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure, im Grossen durch schwaches Rösten der Zinkblende und Auslaugen der Masse mit Wasser gewonnen. Es krystallisirt in grossen, rhombischen Säulen, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser. Dieses, geschmolzen in Formen gegossene Salz, welches nach dem Erkalten wieder erstarrt, kommt in Stücken als weisser Vitriol in den Handel, findet Verwendung in der Kattundruckerei. — Das schwefelsaure Zinkoxyd nimmt durch Erhitzen seiner Lösung mit Zinkoxydhydrat dieses auf, unter Bildung eines basischen Salzes. — Mit den schwefelsauren Alkalisalzen bildet es krystallisirende Doppelsalze.



Salpetersaures Zinkoxyd:  $(NO_2)_2O_2Zn + 6H_2O$ , krystallisirt in Prismen, ist in Wasser sehr leicht löslich, an der Luft zerfliesslich, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser.

Kohlensaures Zinkoxyd:  $COO_2Zn$ , findet sich in der Natur in Rhomboëdern krystallisirt, als Zinkspath oder derb, als edler Galmei. — Das durch kohlensaures Natron aus der Lösung von schwefelsaurem Zink gefällte kohlensaure Zinkoxyd ist immer ein basisches Salz, oder richtiger eine Doppelverbindung des neutralen Salzes mit Zinkoxydhydrat.



Zinkchlorid:  $ZnCl_2$  (Chlorzink). — Entsteht durch Erhitzen von Zink in trockenem Chlorgas, oder durch Abdampfen der wässrigen Chlorzinklösung und Destillation der hinterbleibenden trocknen Masse. Das in dem einen oder anderen Falle erhaltene Destillat erstarrt zu einer weisslichen, durchscheinenden Masse

(Zinkbutter). Es zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und zerfließt, ist, wie in Wasser, so auch in Alkohol sehr leicht löslich. — Da es leicht schmilzt und sich bei  $400^{\circ}$  noch nicht verflüchtigt, so pflegt man sich des Chlorzinks statt des Oelbades zum Erhitzen von Stoffen auf constante höhere Temperaturen zu bedienen. Es siedet erst gegen  $700^{\circ}$ .

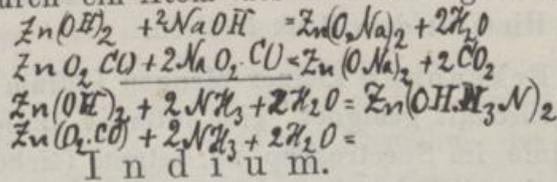
In wässriger Lösung erhält man das Chlorzink durch Auflösen von Zink in Salzsäure. Durch Eindampfen der Lösung zerfällt sich ein Theil des Salzes mit dem Wasser in Salzsäure, die sich verflüchtigt, und Zinkoxyd, welches sich mit dem Chlorid zu einem basischen Salze verbindet. Die concentrirte wässrige Lösung des Chlorzinks wirkt stark ätzend, zerfrisst das Papier und lässt sich deshalb nicht durch Papier filtriren. Sie wirkt zugleich antiseptisch, wird u. A. gebraucht, um Eisenbahnschwellen, die damit imprägnirt werden, zu conserviren. — Wird Zinkoxyd mit so viel concentrirter Chlorzinklösung verrührt, dass eine knetbare Mischung entsteht, so erhärtet dieselbe nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung durch Bildung von basischem Chlorzink zu einer schneeweissen Masse, welche, wenn zuvor noch feines Glaspulver eingemengt war, grosse Härte erlangt. Dieselbe wird als Zahnkitt benutzt. — Mit Ammoniakgas vereinigt sich wasserfreies Chlorzink zu Chlorzink-Ammoniak:  $ZnCl_2 \cdot NH_3$ .

$ZnCl_2$   
 $Zn(OH)_2$

**Schwefelzink:**  $ZnS$ . — Das in der Natur vorkommende Schwefelzink, die Zinkblende, ist gelbbraun gefärbt; das künstlich bereitete, durch Fällen eines löslichen Zinksalzes mit Schwefelammonium erhaltene Schwefelzink dagegen ist schneeweiss. Es wird von Salzsäure unter Entbindung von Schwefelwasserstoff gelöst und kann daher aus salzsaurer Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Wohl aber fällt dieses Gas aus einer Lösung von essigsäurem Zink alles Zink als Schwefelzink aus.

**Erkennung der Zinksalze.** Durch Glühen der Zinkverbindungen mit kohlen-säurem Natron auf der Kohle wird daraus Zink reducirt, welches dann sofort verbrennt und auf der Kohle einen weissen, in der Hitze gelb werdenden Beschlag von Zinkoxyd erzeugt. — Charakteristisch für das Zink ist ferner die weisse Farbe des Schwefelzinks, welches Schwefelammonium aus den Zinksalzen niederschlägt. Vom Eisen, Kobalt und Nickel ist es

leicht durch Fällen der gemeinschaftlichen Salzlösung mit Natronlauge im Ueberschuss zu trennen. Nur das Zinkoxyd löst sich in der Natronlauge auf, und kann hernach durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelzink daraus niedergeschlagen werden. — Wie von Natronlauge, wird gefälltes Zinkoxydhydrat oder kohlensaures Zink auch von Ammoniak und kohlensaurem Ammon im Ueberschuss, aufgelöst, wobei wahrscheinlich eine Zink-Ammoniumverbindung entsteht, d. h. eine solche, worin zwei Wasserstoffatome des Ammoniums durch ein Atom des zweiwerthigen Zinks substituirt sind.

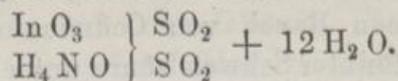


I n d i u m.

(Chemisches Zeichen: In. — Atomgewicht: 113·4.)

Das Indium gehört zu den seltensten Metallen; es ist in ausserordentlich kleinen Mengen in einigen Zinkblenden gefunden, aus welchen es bei ihrer Verarbeitung in das metallische Zink übergeht. Das Freiburger Zink enthält gegen 0·05 Proc. Indium. Es bleibt nach unvollständigem Auflösen solchen Zinks in Salzsäure, mit noch anderen Metallen zurück, und wird von diesen durch verschiedene Processe getrennt.

Es ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall von 7·4 specif. Gewicht, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure langsam, in Salpetersäure leicht löslich, schmilzt bei 176°, hält sich an der Luft unverändert, verbrennt in Glühhitze mit violetterm Lichte und bräunlichem Rauche. — Es fungirt in seinen Verbindungen als dreiwerthiges Element. Das Indiumoxyd:  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ist ein hellgelbes, bei Glühhitze rothbraunes Pulver. — Das Indiumoxydhydrat:  $\text{InO}_3\text{H}_3$ , wird aus Indiumsalzlösungen durch Ammoniak als weisser, gelatinöser, dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag gefällt, ist wie dieses in Natronlauge löslich. Das schwefelsaure Indiumoxyd:  $(\text{SO}_2)_3\text{O}_6\text{In}_2$ , hinterbleibt nach Eindampfen der Lösung als gummöse Masse, verbindet sich mit schwefelsaurem Ammon, nicht mit schwefelsaurem Kali, zu einem Ammoniak-Indiumalaun von der Zusammensetzung:



Indiumchlorid:  $\text{InCl}_3$ , wird durch gelindes Erhitzen von Indium im Chlorstrom als weisse, in glänzenden Krystallblättchen sublimirbare Masse erhalten, ist sehr zerfliesslich. — Schwefelindium:  $\text{In}_2\text{S}_3$ , bildet sich als braune, nicht schmelzende Masse durch Glühen einer Mischung von Schwefel und Indium. Aus neutralen oder mit essigsauerm Natron versetzten Indiumsalzlösungen fällt Schwefelwasserstoff Schwefelindium als gelben Niederschlag. Saure Indiumsalzlösungen werden durch Schwefelwasserstoff nicht oder unvollständig gefällt. Das Indium verhält sich in dieser Hinsicht dem Zink ähnlich.

Zur Erkennung kleiner Mengen Indium ist ganz besonders seine Eigenschaft geeignet, eine intensiv indigblaue (daher sein Name) Linie im Spectroskop zu zeigen (siehe die Spectraltafel), welche auch zur Entdeckung dieses Metalls die nächste Veranlassung gab.

---

## C a d m i u m.

(Chemisches Zeichen: Cd. — Atomgewicht: 112.)

Auch dieses Metall ist, wie das Indium, als Begleiter des Zinks in Zinkerzen gefunden. Dieselben enthalten gewöhnlich beträchtlich mehr davon, als vom Indium; der schlesische Galmei sogar bis zu 5 Proc. Es wird bei der Darstellung des Zinks als Nebenproduct erhalten, und ist, da es sich leichter verflüchtigt, als Zink, in den ersten Theilen des Destillats enthalten, welches beim Destilliren des Zinks übergeht. — Schwefelcadmium für sich kommt als mineralogische Seltenheit vor; das Mineral führt den Namen: Greenockit.

Das Cadmium ist ein zinnweisses, glänzendes Metall von 7.8 specif. Gewicht, schmilzt bei  $315^\circ$ , siedet bei  $770^\circ$ , unterscheidet sich vom Zink dadurch, dass es bei gewöhnlicher Temperatur sich auswalzen und zu feinem Draht ausziehen lässt, hält sich an der Luft unverändert, verbrennt in Glühhitze mit Glanz, und erzeugt einen braunen Rauch von Cadmiumoxyd. Es wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicke-

lung gelöst, leichter und schneller von Salpetersäure zu salpetersaurem Cadmiumoxyd.

Nur solche Salze des Cadmiums sind bekannt, worin es als zweiwerthiges Metall fungirt; es verhält sich also in dieser Beziehung wie das Zink. — Das Cadmiumoxyd:  $\text{CdO}$ , durch Verbrennen des Cadmiums an der Luft oder durch Glühen des salpetersauren Salzes gewonnen, ist ein braunes, amorphes Pulver, in Säuren löslich. — Cadmiumoxydhydrat:  $\text{CdO}_2\text{H}_2$ , fällt aus einem löslichen Cadmiumsalz auf Zusatz von Natronlauge als weisser Niederschlag aus, im Uebermaass des Fällungsmittels unlöslich, wodurch es sich vom Zinkoxydhydrat unterscheidet. Wie dieses wird es aber sehr leicht von Ammoniak aufgelöst.

Die Cadmiumoxydsalze sind mit Ausnahme des Schwefelcadmiums farblos. Schwefelsaures Cadmium:  $3\text{SO}_2\text{O}_2\text{Cd} + 8\text{H}_2\text{O}$ , bildet grosse, farblose, leicht lösliche Krystalle. — Das salpetersaure Salz krystallisirt in zerfliesslichen Prismen. — Das kohlen saure Cadmiumoxyd:  $\text{COO}_2\text{Cd}$ , wird aus der Lösung der vorigen Salze durch kohlen saures Natron als weisser, amorpher Niederschlag gefällt. — Cadmiumchlorid:  $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in farblosen, an der Luft verwitternden Prismen, ist leicht in Wasser löslich. — Schwefelcadmium:  $\text{CdS}$ , fällt aus den sauren Lösungen der Cadmiumsalze durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als schön gelber Niederschlag aus. Derselbe ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, wird aber durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst. — Von dem sehr ähnlich gefärbten, gelben Schwefelarsen unterscheidet sich das Schwefelcadmium dadurch, dass es von Schwefelalkalien und von Schwefelammonium nicht gelöst wird. — Vom Schwefelcadmium, als beständigem, gelbem Farbstoff, wird in der Oelmalerei Gebrauch gemacht.

### B l e i.

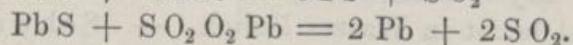
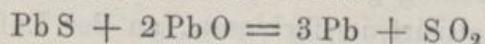
(Chemisches Zeichen: Pb. — Atomgewicht: 207.)

Das Blei kommt in mancherlei Verbindungen im Mineralreich vor, so in Verbindung mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Kohlensäure, Chromsäure, Molybdänsäure. Das wichtigste

Bleimineral, aus welchem hauptsächlich das Metall gewonnen wird, ist das den Namen Bleiglanz führende Schwefelblei.

Die Gewinnung des Bleies aus Bleiglanz geschieht durch Erhitzen mit Eisen, welches zum Schwefel viel stärkere Affinität besitzt, als das Blei. Auf dem Boden des Schachtofens, in welchem dieser Process durch ein Gebläsefeuer vollzogen wird, sammelt sich das schwerere, geschmolzene Blei an, darüber befindet sich die aus Schwefeleisen bestehende flüssige Schlacke, welche, leichter erstarrend, als das Blei, in Scheiben abgenommen wird.

Ein zweites, von jenem abweichendes Verfahren der Gewinnung des Metalls aus Schwefelblei besteht darin, dass man den Bleiglanz in einem Flammofen röstet, bis das Erz durch Aufnahme von Sauerstoff theilweise in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt ist. Die noch unverändertes Schwefelblei enthaltende Masse wird gut durchgemengt, und dann wird unter Abhaltung von Luft stärkeres Feuer gegeben. Dabei verbrennt der Schwefel des Schwefelbleies auf Kosten des Sauerstoffs vom zuvor gebildeten Bleioxyd wie auch vom schwefelsauren Bleioxyd zu schwefliger Säure; das reducirte Blei schmilzt herab:



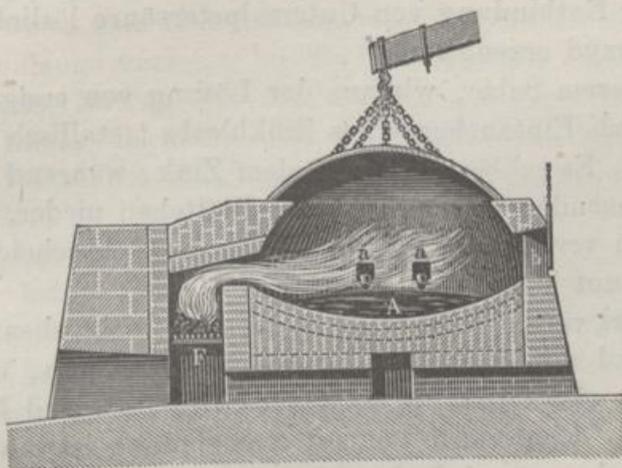
Das so gewonnene Blei enthält fast immer noch Silber. Wenn die Menge des letzteren hinreichend gross ist, so dass sich die Gewinnung desselben lohnt, so wird das Blei durch Oxydation in Bleioxyd (Bleiglätte) umgewandelt. Dies geschieht durch den Process des Abtreibens, auf dem sogenannten Treibherd (Fig. 48), einem muldenförmig gemauerten, mit beweglicher Haube bedeckten Herd, auf welchem das silberhaltige Blei *A* durch ein bei *F* erzeugtes Flammfeuer zum Schmelzen gebracht wird. Auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls wird durch Gebläseöffnungen *aa* fortwährend Luft getrieben, und dadurch das Blei zu Bleioxyd oxydirt. Letzteres schmilzt bei hinreichender Temperatur und wird durch seitliche Oeffnungen abgekrückt oder ablaufen gelassen, damit die eingeblasene Luft immer auf metallisches Blei trifft. Das Silber wird hierdurch nicht oxydirt, und die abfließende Bleiglätte ist frei davon. Wenn endlich alles Blei in Bleioxyd umgewandelt, und der zurückbleibende Silberkuchen nur noch von einer feinen Haut von Blei resp. Bleioxyd bedeckt ist, so schillert dieselbe einen Moment in den Regenbogenfarben, und

plötzlich kommt das blanke metallische Silber zum Vorschein. Diese glänzende Erscheinung ist Silberblick genannt.

Aus jener Bleiglätte, auch wohl Silberglätte genannt, wird das Blei, reiner als zuvor, durch Reduction mit Kohle gewonnen.

Das metallische Blei hat folgende Eigenschaften: Es ist von bläulichgrauer Farbe, stark glänzend, sehr weich, so dass es sich mit einem Messer schneiden lässt, und dass es auf Papier abfärbt, beim Darüberfahren einen grauen Strich erzeugt. Es ist dehnbar,

Fig. 48.



und lässt sich leicht zusammendrücken, zu Blättchen schlagen, und zu feinem, sehr biegsamem Draht ausziehen. Es besitzt jedoch nur geringe Festigkeit.

Es hat  $11\frac{1}{4}$  specif. Gewicht, schmilzt bei ohngefähr  $325^{\circ}$ , und verdampft in der Weissglühhitze, ohne jedoch sich destilliren zu lassen. An feuchter Luft wird es matt, und bedeckt sich mit einer dünnen, grauen Schicht von kohlensaurem Bleioxyd. Auch von Luft enthaltendem, reinem Wasser wird es angegriffen, und das Wasser wird dadurch etwas bleibaltig. Enthält das Wasser aber gewisse Salze, namentlich Gyps, gelöst, so verhindern diese die Oxydation, und in diesem Falle ist das durch Bleiröhren fortgeleitete Wasser frei von Blei. — Alle Bleiverbindungen, zumal die gelösten, sind giftig, daher ist ein Wasser, welches aus der Bleileitung Blei als saures kohlensaures Salz aufgenommen hat, bei anhaltendem Genuss der Gesundheit schädlich. — Will man sich überzeugen, ob einer Bleileitung entnommenes Wasser Blei enthält, so genügt es, Schwefelwasserstoffwasser hinzuzufügen, oder Schwe-

felwasserstoff einzuleiten. Ist Blei vorhanden, so wird Bräunung der Flüssigkeit durch gebildetes Schwefelblei eintreten, im anderen Falle bleibt dieselbe klar und ungefärbt.

Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken in der Kälte kaum auf Blei ein, auch beim Erhitzen greifen sie es wenig an. Heisse, concentrirte Schwefelsäure löst auch nur wenig, aber so viel davon auf, dass man die Schwefelsäure in Bleigefässen über eine gewisse Concentration hinaus nicht eindampfen darf (s. S. 183). Das beste Lösungsmittel für das Blei ist die Salpetersäure, welche damit unter Entbindung von Untersalpetersäure lösliches salpetersaures Bleioxyd erzeugt.

Aus diesem Salze, wie aus der Lösung von essigsaurem Blei wird es durch Eintauchen eines Zinkblechs metallisch wieder ausgeschieden. Es schlägt sich auf dem Zink, während dieses sich löst, in glänzenden, krystallinischen Blättchen nieder, welche sich baumähnlich verzweigen, weshalb man diese Abscheidung Bleibaum genannt hat.

Das Blei vereinigt sich mit Sauerstoff (nicht eben so mit den Haloiden und mit Schwefel) in drei Verhältnissen, und erzeugt damit Bleisuboxyd:  $Pb_2O$ , Bleioxyd:  $PbO$  und Bleisuperoxyd:  $PbO_2$ . Eine vierte Sauerstoffverbindung ist die Mennige:  $Pb_3O_4$ , welche man jedoch nicht als besondere Oxydationsstufe, sondern als Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd anzusehen hat.

**Bleisuboxyd:**  $Pb_2O$ , hat kaum ein anderes Interesse, als das seiner Existenz und Bildungsweise. Es ist ein dunkelgraues, indifferentes Pulver, entsteht durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd auf etwa  $300^{\circ}$  im Oelbade, bis kein Gas sich mehr entwickelt. Die Zersetzung des oxalsauren Bleies erhellt aus der Gleichung:

$$2 \begin{array}{l} COO \\ COO \end{array} \Bigg\} Pb = Pb_2O + 3CO_2 + CO. \quad - \quad \text{Das Bleisuboxyd oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft zu Bleioxyd, kann sich nicht mit Säuren verbinden, sondern zerfällt damit in Bleioxyd und metallisches Blei.}$$

**Bleioxyd:**  $PbO$  (Bleiglätte, Massicot). Ist eine gelbe, ziemlich leicht schmelzbare, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Substanz. Dieselbe entsteht durch Erhitzen von weissem Bleioxydhydrat, von salpetersaurem oder kohlen-saurem Bleioxyd,

so wie auch durch Oxydation des geschmolzenen Bleis an der Luft. Das im Handel vorkommende Bleioxyd, die Bleiglätte, ist durch Abtreiben des Bleis vom Silber gewonnen (s. S. 586).

Das Bleioxyd ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure und Essigsäure. Es ist eine kräftige Base, die meisten seiner Salze sind in Wasser unlöslich, weshalb wir das lösliche essigsaure Bleioxyd als Reagens zur Nachweisung der Säuren benutzen.

**Bleioxydhydrat:**  $PbO_2 \cdot H_2O$ , fällt als weisser, flockiger Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit so viel Natronlauge versetzt, bis die Lösung stark alkalisch reagiert (das essigsaure Natron hat auch alkalische Reaction), und ein Theil des Bleioxydhydrats vom überschüssigen Natron wieder gelöst ist. Verwendet man weniger Natronlauge, als zum vollständigen Ausfällen des Bleies erforderlich ist, so hält das Bleioxydhydrat unlösliches basisch-essigsaures Blei beigemengt. Das Bleioxydhydrat behält nach dem Auswaschen und Trocknen seine weisse Farbe, ist in Wasser ganz unlöslich, verbindet sich mit Säuren noch leichter, als das Bleioxyd, zieht sogar Kohlensäure aus der Luft an, geht durch Erhitzen unter Ausgabe von Wasser in Bleioxyd über.

**Mennige:**  $Pb_3O_4 = 2 PbO \cdot PbO_2$ . — Wird Bleioxyd an der Luft anhaltend bis zu  $400^\circ$  erhitzt, welche Temperatur nicht viel überschritten werden darf, so nimmt es Sauerstoff daraus auf, und verwandelt sich in das schöne, ziegelrothe Pulver, welches den Namen Mennige führt, und sowohl als Farbstoff, wie zu manchen anderen Zwecken Verwendung findet. Dieses Oxyd ist nicht fähig, gleich dem Bleioxyd sich mit Säuren zu besonderen Salzen zu verbinden; Salpetersäure wirkt zwar, und schon in der Kälte darauf ein, aber in der Weise, dass es der Verbindung Bleioxyd entzieht und braunes Bleisuperoxyd ungelöst zurücklässt. — Mit Salzsäure entwickelt die Mennige, da sie Bleisuperoxyd enthält, Chlor, indem alles Blei in Chlorblei übergeht. — Durch starkes Erhitzen wird sie in Sauerstoff und gelbes Bleioxyd zerlegt.

**Bleisuperoxyd:**  $PbO_2$ . Die Bildungsweise dieser Verbindung aus Mennige durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure ist eben besprochen. Sie hinterbleibt als braune Substanz, welche

nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, Auswaschen und Trocknen, ein eben so gefärbtes amorphes Pulver darstellt. Man erhält das Bleisuperoxyd auch aus dem salpetersauren Bleioxyd durch Fällen mit unterchlorigsauerm Natron. Es giebt kein Lösungsmittel für dasselbe, von Salpetersäure wird es eben so wenig, wie das analog zusammengesetzte und ähnlich sich verhaltende Mangansuperoxyd, angegriffen, mit Salzsäure entwickelt es Chlor, durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder für sich liefert es Sauerstoff, im ersteren Falle zugleich unlösliches, weisses, schwefelsaures Bleioxyd. — Mit trockner schwefliger Säure vereinigt es sich unter lebhafter Wärmeentwicklung und Feuererscheinung zu schwefelsaurem Blei (s. S. 175). — Wird Bleisuperoxyd mit Salpetersäure digerirt, und während des Erwärmens fein gepulverter Zucker in kleinen Mengen eingetragen, so giebt jenes die Hälfte seines Sauerstoffs an den Zucker ab, um denselben zu Kohlensäure und Wasser zu oxydiren, und man erhält schnell eine klare Lösung von salpetersaurem Bleioxyd.

---

### Bleisalze.

Nur solche Bleisalze sind bekannt, welche das zweiwerthige Blei als positiven Bestandtheil enthalten; Salze von vierwerthigem Blei sind noch nicht dargestellt; möglich, dass ein dem Bleisuperoxyd correspondirendes Vierfach-Chlorblei existirt, welches durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Bleisuperoxyd entstehen könnte, aber dasselbe ist so unbeständig, dass es nicht hat isolirt werden können.

Die Bleisalze sind zum grossen Theile in Wasser unlöslich. Zu den löslichen gehören das salpetersaure, chloresäure und unterschwefelsaure Blei, auch das eigentlich zu den organischen Verbindungen zählende essigsäure Blei, welches vorzugsweise zur Herstellung der Bleisalze benutzt wird. Seine Beschreibung möge daher unter den anderen Bleisalzen schon hier Platz finden. — Eine grosse Zahl derselben findet in der Technik, wie in der Medicin Anwendung. — Alle Bleisalze, und besonders die in Wasser löslichen, sind giftig, letztere zeichnen sich durch einen auffallend süssen Geschmack aus.

**Schwefelsaures Bleioxyd:**  $\text{SO}_2 \text{O}_2 \text{Pb}$  (Bleivitriol). — Es findet sich in der Natur krystallisirt als Vitriolbleierz isomorph mit Schwerspath, und wird künstlich durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure, oder einem schwefelsauren Salze, als schwerer, weisser Niederschlag erhalten. Es ist sehr wenig löslich in Wasser und verdünnten Säuren, ziemlich löslich in heisser concentrirter Schwefelsäure. Am Besten und in reichlicher Menge löst sich das schwefelsaure Blei in basisch-weinsaurem Ammoniak, wenn man es mit Weinsäure übergiesst und dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzufügt. — Mit schwefelsaurem Ammon bildet es gleichfalls ein lösliches krystallisirendes Doppelsalz, welches aber durch Wasser unter Abscheidung von schwefelsaurem Blei zersetzt wird.

**Salpetersaures Bleioxyd:**  $(\text{NO}_2)_2 \text{O}_2 \text{Pb}$ , durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten, krystallisirt nach dem Eindampfen der etwas freie Säure enthaltenden Lösung in farblosen, durchsichtigen, harten Octaëdern ohne Krystallwasser. Es ist in Wasser löslich, in concentrirter Salpetersäure unlöslich, und wird durch diese, aus concentrirter wässriger Lösung krystallinisch niedergeschlagen. — Die wässrige Lösung nimmt beim Kochen mit gepulvertem Bleioxyd davon auf, und verwandelt sich in ein gleichfalls krystallisirendes, aber schwer lösliches basisches Salz von der Zusammensetzung:  $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2 \text{Pb}$ . — In der Hitze zerfällt das salpetersaure Salz in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure (s. S. 228).

**Phosphorsaures Bleioxyd:**  $(\text{PO})_2 \text{O}_6 \text{Pb}_3$ , fällt beim Vermischen eines löslichen Bleisalzes mit phosphorsaurem Natron als weisser Niederschlag aus, ist in Wasser und Essigsäure unlöslich. Es geht mit anderen Bleisalzen, z. B. salpetersaurem Blei, auch Chlorblei, Doppelsalze ein. Zu diesen Doppelsalzen gehört der im Mineralreich vorkommende Pyromorphit:  $3 (\text{PO})_2 \text{O}_6 \text{Pb}_3 + \text{Pb Cl}_2$ .

**Kieselsaures Bleioxyd:** Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen in fast allen Verhältnissen zu einer glasigen Masse zusammen, welche einen wesentlichen Bestandtheil des Flintglases und des Strass (s. d. S. 477) bildet. Eine chemische Verbindung der Kieselsäure mit Bleioxyd in constantem Atomgewichtsverhältnisse ist noch nicht dargestellt worden.

Kohlensaures Bleioxyd:  $\text{COO}_2 \text{Pb}$  (Bleiweiss) kommt in der Natur als Weissbleierz (Cerussit) vor, welches rhombische, mit dem Arragonit isomorphe Krystalle bildet. Es ist ein schneeweisses, schweres, als Malerfarbe geschätztes, in Wasser unlösliches Pulver, durch Fällen eines Bleisalzes mit kohlensaurem Natron leicht zu erhalten. Es wird fabrikmässig dargestellt nach einem Verfahren, welches auf der Erfahrung beruht, dass aus einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd Kohlensäure das Bleioxyd als kohlensaures Salz niederschlägt, welches in jenem basischen Salze mehr vorhanden ist, als in neutralem essigsaurem Blei.

Man bereitet aus fein gepulverter Bleiglätte durch Kochen mit verdünnter Essigsäure eine Lösung von neutralem essigsaurem Blei, welches die Fähigkeit hat, bei fernem Erhitzen mit Bleioxyd von diesem noch mehr chemisch zu binden, und in ein ebenfalls lösliches basisches Salz überzugehen. Durch Einleiten von Kohlendioxidgas in die Lösung dieses letzteren fällt kohlensaures Blei nieder; die davon abfiltrirte, klare Flüssigkeit enthält wieder neutrales essigsaures Blei, welches durch Kochen mit Bleioxyd auf's Neue in basisches Salz verwandelt wird u. s. f. Auf diese Weise können mit einer kleinen Menge Essigsäure grosse Mengen Bleiweiss hergestellt werden.

Eine andere, ältere Methode, das holländische Verfahren genannt, weil es zuerst und anfangs vorzugsweise in Holland befolgt ist, beruht gleichfalls auf der Zersetzung des basisch essigsauren Bleies durch Kohlensäure, aber die Ausführung ist eine andere, und das Product von jenem in seiner Zusammensetzung verschieden. Dies Verfahren ist folgendes. Spiralförmig gerollte Bleiplatten werden in hohe glisirte Töpfe gestellt, deren Boden mit einer Schicht Essig bedeckt ist, und, mit einem Bleideckel lose verschlossen, in Pferdemist eingebettet. Nach mehreren Wochen zeigen sich die Bleiplatten beim Oeffnen der Gefässe stark corrodirt, und mit einer weissen Rinde von kohlensaurem Blei incrustirt, welche sich durch Klopfen ablöst. Die Bleiplatten werden dann der nämlichen Procedur unterworfen, bis sie ganz zerfressen und in kohlensaures Blei verwandelt sind. Der Process ist einfach. Die in den Töpfen befindliche von warmem Pferdemist umgebene Essigsäure verdunstet, und bildet unter dem gleichzeitig oxydierenden Einflusse des Sauerstoffs der Luft mit dem Blei basisch essig-

saures Blei; dieses wird von der Kohlensäure und dem kohlen-sauren Ammon, die sich aus dem Pferdemist durch Fäulniss entwickeln, in basisch kohlen-saures Blei umgewandelt, welches an der Oberfläche der Platten haften bleibt, aber durch Klopfen abfällt. — Das so bereitete basisch kohlen-saure Bleioxyd von der Zusammensetzung:  $2\text{CO}_2\text{Pb} + \text{PbO}_2\text{H}_2$ , ist als Malerfarbe mehr geschätzt, als das auf dem anderen Wege erzeugte Bleiweiss; die Farbe ist schöner und deckt besser.

**Essigsäures Bleioxyd:** (Bleizucker):  $\bar{\text{A}}_2\text{O}_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Das Zeichen  $\bar{\text{A}}$  in dieser Formel ist das abgekürzte Symbol für das Essigsäureradical von der Zusammensetzung:  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ , welches für die Essigsäure:  $\bar{\text{A}}\text{OH}$ , dieselbe Bedeutung hat, wie das Nitryl:  $\text{NO}_2$ , für die Salpetersäure:  $(\text{NO}_2)\text{OH}$ . — Man erhält das neutrale essigsäure Bleioxyd durch Auflösen von gepulverter Bleiglätte in etwas überschüssiger Essigsäure; es krystallisirt nach dem Eindampfen in farblosen, klaren, glänzenden Prismen von intensiv süßem Geschmack. Es ist von allen Bleisalzen das in Wasser löslichste; auch Alkohol löst es auf. — Beim Kochen mit Bleioxyd nimmt es mehr davon auf, und bildet damit verschiedene basische Salze, von denen das an Bleioxyd reichste in Wasser unlöslich ist. Die basische Verbindung, welche auf 1 Mol. neutrales Salz 1 Mol. Bleioxydhydrat enthält:  $\bar{\text{A}}_2\text{O}_2\text{Pb} + \text{PbO}_2\text{H}_2$ , heisst Bleiessig. Sie reagirt alkalisch, und giebt beim Einleiten von Kohlensäure an diese die Hälfte des Bleies ab.

**Chromsaures Bleioxyd:**  $\text{CrO}_2\text{O}_2\text{Pb}$ , kommt im Mineralreich schön krystallisirt als Rothbleierz vor, wird künstlich durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit chromsaurem oder dichromsaurem Kali als schön gelber Niederschlag erhalten, welcher, getrocknet, im Handel den Namen Chromgelb führt. Dieses Salz ist als Farbstoff sehr geschätzt und findet mannigfache Verwendung. Es schmilzt beim Erhitzen, und giebt in hoher Temperatur Sauerstoff aus. — Durch Digeriren des Chromgelbs mit Kalilauge, oder auch durch Kochen mit chromsaurem Kali wird ihm Chromsäure entzogen, und es entsteht ein basisches Salz, Verbindung des neutralen Salzes mit Bleioxydhydrat, von hochrother, fast zinnoberrother Farbe, Chromroth, auch Chromzinnober genannt. Dasselbe wird ebenfalls als Malerfarbe benutzt.

**Bleichlorid:**  $\text{Pb Cl}_2$ , wird kurzweg Chlorblei genannt, weil nur diese eine Verbindung von Blei mit Chlor existirt. Dieses in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösliche Salz setzt sich auf Zusatz von Salzsäure oder einem löslichen Chlormetall zu der wässriger Lösung von essigsaurem Blei, als schwerer, weisser, flockiger Niederschlag ab; es krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung beim Erkalten in farblosen, glänzenden Blättchen oder Nadeln zum grössten Theile aus. Es schmilzt beim starken Erhitzen und erstarrt beim Erkalten zu einer hornähnlichen, mit dem Messer schneidbaren Masse.

Das Chlorblei vereinigt sich mit Bleioxyd in mehreren Verhältnissen zu basischen Salzen, deren einige, z. B. das Casseler Gelb, als Malerfarbe dienen. Letzteres wird durch Erhitzen von Salmiak mit Bleiglätte erhalten. Durch Kochen einer wässrigen Lösung von Chlorblei mit Bleioxydhydrat wird alles Chlorblei als basisches Salz unlöslich ausgeschieden.

**Jodblei:**  $\text{Pb J}_2$ , fällt durch Vermischen von essigsaurem Blei und Jodkaliumlösung mit citrongelber Farbe nieder. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Kochendes Wasser löst mehr davon auf. Diese Lösung ist farblos, lässt aber beim Erkalten das gelöste Jodblei in goldgelben, glänzenden Blättchen fallen. — Es geht mit Jodkalium ein lösliches Doppelsalz ein.

**Cyanblei:**  $\text{Pb Cy}_2$ , fällt aus Bleisalzlösung auf Zusatz von wenig Cyankalium als weisser, flockiger Niederschlag aus, ist in überschüssigem Cyankalium löslich. Die Lösung enthält das krystallisirende Doppelsalz:  $2 \text{K Cy} \cdot \text{Pb Cy}_2$ .

**Schwefelblei:**  $\text{Pb S}$ . Diese in der Natur verbreitetste Bleiverbindung führt den Namen Bleiglanz, krystallisirt in bleigrauen Würfeln, häufig mit Octaëderflächen. Die krystallinischen derben Massen führen den Namen Bleischweif.

Dieselbe Verbindung fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Bleisalzlösung als schwarzer, amorpher Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen die schwarze Farbe behält. Sie ist beim Erhitzen unter Abschluss der Luft unzersetzt schmelzbar, bei Luftzutritt oxydiren sich Schwefel und Blei zu schwefliger Säure und zu schwefelsaurem Bleioxyd neben Bleioxyd. — Salzsäure greift das Schwefelblei wenig an, von verdünnter Salpeter-

säure wird es gelöst zu salpetersaurem Blei und Schwefel, welcher durch längeres Kochen mit Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt wird, die dann weisses schwefelsaures Blei erzeugt.

Zahlreiche Verbindungen von Bleisulfosalzen, besonders mit Schwefelantimon, in denen das Schwefelblei als Basis fungirt, kommen im Mineralreich vor, z. B. Zinkenit, Federerz, Boulangerit u. a., sämmtlich Schwefelantimon-Bleiverbindungen, welche die Bestandtheile in verschiedenen Verhältnissen enthalten.

Ausser den Bleioxydsalzen, in welchen das Bleioxyd die Basis ist, giebt es noch eine Classe von Salzen, in denen es als Säure fungirt. Diese Verbindungen entstehen durch Digeriren von Bleioxydhydrat mit den wässrigen Alkalien, so wie mit Kalk- und Barytwasser. Jenes löst sich darin leicht auf. Die betreffenden Salze, z. B. das Bleioxyd-Kali von der muthmaasslichen Zusammensetzung:  $K_2O_2Pb$ , sind noch nicht so rein erhalten worden, dass man ihre Zusammensetzung genau hat ermitteln können.

**Legirungen des Bleis.** — Das Blei findet nicht nur für sich zur Bereitung von Bleiröhren (für Wasser- und Gasleitungen), von Platten, von Kesseln und zahlreichen anderen Geräthschaften vielfältige Verwendung, sondern wird auch zur Herstellung verschiedener technisch wichtiger Legirungen benutzt. Eine der wichtigsten und bekanntesten ist die Legirung mit Antimon, woraus die Buchdruckerlettern gefertigt werden, daher Letternmetall genannt. Dasselbe enthält auf 100 Thle. Blei 10 bis 25 Gewichtstheile Antimon. Es ist leicht schmelzbar und ziemlich hart. — Mit kleinen Mengen, höchstens 0.8 Proc. Arsen vereinigt, bekommt das Blei die Eigenschaften, welche es zur Bereitung von Schrot geeignet machen. — Die Legirungen des Bleies mit Zinn sollen bei diesem Metall besprochen werden.

**Erkennung der Bleisalze.** Wenige Metalle sind so leicht zu erkennen und nachzuweisen, auch von anderen Metallen zu trennen, wie das Blei. Vor dem Löthrohr, für sich oder gemischt mit kohlensaurem Natron, auf der Kohle erhitzt, werden die Bleisalze zu metallischem Blei reducirt, welches, zu ductilen kleinen Kugeln schmelzend, in der Oxydationsflamme Bleioxyd liefert, auf der Kohle als gelber Beschlag sichtbar. In der Boraxperle, wie in anderen Gläsern, löst sich das Bleioxyd ohne Farbe.

Aus wässrigen oder sauren Lösungen der Bleisalze wird das Metall durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefelblei gefällt, durch Schwefelsäure als unlösliches, weisses, schwefelsaures Salz, durch Salzsäure als weisses, in heissem Wasser lösliches, und daraus krystallisirendes Chlorblei, durch Jodkalium als gelbes, ebenfalls in heissem Wasser lösliches Jodblei, durch Natronlauge als weisses, im überschüssigen Natron lösliches Bleioxydhydrat. — Ammoniak bewirkt in der wässrigen Lösung von essigsauerm Blei keine, oder erst nach einiger Zeit eine geringe Fällung, aber aus salpetersaurer Bleilösung schlägt es sofort weisses, basisch-salpetersaures Bleioxyd nieder. — Die gelbe Fällung, welche dichromsaures Kali in den Bleisalzen hervorbringt, erzeugt dasselbe auch mit den Wismuthsalzen.

Die Trennung des Bleis von den übrigen durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metallen wird am Besten durch Schwefelsäure mit Zusatz von Alkohol bewirkt. Das schwefelsaure Blei ist in Wasser etwas löslich, aber unlöslich in Alkohol.

### Thallium.

(Chemisches Zeichen: Tl. — Atomgewicht: 204.)

Das Thallium ist ein höchst merkwürdiges Metall, es hat unter den übrigen Metallen nicht seines Gleichen, denn es vereinigt in sich die Eigenschaft zweier Elemente, und zwar solcher, deren chemische und physikalische Eigenschaften kaum heterogener gedacht werden können. Auf der einen Seite hat es viel Aehnlichkeit mit dem Blei, auf der andern Seite zeigt es bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit dem Kalium.

Mit dem Blei theilt es das fast gleich hohe Atomgewicht und specifische Gewicht, die Eigenschaft, aus seinen Salzlösungen durch Zink metallisch ausgeschieden zu werden, die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff (aus ganz neutralen Lösungen), die Schwerlöslichkeit seines Chlorürs, die Unlöslichkeit seiner Jodverbindung. Auch seine schwefelsaure Verbindung ist in Wasser schwer löslich, wenschon bei Weitem nicht so, wie das schwefelsaure Blei.

Vom Blei verschieden zeigt es sich darin, dass es in jenen

Verbindungen als einwerthiges Element fungirt. Als solches hat es mit dem Kalium Aehnlichkeit, welche sich besonders in folgenden Punkten documentirt.

Vermag es auch das Wasser nicht eben so, wie das Kalium, zu zersetzen, so löst es sich doch leicht in lufthaltigem Wasser auf unter Bildung von Thalliumoxydulhydrat, welches, in Wasser leicht löslich, diesem stark alkalische Reaction verleiht.

Im höchsten Grade merkwürdig und überraschend ist die Wahrnehmung, dass das sonst dem Blei so ähnliche Thallium mit Kohlensäure ein in Wasser lösliches, sogar alkalisch reagirendes Salz liefert. — Vor nicht länger, als 15 Jahren, wo zuerst das Thallium studirt worden ist, war man allgemein der Ansicht, und galt es als zweifellos, dass nur die Alkalimetalle in Wasser lösliche kohlensaure Salze zu erzeugen vermöchten, am Wenigsten traute man diese Fähigkeit einem schweren Metalle zu; und noch mehr, Niemand hätte früher gedacht, dass das schwefelsaure Salz eines schweren Metalls fähig sei, das schwefelsaure Kali im Alaun zu ersetzen; wir wissen jetzt, dass das schwefelsaure Thalliumoxydul mit schwefelsaurem Aluminiumoxyd einen wahren Alaun, den Thalliumalaun, erzeugt. — Wie Chlorkalium vermag auch das Thalliumchlorür mit Platinchlorid ein dem Kaliumplatinchlorid entsprechendes, in Wasser unlösliches Doppelsalz zu bilden, das Thallium-Platinchlorid.

Das Thallium ist ein seltenes Element, es ist zwar in mancherlei Erzen, auch in Mineralwässern nachgewiesen, aber überall finden sich nur kleine Mengen davon. Am reichsten daran ist das Crookesit genannte Mineral (nach Crookes, dem Entdecker des Thalliums), aber dieses bis zu 18 Procent Thallium enthaltende Mineral ist sehr selten. Das ergiebigste Material zur Darstellung des Metalls sind manche Schwefelkiese, auch Kupferkiese. Wenn solche, Thallium führende Kiese, welche immerhin nur sehr kleine Mengen davon enthalten, zur Schwefelsäurefabrikation benutzt werden, so geht bei dem Rösten derselben der geringe Thalliumgehalt in den Flugstaub über und gelangt so bis in die Bleikammern; der auf dem Boden derselben sich absetzende Schlamm ist dann thalliumhaltig.

Der Flugstaub und Schlamm werden mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, welche Thalliumoxydul aufnimmt; aus der ein-

gedampften Salzlösung fällt auf Zusatz von Salzsäure Thalliumchlorür nieder, welches durch Abfiltriren und Auswaschen rein gewonnen wird. Dieses Chlorthallium wird durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wieder in — nun reines — schwefelsaures Salz übergeführt; aus der Lösung des durch Umkrystallisiren von der beigemengten Säure befreiten schwefelsauren Thalliumoxyduls wird durch eingetauchtes Zinkblech das Thallium gefällt. Man erhält es als krystallinische, schwammige Masse; dieselbe wird dicht zusammengepresst, und dann in einem Tiegel geschmolzen.

Das so gewonnene Thallium ist auf frischer Schnittfläche zinnweiss, sehr weich, und lässt sich wie Blei mit einem Messer schneiden, schon mit dem Nagel ritzen, färbt beim Reiben auf Papier ab; es hat 11.9 specif. Gewicht, schmilzt bei 290°, und nimmt in Rothglühhitze Gaszustand an. Es läuft an der Luft schnell an, und bedeckt sich mit einer Oxydschicht. Trotz seiner beträchtlichen Affinität zum Sauerstoff vermag es Wasser, selbst bei Siedhitze nicht zu zersetzen. Es hält sich in luftfreiem Wasser lange Zeit mit glänzender Oberfläche, und wird deshalb am Besten unter Wasser aufbewahrt. — Ist das Wasser der Luft ausgesetzt, so erfährt das Thallium Oxydation unter Bildung von Thalliumoxydulhydrat und kohlen-saurem Thalliumoxydul, welche beide in Lösung gehen. — Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es leicht gelöst, weniger leicht von Salzsäure wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorthalliums.

Thallium geht mit Sauerstoff, den Haloiden und Schwefel zwei Reihen von Verbindungen ein, die Thallür- und Thallid-salze. In der einen Reihe fungirt es als einwerthiges, in der andern als dreiwertiges Element; die ersteren sind die beständigeren; auch ist das Oxydul eine viel stärkere Basis, als das sauerstoffreichere Oxyd. Das Verhältniss ist ein ähnliches, wie zwischen dem Eisenoxydul und dem Eisenoxyd. — Die Thalliumverbindungen sind sehr giftig!

**Thallürverbindungen.** — Bleibt Thallium längere Zeit mit Wasser bedeckt, zu welchem kohlen-säurefreie Luft oder Sauerstoff Zutritt hat, so bekommt die wässrige Flüssigkeit bald stark alkalische Reaction durch gelöstes Thalliumoxydulhydrat:  $TlOH$ , welches nach Concentriren durch Abdampfen, mit 1 Mol. Wasser,

in gelben, rhombischen Prismen krystallisirt. Man gewinnt es rascher und reichlicher durch Fällen von schwefelsaurem Thalliumoxydul mit Aetzbaryt, und Eindampfen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung. — Es ist, wie in Wasser, so auch in Alkohol löslich. — Beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  zerfällt es in Wasser und Thalliumoxydul:  $Tl_2O$ , ein schwarzes, bei  $300^{\circ}$  zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzendes Pulver, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, und sich mit Wasser wieder in Thalliumoxydulhydrat verwandelt.

Das schwefelsaure Thalliumoxydul:  $SO_2 \begin{matrix} O Tl \\ O Tl \end{matrix}$ , krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, mit dem schwefelsauren Kali isomorph, verbindet sich mit schwefelsaurem Aluminiumoxyd zu Thalliumalaun:  $AlO_3 \begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} + 12 H_2O$  (vgl. S. 503).

Phosphorsaures Thalliumoxydul:  $(PO)_3 Tl_3$ . — Versetzt man eine neutrale Thallürsalzlösung mit phosphorsaurem Natron, und fügt dann einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu, so beginnt eine Krystallausscheidung, welche nach kurzer Zeit das ganze Gefäß erfüllt. Die Krystalle sind lange, glänzende Prismen von obiger Zusammensetzung, in Wasser schwer, in Ammonsalzen leicht löslich.

Das kohlen-saure Thalliumoxydul:  $CO_2 Tl_2$ , wird durch Sättigen einer Lösung von Thalliumoxydulhydrat mit Kohlensäure gewonnen, krystallisirt nach dem Eindampfen der Lösung in langen, farblosen, glänzenden Prismen. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch. Durch Erhitzen verliert das feste Salz Kohlensäure, und verwandelt sich in Thalliumoxydul.

Thalliumchlorür:  $TlCl$ , fällt beim Vermischen eines löslichen Thallürsalzes mit Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag zu Boden; ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, setzt sich aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen Krystallen ab. Es ist leicht schmelzbar und flüchtig. — Mit Platinchlorid liefert es ein dem Kaliumplatinchlorid analog zu-

sammengesetztes, in Wasser fast ganz unlösliches, gelbes Doppelsalz, das Thalliumplatinchlorid, von der Zusammensetzung:  $2 \text{ Tl Cl} \cdot \text{Pt Cl}_4$ .

Das Thalliumjodür:  $\text{TlJ}$ , ist in Wasser gleich dem Jodblei fast ganz unlöslich, fällt auf Zusatz von Jodkalium zu der Lösung eines Thallürsalzes als gelber, amorpher Niederschlag aus.

Einfach-Schwefelthallium:  $\text{Tl}_2 \text{S}$ , fällt aus einer Thallürsalzlösung auf Zusatz von Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag aus, in überschüssigem Schwefelammonium unlöslich. Aus essigsauerm Thalliumoxydul wird es auch durch Schwefelwasserstoff gefällt.

**Thallidverbindungen.** — Das Thalliumoxyd und -oxydhydrat sind im Gegensatze zu dem Thalliumoxydul und -oxydulhydrat in Wasser unlöslich, werden aber von Säuren gelöst und liefern damit Thallidsalze. — Das Thalliumoxydhydrat:  $\text{TlO} \cdot \text{OH}$ , wird durch Digeriren von frisch gefälltem Thalliumchlorür mit unterchlorigsaurem Natron als braunes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Es zerfällt schon bei  $100^\circ$  in Wasser und Thalliumoxyd:  $\text{Tl}_2 \text{O}_3$ , ein schwarzes, ebenfalls in Wasser unlösliches Pulver, in Salzsäure löslich; es verbindet sich damit zu Thalliumchlorid. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoff zu Thalliumoxydulsalz. Durch Glühen zerfällt es in Thalliumoxydul und Sauerstoff.

Das schwefelsaure Thalliumoxyd:  $(\text{SO}_2)_3 \text{O}_6 \text{Tl}_2 + 7 \text{H}_2 \text{O}$ , krystallisirt in farblosen, dünnen Blättchen, wenn man Thalliumoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung verdampft. Es verliert beim Erhitzen auf  $220^\circ$  nur 6 Mol. Wasser, wird durch Wasser schon in der Kälte unter Abscheidung von Thalliumoxydhydrat zersetzt. — Mit schwefelsaurem Kali bildet es ein schwer lösliches, krystallinisches Doppelsalz, welches aber kein Alaun ist. — Das Thalliumchlorid:  $\text{TlCl}_3$ , bildet sich aus dem Chlorür durch gelindes Erhitzen im Chlorgas oder durch Auflösen des Oxydhydrats in Salzsäure, krystallisirt aus wässriger Lösung mit 1 Mol. Wasser in farblosen, leicht löslichen, zerfliesslichen Prismen, zerlegt sich durch Erhitzen in Chlor und Thalliumchlorür. — Mit Thalliumchlorür zusammen krystallisirt es in schwer löslichen, grünlich gelben, perlmuttglänzenden Blättchen.

Das Dreifach-Schwefelthallium:  $Tl_2S_3$ , durch Schmelzen von Thallium mit überschüssigem Schwefel dargestellt, ist eine schwarze, leicht schmelzbare, schon bei Sommertemperatur weiche Masse, in niedriger Temperatur spröde.

**Erkennung der Thalliumsalze.** — Die Thalliumverbindungen haben, wie aus Obigem hervorgeht, so charakteristische Eigenschaften, dass es nicht schwer ist, ihre Gegenwart zu erkennen und sie von den Verbindungen anderer Elemente zu trennen. Die Nichtfällbarkeit derselben durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen, die Löslichkeit des schwefelsauren Thalliumoxyduls in heissem Wasser, die Schwer- resp. Unlöslichkeit der Chlor- und Jodverbindung, die Löslichkeit des Thalliumoxyduls und des kohlen-sauren Salzes in Wasser bieten dazu die besten Mittel.

Die Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Thalliumsalzen ist mit dem Spectroskop zu erkennen. Das Thallium zeigt im Spectroskop eine einzige, intensiv grüne Linie (s. die Spectraltafel). Eben diese hat zur Entdeckung des Metalls, wie auch zu seinem Namen (*θάλλειν*, grünen) geführt.

## W i s m u t h.

(Chemisches Zeichen: Bi. — Atomgewicht: 210.)

Dieses Metall kommt in der Natur wenig verbreitet vor, zum Theil gediegen, meist in Begleitung von Kobalt- und Nickelerzen, z. B. in Schneeberg in Sachsen; die dortigen Blaufarbenwerke produciren die Hauptmenge des im Handel vorkommenden Wismuths. Die Erze werden geröstet, und die gebildeten Oxyde in den Smalteöfen (S. 574) mit Kohle und anderen Zusätzen verschmolzen; man erhält neben der Smalte und Kobaltspeise zu unterst einen Metallregulus von fast reinem Wismuth. Von geringen Beimengungen kann es durch langsames Umschmelzen auf geneigten eisernen Platten befreit werden. — Andere Hüttenwerke isoliren das Wismuth auf nassem Wege, wodurch es chemisch rein erhalten wird; man bereitet das in Wasser unlösliche basisch-salpetersaure Wismuth durch Fällen einer salpetersauren Wismuthlösung mit

viel Wasser, und reducirt daraus das Metall durch Glühen mit einem Gemenge von kohlen-saurem Natron und Kohle.

Das Wismuth ist ein grauweisses Metall mit einem Stich ins Röthliche, spröde und deshalb leicht zu pulvern, ferner ausgezeichnet durch seine Neigung zu krystallisiren. Schmilzt man es in einem Tiegel und giesst man, wenn die geschmolzene Substanz auf der Oberfläche erstarrt ist, nach Durchstossen der erstarrten Schicht den flüssigen Theil aus, so finden sich gerade so, wie bei gleicher Behandlung des Schwefels, die Wände des Tiegels nach Zerschlagen desselben mit schönen grossen, in verschiedenen Regenbogenfarben schillernden Wismuthkrystallen bedeckt. Die Farben rühren von einer sehr dünnen Oxydschicht her, womit sich das heisse Metall beim Eindringen der Luft in den Tiegel bekleidet. — Die Krystalle sind Rhomboëder, deren Winkel denen des Würfels so nahe kommen, dass man früher der Meinung war, das Wismuth krystallisire im regulären Systeme.

Das Wismuth hat nahezu 10.0 specif. Gewicht, es gehört zu den leicht flüssigen Metallen, schmilzt schon bei  $264^{\circ}$  und theilt mit dem Wasser die Eigenschaft, beim Uebergange aus dem flüssigen Zustande in den festen sich auszudehnen. In sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich, ohne sich destilliren zu lassen, verbrennt beim Glühen an der Luft zu gelbem Wismuthoxyd. — Von Salzsäure wird es nicht angegriffen, auch Schwefelsäure wirkt nur wenig darauf ein, aber von Salpetersäure und von Königswasser wird es leicht gelöst zu salpetersaurem Wismuthoxyd resp. Wismuthchlorid.

Das Wismuth verbindet sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff, zu Wismuthoxydul:  $\text{BiO}$ ; Wismuthoxyd:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , und Wismuthsäure:  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ? (im hypothetisch wasserfreien Zustande). Unter diesen ist eigentlich nur das Wismuthoxyd von Bedeutung.

Das Wismuthoxydul:  $\text{BiO}$ , scheidet sich als grauer Niederschlag ab durch Zusatz von Natronlauge zu einem Gemisch von Wismuthchlorid und Zinnchlorür. Das dadurch entstehende Zinnoxidulhydrat entzieht dem gleichfalls erzeugten Wismuthoxydhydrat einen Theil des Sauerstoffs, und bildet damit Zinnoxidhydrat unter Abscheidung von Wismuthoxydul. Letzteres hat den Charakter eines Suboxyds; Säuren machen es in Wismuthid-salz und metallisches Wismuth zerfallen.

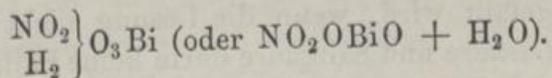
**Wismuthoxyd:**  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , bleibt nach Glühen von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd als gelbes, dem Bleioxyd ähnliches Pulver zurück. Es schmilzt in noch höherer Temperatur zu einer nach dem Erkalten krystallinischen Masse, wird von Salpetersäure und Salzsäure, auch von Schwefelsäure, unter Bildung der betreffenden Salze leicht gelöst.

**Wismuthoxydhydrat:**  $\text{BiOOH}$ , fällt durch Vermischen eines wässrigen Wismuthsalzes mit Natronlauge als weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslicher, aber in Säuren löslicher Niederschlag aus. Das nach dem Trocknen weisse Pulver verliert beim Erhitzen Wasser, und liefert gelbes Wismuthoxyd.

**Wismuthsäure,** vielleicht richtiger als Wismuthsuperoxyd zu bezeichnen, ist ein rothes, schweres Pulver; es entsteht, wenn man in Natronlauge, welche weisses Wismuthoxydhydrat suspendirt enthält, Chlor einleitet und das dunkel gefärbte Product mit verdünnten Säuren vom Alkali befreit. Die Verbindung giebt durch Erhitzen Sauerstoff aus, und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Das Wismuthoxyd hat, in Uebereinstimmung mit den anderen Sesquioxyden, schwach basische Eigenschaften, und wird schon durch Wasser, welches in diesem Falle als Basis fungirt, aus seinen Salzen partiell abgeschieden. Es sind nur wenige Wismuthsalze bekannt.

**Salpetersaures Wismuthoxyd:**  $(\text{NO}_2)_3\text{O}_3\text{Bi} + 5\text{H}_2\text{O}$ . — Metallisches Wismuth wird von Salpetersäure unter Entbindung von Untersalpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, aus welcher nach Verdampfen jenes Salz in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen sich abscheidet. Dasselbe wird von wenig Wasser, zumal nach Zusatz von etwas Salpetersäure, klar gelöst; viel Wasser erzeugt, ähnlich wie in der Lösung von Antimonchlorid, einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus zarten, seideglänzenden Schuppen besteht. Derselbe ist basisches salpetersaures Wismuthoxyd:



Dieses unlösliche Salz führt den Namen *Magisterium Bismuthi*; es wird als Heilmittel verwendet, und unter dem Namen Wismuthweiss als weisse Schminke benutzt, deren Gebrauch jedoch nicht unter allen Umständen unbedenklich ist, da Schwefelwasserstoff damit betupfte Wangen schwärzt.

Chromsaures Wismuthoxyd fällt, dem chromsauren Bleioxyd in Farbe ganz ähnlich, durch Vermischen von salpetersaurem Bleioxyd mit chromsaurem Kali nieder, wird aber nicht, wie jenes, durch Digeriren mit viel Natronlauge gelöst.

Wismuthchlorid:  $\text{BiCl}_3$ . — Wismuth, in einer Retorte unter Einleiten von trockenem Chlorgas erhitzt, verbrennt zu Wismuthchlorid, welches als dickflüssiges, beim Erkalten zu einer weissen Masse krystallinisch erstarrendes Liquidum destillirt. Man erhält dieselbe Verbindung durch Auflösen von Wismuth in Königswasser, Eindampfen zur Trockne und Destilliren. Es zerfliesst an der Luft, und zersetzt sich mit Wasser ähnlich wie das salpetersaure Salz unter Abscheidung eines weissen, krystallinischen Pulvers von unlöslichem basischem Chlorwismuth (Wismuthoxychlorid):  $\text{BiOCl}$ .

Schwefelwismuth:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , kommt in der Natur als Wismuthglanz krystallisirt vor; fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Wismuthlösung als schwarzer Niederschlag aus, kann auch durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit Schwefel erhalten werden.

Erkennung der Wismuthsalze. — Dieselben zeigen in ihrem Verhalten vor dem Löthrohr in so fern Uebereinstimmung mit den Bleisalzen, als sich daraus eben so leicht metallisches Wismuth in kleinen geschmolzenen Kugeln herstellen lässt, welche in der Oxydationsflamme einen dem gelben Bleioxyd ganz ähnlichen gelben Wismuthoxydbeschlag auf der Kohle erzeugen; aber die geschmolzenen Wismuthkörner sind nicht, wie die von Blei, ductil, sondern spröde.

In Salzlösungen unterscheidet sich das Wismuth von dem Blei (welche beide durch Schwefelwasserstoff als schwarze Schwefelmetalle gefällt werden) dadurch, dass es durch Wasser als basisches Salz ausgefällt wird, wenn die Lösung nicht gar zu sauer ist, dass Schwefelsäure und Salzsäure darin keine Fällungen hervor-

bringen, und dass sich das durch Natronlauge gefällte Wismuthoxydhydrat nicht in überschüssiger Natronlauge löst. Von den Antimonfällungen unterscheiden sich diejenigen des Wismuths durch ihre Unlöslichkeit in Weinsäure.

---

### Zinn.

(Chemisches Zeichen: Sn. — Atomgewicht: 118.)

Das Zinn gehört zu den wenigen Metallen, welche schon seit den ältesten Zeiten gekannt sind. Dies ist um so merkwürdiger, als das Metall nirgends gediegen gefunden wird, und als seine Erze überhaupt gar nicht häufig vorkommen. Für die Gewinnung des Zinns kommt nur ein einziges Mineral in Betracht, der Zinnstein, welches aus Zinnoxid besteht. Dasselbe findet sich vorzüglich im Erzgebirge (Sachsen und Böhmen), in England und in Ostindien. — Die Gewinnung des Metalls aus dem, durch mechanische Prozesse (Pochen und Schlämmen) von der Gangart befreiten Zinnstein geschieht einfach durch Glühen mit Kohle. Das reducirte Zinn sammelt sich auf dem Boden des Tiegels oder Schachtofens an, bedeckt von Schlacke, zu deren Bildung die Ingredienzien, der sogenannte Zuschlag, von vorn herein hinzugefügt waren. Es wird durch Umschmelzen gereinigt. Das käufliche Zinn enthält immer noch Beimengungen anderer Metalle, oft auch etwas Arsen. Um chemisch reines Zinn zu gewinnen, stellt man sich aus dem käuflichen Metall durch Oxydiren mit Salpetersäure weisses Zinnoxid dar, und reducirt dieses mit Kohle nach Zusatz von Borax oder einem andern Glasfluss in einem Tiegel.

Das Zinn ist ein weisses, dem Silber im Ansehen sehr ähnliches Metall mit ausgezeichnetem Glanz, hat 7,3 specif. Gewicht, ist weich und sehr dehnbar, lässt sich zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen (Zinnfolie, Stanniol), hat aber geringe Festigkeit. Seine Dehnbarkeit nimmt mit der Temperatur zu bis über 100°. Ueber eine bestimmte Temperaturgrenze hinaus erhitzt, büsst es die Eigenschaft, sich durch Hämmern zu dehnen, wieder ein; bei 200° ist es sogar spröde. Es schmilzt bei 228°. Die erkaltete Masse ist auf dem Bruche krystallinisch. — Es ist bekannt, dass

ein Zinnstab beim Biegen ein eigenthümliches Geräusch hören lässt, das Schreien des Zinns genannt; dasselbe wird dadurch verursacht, dass die Krystalle in der Zinnmasse durch das Biegen sich gegen einander reiben. — Durch Angreifen ertheilt das Zinn der Hand einen eigenthümlichen Geruch, welchen das Metall an und für sich nicht besitzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich das Zinn an der Luft unverändert, bei der Schmelztemperatur überzieht es sich mit einer dünnen, weissen Oxydschicht; in der Weissglühhitze verbrennt es mit intensivem, weissem Lichte. In heisser Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür, in heisser concentrirter Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinnoxidul, unter Entbindung von schwefliger Säure. Königswasser löst es und erzeugt Zinnchlorid. Von gewöhnlicher starker Salpetersäure wird es unter Wärmeentwicklung und reichlicher Ausgabe rother Dämpfe oxydirt; das Product ist weisses, in Wasser wie in Salpetersäure unlösliches Zinnoxid. — Endlich wird das Zinn auch von Kalilauge in der Wärme unter Entbindung von Wasserstoff zu löslichem Zinnoxid-Kali aufgelöst.

Die Verbindungen des Zinns zerfallen in zwei Classen; in der einen Classe, den Zinnüren, fungirt es als zweiwerthiges, in der andern, den Zinniden, als vierwerthiges Element.

### Zinnürverbindungen.

Zinnoxidul:  $\text{SnO}$ . — Der durch Natronlauge in Zinnchlorürlösung erzeugte, weisse Niederschlag von Zinnoxidulhydrat löst sich in überschüssiger Natronlauge leicht auf, und die Lösung enthält dann Zinnoxidul-Natron. Diese Verbindung erleidet durch Sieden der alkalischen Flüssigkeit Zersetzung, wodurch Zinnoxidul als schwarzer, krystallinischer Körper niederfällt. Die Verbindung hält sich, nach dem Auswaschen und Trocknen, an der Luft unverändert. Anders verhält sich in letzterer Beziehung das Zinnoxidulhydrat:  $\text{SnO}_2\text{H}_2$ , welches durch Fällen von Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natron unter Freiwerden von Kohlensäure als weisser Niederschlag sich abscheidet; dieses oxydirt sich an der Luft zu Zinnoxid.

Die Sauerstoffsalze des Zinnoxiduls sind wenig gekannt. Das schwefelsaure Zinnoxidul:  $\text{SO}_2 \text{O}_2 \text{Sn}$ , durch Auflösen von Zinn in concentrirter, heisser Schwefelsäure erhalten, setzt sich beim Erkalten der Lösung in Krystallblättchen ab, wird durch Kochen mit Wasser unter Ausscheidung eines basischen Salzes zersetzt.

**Zinnchlorür:**  $\text{SnCl}_2$ . Das Zinn nimmt in der Hitze aus trockenem Salzsäuregas Chlor auf, und verwandelt sich damit in eine weisse, krystallinische Masse von jener Zusammensetzung; es schmilzt bei  $250^\circ$  und sublimirt in höherer Temperatur. Gewöhnlich wird Zinnchlorür durch Auflösen des Zinns in Salzsäure gewonnen, was durch Zusatz weniger Tropfen Platinchlorid beträchtlich beschleunigt werden kann. Das entstehende Zinnchlorür reducirt das Platinchlorid sofort zu metallischem Platin, welches sich auf der Oberfläche des Zinns als äusserst dünne Schicht absetzt, und durch diesen Contact das Zinn so viel stärker elektropositiv macht, dass es sich ungleich viel schneller in Salzsäure löst. — Nach Eindampfen der Lösung krystallisirt das Zinnchlorür mit 2 Mol. Wasser:  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz wird in grossen Mengen in Fabriken dargestellt, und kommt unter dem Namen: Zinnsalz in den Handel. Sein Bestreben, in Verbindungen des vierwerthigen Zinns überzugehen, macht es zu einem vorzüglichen Reductionsmittel. Quecksilberchlorid wird von Zinnchlorür sofort zu Quecksilberchlorür und durch Erwärmen weiter zu metallischem Quecksilber reducirt, wobei es selbst in Zinnchlorid übergeht. Seine wässrige Lösung trübt sich beim Stehen an der Luft und setzt alsbald eine weisse Verbindung ab, ein basisches Zinnchlorid.

Das Zinnsalz findet in den Färbereien als kräftiges Beizmittel Verwendung.

**Einfach-Schwefelzinn:**  $\text{SnS}$ . Zinnfeile und gepulverter Schwefel (im Ueberschuss) gemischt, und in einem bedeckten Tiegel geglüht, vereinigen sich zu einer dunkelgrauen, in grossen, glänzenden Blättchen krystallisirenden Masse, dem Einfach-Schwefelzinn. Man gewinnt dasselbe in Verbindung mit Wasser, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Zinnchlorürlösung als schwarzen Niederschlag. Es ist in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefel-

wasserstoff löslich, in reinem, frisch bereiteten Schwefelammonium unlöslich, und unterscheidet sich dadurch von dem gelben Zweifach-Schwefelzinn, welches mit Schwefelammonium sofort eine lösliche Verbindung eingeht. — Von gelbem Schwefelammonium, welches Schwefel aufgelöst enthält, wird das Einfach-Schwefelzinn fast eben so leicht gelöst, wie das Zweifach-Schwefelzinn, weil sich jenes mit dem gelösten Schwefel chemisch verbindet, und damit lösliches Zweifach-Schwefelzinn erzeugt.

### Zinnidverbindungen.

**Zinnoxid:**  $\text{SnO}_2$ . Dieses Oxyd führt als Mineral den Namen Zinnstein. Es kommt derb oder in braunen quadratischen Krystallen vor. Als weisses, amorphes Pulver gewinnt man es durch Verbrennen des Zinns an der Luft, oder durch Glühen eines der Zinnoxidhydrate; es lässt sich auch krystallisirt erhalten dadurch, dass man Dämpfe von Zinnchlorid und Wasser durch eine glühende Porcellanröhre leitet. — Es ist unlöslich in Säuren, wird auch von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen. Durch Schmelzen mit Natronhydrat liefert es lösliches Zinnoxid-Natron, auch zinnsaures Natron genannt, da das Zinnoxid viel mehr den Charakter einer Säure, als den einer Basis hat.

**Zinnoxidhydrat.** — Wir kennen mehrere Hydrate des Zinnoxids mit verschiedenem Wasserstoffgehalt. Das Hydrat des vierbasischen Zinnoxids:  $\text{SnO}_4\text{H}_4$  (Metazinnsäure) entsteht durch Oxydation des Zinns mit mässig concentrirter Salpetersäure, welche dasselbe unter lebhafter Reaction und Ausgabe von viel Untersalpetersäure in ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver von jener Zusammensetzung verwandelt. Die Metazinnsäure verliert bei  $100^\circ$  Wasser, und geht in die Verbindung:  $\text{SnOO}_2\text{H}_2$  über, durch Glühen verwandelt sie sich in Zinnoxid. Sie ist wie in Wasser, so auch in Salpetersäure unlöslich, mit starker Salzsäure verwandelt sie sich in eine weisse Substanz, welche von Wasser gelöst wird. Die Lösung enthält Zinnchlorid; Schwefel-

säure schlägt daraus schwefelsaures Zinnoxid nieder, ein unbeständiges Salz, welchem durch Wasser alle Schwefelsäure wieder entzogen wird. — Von heisser Natronlauge wird die Metazinnsäure in ein in Wasser lösliches Salz verwandelt, welches aus dieser Lösung krystallisirt erhalten werden kann. Es findet technische Verwendung in der Kattundruckerei.

Das entsprechende zinnsaure Kali:  $\text{SnOO}_2\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , gewinnt man durch Auflösen von Metazinnsäure in Kalilauge oder durch Schmelzen von Kalihydrat mit Zinnoxid. Es ist in Wasser löslich, in concentrirter Kalilauge unlöslich, setzt sich in farblosen Krystallen ab. Seine Lösung reagirt stark alkalisch.

Ein anderes Zinnoxidhydrat von nicht genau ermittelter Zusammensetzung entsteht durch Fällen einer Lösung von Zinnchlorid mit kohlensaurem Natron. Der sich abscheidende weisse, voluminöse Niederschlag ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in concentrirter Salzsäure und auch in Salpetersäure, wie in verdünnter Natronlauge. Durch Kochen der nicht zu viel freie Säure enthaltenden salzsauren und salpetersauren Lösung mit Wasser fällt das Zinnoxidhydrat wieder aus. — Nach längerem Verweilen unter Wasser verliert es seine Löslichkeit in Salpetersäure.

**Zinnchlorid:**  $\text{SnCl}_4$ . — Diese, früher den Namen: *Spiritus Libavii fumans* führende, flüssige, flüchtige Verbindung, wird durch Erhitzen von Zinn im Chlorgas (in einer Retorte) dargestellt. Das durch Rectificiren gereinigte Destillat hat folgende Eigenschaften. Es ist ein farbloses, schweres Liquidum von 2·8 specif. Gewicht, siedet bei  $114^\circ$ , und destillirt unverändert über. An feuchter Luft raucht es fast so stark, wie Schwefelsäureanhydrid. In Wasser getropft, verbindet es sich damit unter Zischen zu wässrigem Zinnchlorid:  $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , aus dessen Lösung beim Kochen Zinnsäure niederfällt. — In Lösung erhält man das Zinnchlorid am Einfachsten durch Auflösen von Zinn in Königswasser.

Es geht mit den Chloriden der Alkalien krystallisirende Doppelverbindungen ein, so mit Chlorammonium das in der Kattundruckerei unter dem Namen „Pinksalz“ gebrauchte Doppelsalz, von der Zusammensetzung:  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_4\text{NCl}$ .

Zweifach-Schwefelzinn:  $\text{SnS}_2$ . Es wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine nicht zu saure Lösung von Zinnchlorid als gelber, amorpher Niederschlag gefällt, ist unlöslich in Wasser, wird aber leicht von starker Salzsäure gelöst. Heisse, concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Zinnsäurehydrat und Schwefelsäure. Sehr leicht wird das Zweifach-Schwefelzinn, welches den Charakter einer Sulfosäure trägt, von Schwefelammonium gelöst, aus dieser Lösung aber durch Säuren wieder gefällt.

Auf trockenem Wege lässt sich das Zweifach-Schwefelzinn in gelben, goldähnlichen Blättchen krystallisirt erhalten dadurch, dass man die Vereinigung von Zinn und Schwefel durch Hitze, in der Atmosphäre von flüchtigen Stoffen (Quecksilber und Salmiak) sich vollziehen lässt, welche, indem sie Gaszustand annehmen, die Temperatur regeln und die Ueberschreitung derselben bis zu der Höhe verhindern, wo das Zweifach-Schwefelzinn sich in Schwefel und Einfach-Schwefelzinn zersetzt. — Man bereitet zu diesem Zwecke ein festes Amalgam aus 12 Thln. Zinn und 6 Thln. Quecksilber, pulverisirt dasselbe und mischt es mit 7 Thln. Schwefelblumen und 6 Thln. Salmiak. Das Gemisch wird in eine etwa zur Hälfte damit zu füllende Medicinflasche gebracht, auf welche ein Kreidestopfen lose aufgesetzt ist. Die Flasche wird darauf in einem offenen Tiegel mit Sand umgeben, und das Ganze in einem unter gut wirkendem Dampfzug stehenden Ofen zum schwachen Glühen gebracht. Quecksilber, Chlorquecksilber, Chlorzinn und Salmiak verflüchtigen sich, und auf dem Boden der Flasche hinterbleibt das gebildete Zweifach-Schwefelzinn als goldgelbe, lockere Masse. Dieselbe führt den Namen „Musivgold“. Die Verbindung selbst, wie auch ihre Farbe ist sehr beständig. Concentrirte Salzsäure, welche das durch Schwefelwasserstoff gefällte Zweifach-Schwefelzinn leicht löst, lässt das Musivgold unverändert; ebenso wirkt Salpetersäure kaum darauf ein. — Das Musivgold wird zu verschiedenen technischen Zwecken, insbesondere zu imitirten Vergoldungen benutzt.

Die wichtigsten Verwendungen findet das Metall selbst, theils für sich, theils mit anderen Metallen legirt. Zahlreiche Geräthschaften werden aus Zinn hergestellt; kupferne Geschirre werden inwendig mit Zinn überzogen, verzinnt; Zinnfolie dient zur Her-

stellung der Spiegelbelege und als Hülle zum Verpacken von mancherlei Gegenständen; der Schnupftaback, welcher früher mit Bleifolie umhüllt war, wird jetzt nur noch in Zinnfolie gepackt, nachdem sich ergeben hat, dass der Taback in Berührung mit Blei davon auflöst und durch Blei vergiftet wird. Zinnoxid ist der Gesundheit bei Weitem nicht in dem Maasse, wie Bleioxid, nachtheilig. — Die Zinnfolie enthält fast immer kleine Mengen Kupfer; dasselbe giebt dem Metall grössere Festigkeit.

**Zinnlegirungen.** — Zu den wichtigsten derselben gehören das sogenannte Schnellloth, aus gleichen Theilen Zinn und Blei, oder auch aus 2 Thln. Zinn und 1 Thl. Blei bestehend, das leicht, bei  $240^{\circ}$  resp. bei  $200^{\circ}$ , schmelzende Metallgemisch, dessen sich die Klempner zum Löthen bedienen, ferner das Britanniametall, eine Legirung von gegen 9 Thln. Zinn mit 1 Thl. Antimon, die Bronze, Legirung von Zinn und Kupfer, und der aus Zinn und Quecksilber hergestellte Spiegelbeleg. — Durch Zusammenschmelzen des Zinns mit anderen leicht schmelzbaren Metallen, wie Blei, Wismuth, Cadmium, gewinnt man Legirungen, deren Schmelzpunkte ausserordentlich viel tiefer liegen, als der von einem der Gemengtheile. Eine Legirung von 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth schmilzt bei  $98^{\circ}$ . Der Zusatz von etwa 2 Thln. Cadmium zu jenem Gemisch liefert eine schon bei  $70^{\circ}$  schmelzende Legirung.

**Erkennung der Zinnsalze.** — Das metallische Zinn theilt nur mit dem Antimon die Eigenschaft, von Salpetersäure nicht gelöst, sondern in weisses unlösliches Oxyd verwandelt zu werden, unterscheidet sich aber vom Antimon dadurch, dass es sich in Salzsäure löst, welche das Antimon nicht angreift. Die Zinnürsalze haben in Folge der Neigung, in Zinnidsalze überzugehen, starkes Reductionsvermögen. Aus den Quecksilbersalzen und aus Goldchlorid werden beide Metalle durch Zinnchlorür, schon in der Kälte, frei gemacht. — Die Zinnürsalze liefern mit Schwefelwasserstoff braunschwarzes Einfach-Schwefelzinn, die Zinnidsalze hellgelbes, in Schwefelammonium leicht lösliches Zweifach-Schwefelzinn. — Das Zinnoxid hat mehr den Charakter einer Säure, als den einer Base, und auch beim Zinnoxidul sind die basischen Eigenschaften nicht so stark, wie bei anderen Metall-

oxyden ausgeprägt. Es vereinigt sich eben so wohl mit starken Basen, wie mit Säuren zu Salzen. — Aus dem Zinnoxid auf der Kohle vor dem Löthrohr das Zinn zu reduciren, und es als Metallkugel mit blanker Oberfläche geschmolzen zu erhalten, gelingt in Folge der grossen Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff schwer. Dabei entsteht auf der Kohle ein sehr unerheblicher weisser Beschlag von Zinnoxid.

---

## K u p f e r .

(Chemisches Zeichen: Cu. — Atomgewicht: 63.4.)

Das Kupfer, seit den ältesten Zeiten bekannt, gehört zu den wenigen Metallen, welche besondere Farbe haben; eine der Nüancen von Roth wird nach ihm als Kupferroth bezeichnet. Es kommt im Mineralreich gediegen vor, zuweilen in Octaëdern gut krystallisirt, hauptsächlich in Verbindung mit anderen Elementen, als Rothkupfererz (Kupferoxydul), als Kupferglanz (Halb-Schwefelkupfer), als Kupferkies und Buntkupfererz (Verbindungen von Schwefelkupfer mit Schwefeleisen), als Kupferfahlerz (Schwefel-, Arsen- und Antimon-Verbindungen des Kupfers und anderer Metalle). Ausserdem finden sich mehrere Sauerstoffsalze des Kupfers im Mineralreich, unter denen die beiden kohlen-sauren Salze: Malachit und Kupferlasur, die erste Stelle einnehmen.

Die Gewinnung des Kupfers aus seinen Sauerstoffverbindungen, Rothkupfererz, Malachit und Kupferlasur, ist sehr einfach und der des Eisens conform. Man reducirt diese Erze in einem Hohofen mit Kohle. Das geschmolzene Kupfer sammelt sich auf dem Boden unter der Schlacke an. Aus diesen, seltener vorkommenden Erzen wird indess verhältnissmässig nur wenig Kupfer gewonnen. Das am häufigsten vorkommende und hauptsächlich zur Darstellung von Kupfer dienende Kupfererz ist der Kupferkies, die Doppelverbindung von Schwefelkupfer mit Schwefeleisen. Der Process der Kupfergewinnung aus diesem Material ist complicirt; es bedarf einer Reihenfolge von Operationen, um das Metall schliesslich ganz vom Schwefel und vom Eisen zu befreien. Diese

Operationen, welche darauf fussen, dass das Kupfer zum Schwefel, das Eisen zum Sauerstoff grössere Verwandtschaft hat, bestehen in abwechselndem Rösten und Schmelzen der Producte. Das Rösten hat zum Zweck, nach und nach den Schwefel zu entfernen und das Eisen zu oxydiren, um es mit Kieselsäure zu einer Schlacke zu vereinigen und mit dieser vom Schwefelkupfer zu trennen, aus welchem schliesslich durch Oxydation des Schwefels das Kupfer gewonnen wird.

Das käufliche Kupfer ist nie ganz rein, doch sind die Beimengungen anderer Metalle meist nur gering. Chemisch rein lässt es sich aus Kupferoxyd durch Reduction in Wasserstoffgas als rothes Pulver gewinnen, welches durch Druck Metallglanz annimmt.

Es schmilzt bei sehr hoher Temperatur über  $1300^{\circ}$ , verbrennt im Knallgasgebläse mit grüner Flamme, hat nahezu 9.0 specif. Gewicht, ist sehr politurfähig und besitzt grosse Festigkeit; ein feiner Draht trägt ein beträchtliches Gewicht, ohne zu zerreißen.

Es lässt sich zu dünnem Blech ausschlagen. — An trockner Luft hält sich das blanke Kupfer unverändert, aber an feuchter Luft bedeckt es sich mit einer grünen Schicht, oder es bekommt da, wo es mit Wassertropfen bedeckt war, grüne Flecke von basisch-kohlensaurem Kupferoxyd, gewöhnlich Grünspan genannt (der eigentliche Grünspan ist basisch-essigsäures Kupferoxyd). Schneller erfolgt diese Oxydation und Corrodierung, wenn es mit Luft und verdünnten Säuren in Berührung kommt. Eben so wirkt

Ammoniak und Kochsalzlösung unter Zutritt von Luft. Bei Abschluss der Luft hält sich das Kupfer unter Schwefelsäure und Salzsäure unverändert. Salzsäure greift es auch in der Wärme nicht an; concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen, nicht unter Entwicklung von Wasserstoff, sondern von schwefliger Säure, zu schwefelsaurem Kupferoxyd (s. S. 174). — Das Kupfer vermag nicht, wie Eisen, Zink und andere, Wasser zersetzende Metalle, das Wasser zu zerlegen, damit Kupferoxyd und Wasserstoff zu bilden, auch dann nicht, wenn Wasserdämpfe über rothglühendes Kupfer streichen. — Wird Kupfer an der Luft zum Glühen erhitzt, so bedeckt es sich mit einer Schicht von schwarzem Kupferoxyd, welches durch Hämmern in Blättern abspringt, und den Namen Kupferhammerschlag führt. Demselben hängt immer noch etwas metallisches Kupfer an; auch ist ihm Kupferoxydul beigemischt.

$Cu + 6O_2 + H_2O$   
 $NH_3 + 2O + H_2O$   
 $NH_4Cl + HCl$   
 $NaOH$

Das beste Lösungsmittel für Kupfer ist die Salpetersäure, welche sich damit unter Entbindung von Stickoxydgas (s. S. 224) zu blauem salpetersaurem Kupferoxyd verbindet. — Aus seinen Salzlösungen wird das Kupfer durch elektropositivere Metalle, wie Zink und Eisen, oder durch den galvanischen Strom an dem negativen Pole, metallisch abgeschieden, von welchem Verhalten man zur Herstellung galvanoplastischer Vervielfältigungen Gebrauch macht.

### Verbindungen des Kupfers.

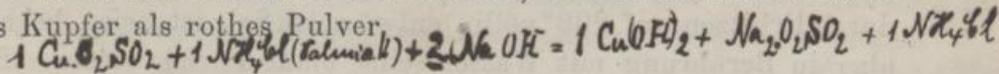
Das Kupfer geht mit Sauerstoff, Schwefel und den Haloiden zwei Reihen von Verbindungen ein; in der einen fungirt das Kupferatom als zweiwerthiges Element, in der anderen das Doppelatom Kupfer ebenfalls zweiwerthig; das Kupferchlorid besteht aus 1 Atom Kupfer und 2 Atomen Chlor:  $\text{Cu Cl}_2$ , das Kupferchlorür aus 2 Atomen Kupfer und 2 Atomen Chlor:  $\text{Cu}_2 \text{Cl}_2$ . — Wir bezeichnen diese Verbindungen als Kupferid- und Kupferür-Verbindungen. Jene als die bekannteren sollen hier zuerst behandelt werden. — Alle Kupferverbindungen, besonders die löslichen, sind giftig.

### Kupferidverbindungen.

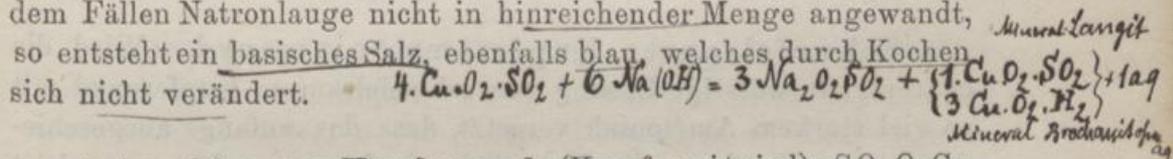
**Kupferoxyd:**  $\text{CuO}$ . — Es ist ein schweres, schwarzes, amorphes Pulver, entsteht durch Glühen von fein zertheiltem Kupfer an der Luft, oder im Sauerstoff; am besten durch starkes Erhitzen von salpetersaurem Kupferoxyd. Das Kupferoxyd, welches für die sogenannte organische Elementaranalyse, zur Verbrennung organischer Stoffe, benutzt wird, und welches nicht chemisch rein zu sein braucht, aber blättrige Beschaffenheit haben soll, wird zweckmässig aus dem Kupferhammerschlag bereitet. Man liest daraus zufällig beigemengte, fremde Stoffe mechanisch aus, bringt alsdann davon eine zolldicke Schicht auf den Boden eines geräumigen hessischen Tiegels, benetzt dieselbe mit chlorfreier Salpeter-

säure, bedeckt sie alsdann mit einer neuen Schicht Kupferhammerschlag, die man wiederum mit Salpetersäure tränkt, und so fort, bis der Tiegel zu drei Viertel gefüllt ist. Derselbe wird dann in einem Kohlenofen so stark geglüht, dass alle Salpetersäure zerstört und ausgetrieben ist. Die salpetrige Säure und Untersalpetersäure, welche durch Glühen des salpetersauren Kupfers frei werden, reichen hin, um das dem Hammerschlag beigemengte metallische Kupfer und Kupferoxydul zu Kupferoxyd zu oxydiren. — Wenn man, was zu vermeiden ist, nicht so stark glüht, dass das Kupferoxyd zusammenbackt, so gewinnt man es in kleinen Blättchen, am besten geeignet zur Elementaranalyse.

Auf nassem Wege entsteht schwarzes Kupferoxyd durch Fällen einer bis nahe zum Sieden erhitzten Kupferidsalzlösung mit heisser Natronlauge. — Das Kupferoxyd ist in Wasser ganz unlöslich, aber in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure ohne jegliche Gasentwicklung löslich. Im Wasserstoffgase erhitzt, giebt es an dieses leicht seinen Sauerstoff ab, und hinterlässt metallisches Kupfer als rothes Pulver.



Kupferoxydhydrat:  $\text{CuO}_2\text{H}_2$ . — Wird eine Kupferidsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so fällt Kupferoxydhydrat als voluminöser, schwer auszuwaschender, blauer Niederschlag aus, welcher die Elemente von Kupferoxyd und Wasser so lose gebunden enthält, dass beide in Siedhitze sich trennen, und dass schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur schwarzes Kupferoxyd sich zu bilden beginnt. Ist bei dem Fällen Natronlauge nicht in hinreichender Menge angewandt, so entsteht ein basisches Salz, ebenfalls blau, welches durch Kochen sich nicht verändert.



Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol):  $\text{SO}_2\text{O}_2\text{Cu} + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Es setzt sich aus wässriger Lösung in grossen blauen Krystallen ab. Aus diesem Salze werden fast alle anderen Kupferverbindungen dargestellt. Man gewinnt dasselbe durch Auflösen von Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) in Schwefelsäure oder durch Erhitzen von Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure. — Reichliche Mengen davon bilden sich durch Rösten der Kupferkiese. Der nachher mit Wasser ausgezogene Kupfervitriol enthält indess stets Eisenvitriol beigemischt, von welchem er, als

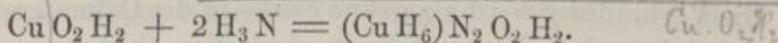
etwas weniger lösliche Verbindung, durch öfteres Umkrystallisiren befreit werden kann, zumal wenn das schwefelsaure Eisenoxydul durch Zusatz von Salpetersäure in Eisenoxydsalz übergeführt ist, welches, nach dem Eindampfen zur Trockne und Ausziehen der Masse mit Wasser, zum grössten Theile als basisches Salz ungelöst zurückbleibt. — Den Namen Cementwasser führt die verdünnte Lösung von Kupfervitriol, welcher in den Kupferkies führenden Gruben durch allmälige Oxydation aus diesem entsteht, und gelöst in das Grubenwasser übergeht. Durch Einlegen von Eisenstücken wird aus diesem Cementwasser das Kupfer metallisch niedergeschlagen. Dasselbe heisst Cementkupfer.

Das schwefelsaure Kupferoxyd ist in Wasser leicht löslich, 1 Thl. davon erfordert 2.5 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und das halbe Gewicht siedendes Wasser. — Die blauen Krystalle verwittern oberflächlich, aber nur wenig, beim Stehen an der Luft; sie verlieren von den fünf Molecülen Krystallwasser vier bei 100°, das fünfte (Halhydratwasser) erst gegen 200°. Das durch Erhitzen auf 200° völlig entwässerte Salz ist weiss, bekommt aber in Berührung mit Wasser seine blaue Farbe wieder. Seine Begierde, sich mit Wasser zu verbinden, ist so gross, dass wir 99 procentigem Alkohol die letzten Spuren von Wasser damit entziehen, und manche andere Flüssigkeiten damit entwässern können, in welchen der Kupfervitriol unlöslich ist.

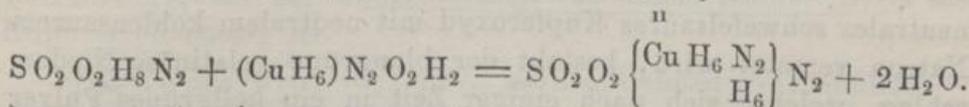
Mit den schwefelsauren Verbindungen der Alkalien erzeugt der Kupfervitriol schön krystallisirte blaue Doppelsalze, von etwas hellerer Farbe, welche nur 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Schwefelsaures Kupferammoniumoxyd. Wird die concentrirte wässrige Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit so viel starkem Ammoniak versetzt, dass das anfangs ausgeschiedene blaue Kupferoxydhydrat wieder in Lösung geht, so resultirt eine tief lasurblaue Flüssigkeit, woraus sich beim Stehen, oder nach Ueberschichten mit starkem Alkohol, ebenso gefärbte, durchsichtige, grosse Krystalle absetzen von der Zusammensetzung:  $\text{SO}_2\text{O}_2\text{Cu} + 4\text{H}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Erhitzen auf 150° verliert dieses, schon an der Luft verwitternde und matt werdende Salz ausser dem Wasser noch 2 Mol. Ammoniak und verwandelt sich in ein grünes Pulver von der Zusammensetzung:  $\text{SO}_2\text{O}_2\text{Cu} + 2\text{H}_3\text{N}$ . — Aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Ammoniak entsteht zunächst

schwefelsaures Ammon und Kupferoxydhydrat. Letzteres verbindet sich mit Ammoniak zu Kupferammoniumoxydhydrat:



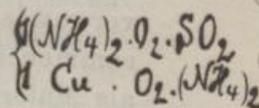
Letzteres kann, wie es scheint, für sich nicht bestehen, aber im Augenblicke seiner Entstehung tritt das Kupferammonium in das Molecül des zugleich gebildeten schwefelsauren Ammons ein, als zweiwerthiges Radical:  $(\text{CuH}_6)\text{N}_2$ , zwei Atome Wasserstoff substituierend unter gleichzeitiger Bildung von Wasser. Das Product ist schwefelsaures Kupferammon-Ammoniumoxyd:



Schwefel-  
saures  
Ammon

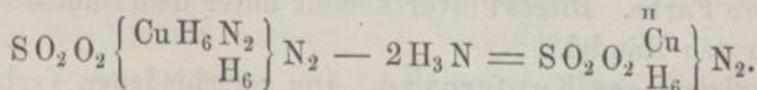
Kupferammon-  
oxydhydrat

Schwefelsaures Kupfer-  
ammon-Ammonoxyd.



Wenn aus diesem schön blauen Salze bei 150° 2 Mol. Ammoniak fortgehen, so bleibt ein anderes, einfacher zusammengesetztes Kupferammonsalz zurück von der Zusammensetzung:  $\text{SO}_2\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{Cu} \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_2$ .

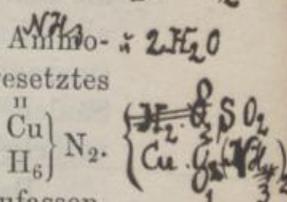
Dieses grüne Pulver ist als schwefelsaures Ammon aufzufassen, welches 2 At. Wasserstoff des hypothetischen Diammons:  $\text{H}_8\text{N}_2$ , durch ein Atom zweiwerthigen Kupfers ersetzt enthält:



Salpetersaures Kupferoxyd:  $(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure erhalten, krystallisirt nach dem Eindampfen der blauen Flüssigkeit in dunkelblauen, sehr leicht löslichen, zerfliesslichen Prismen. Auch von Alkohol wird es gelöst.

Das phosphorsaure Kupferoxyd:  $(\text{PO})_2\text{O}_6\text{Cu}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , fällt beim Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron mit blaugrüner Farbe nieder. Es kommt auch im Mineralreich vor.

Arsenigsaures Kupferoxyd, wahrscheinlich  $\text{AsO}_3(\text{CuH})$ . Wird eine Lösung von arsenigsaurem Natron in eine heisse Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd unter Umrühren eingetragen, so



erhält man schön grüne Niederschläge von verschiedenen Farben-  
nüancen, je nach der Menge des zugefügten arsenigsauren Salzes.  
Die Verbindung wird als grüne Farbe in der Oelmalerei angewendet,  
sie führt den Namen: Scheele'sches Grün. — Die Doppel-  
verbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd ist das  
prächtig grüne Schweinfurter Grün. Beide sind sehr giftig,  
und ihre Verwendung zu vielen Zwecken polizeilich verboten.

Kohlensaures Kupferoxyd. — Nur basische Verbindungen  
der Kohlensäure mit dem Kupferoxyd sind bekannt; auch wenn  
neutrales schwefelsaures Kupferoxyd mit neutralem kohlensaurem  
Natron versetzt wird, besteht der blaugrüne gelatinöse Nieder-  
schlag, welcher sich nach einiger Zeit in ein hellgrünes Pulver  
verwandelt, aus basisch-kohlensaurem Kupferoxyd von der Zu-  
sammensetzung:  $\text{COO}_2\text{Cu} + \text{CuO}_2\text{H}_2$ . — Diese Verbindung führt  
als Malerfarbe den Namen Mineralgrün. Aus ihr besteht der  
als Mineral besonders in Sibirien vorkommende, durch seine  
smaragdgrüne Farbe ausgezeichnete Malachit, welcher zu Vasen,  
Säulen, Tischplatten und anderen Dingen, auch zu Schmucksteinen  
verarbeitet wird.  $2\text{SO}_2\text{O}_2\text{Cu} + 1\text{CO}_2\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_2\text{O}_2\text{Na} + (\text{CuO}_2\text{CO})$

Das den Namen Kupferlasur führende, schön blaue Mineral  
ist ebenfalls basisch-kohlensaures Kupferoxyd, aber von anderer  
Zusammensetzung:  $2(\text{COO}_2\text{Cu}) + \text{CuO}_2\text{H}_2$ . Fein gepulvert, hat  
es hellere Farbe. Dieses Pulver kommt unter dem Namen: Berg-  
blau in den Handel.

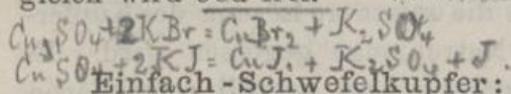
Essigsaures Kupferoxyd. Die verschiedenen Verbindun-  
gen, welche die Essigsäure mit Kupferoxyd eingeht, sollen in dem  
Lehrbuch für organische Chemie besprochen werden. Hier möge die  
Bemerkung Platz finden, dass das neutrale essigsaure Kupferoxyd  
mit blauer Farbe in Wasser leicht löslich ist, und daraus in blauen  
Krystallen sich absetzt. Die basischen Salze, welche die Essig-  
säure mit Kupferoxyd bildet, sind schwer- oder unlöslich. Eins  
derselben ist die unter dem Namen Grünspan bekannte giftige  
Verbindung.

Kupferchlorid:  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Auflösen von  
Kupferoxyd in Salzsäure erhalten, setzt sich aus der durch Ein-  
dampfen concentrirten grünen Lösung in grünen, rhombischen  
Säulen ab. Durch Erwärmen geht daraus das Wasser fort, und

wasserfreies Kupferchlorid hinterbleibt als gelbbraunes, aus der Luft schnell wieder Wasser anziehendes, zerfliessliches Pulver. Durch stärkeres Erhitzen erfolgt Zersetzung in Kupferchlorür und Chlor.

Das Kupferchlorid vereinigt sich mit Kupferoxydhydrat zu basischen Salzen. Eins derselben von der Zusammensetzung:  $\text{CuCl}_2 + 3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , findet sich im Mineralreich und führt den Namen: „Atakamit“. Solche unlösliche basische Salze entstehen durch Vermischen der Lösung von Kupferchlorid mit weniger Natronlauge, als zur Ueberführung von allem Kupferchlorid in Kupferoxyd nöthig ist.

Das Kupferbromid:  $\text{CuBr}_2$ , ist dem Chlorid ganz ähnlich. — Merkwürdiger Weise hat ein Kupferjodid noch nicht dargestellt werden können. Fügt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd Jodkalium, so fällt weisses Kupferjodür nieder. Zugleich wird Jod frei.



Einfach-Schwefelkupfer:  $\text{CuS}$ , fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Kupferidsalzlösung als schwarzer Niederschlag aus, welcher, im feuchten Zustande mit Luft in Berührung, sich leicht zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt. Er muss deshalb mit Schwefelwasserstoff haltendem Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome verliert die Verbindung die Hälfte des Schwefels und verwandelt sich in Halb-Schwefelkupfer:  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — Das Einfach-Schwefelkupfer kommt auch im Mineralreich vor, in indig- bis schwarzblauen, hexagonalen Prismen krystallisirt, als „Kupferindig“.

## Kupferürverbindungen.

Kupferoxydul:  $\text{Cu}_2\text{O}$ . — Es findet sich, Rothkupfererz genannt, im Mineralreich, in rothen, regulären Octaëdern krystallisirt, gewöhnlich krystallinisch und derb. Künstlich gewinnt man es durch Schmelzen von festem Kupferchlorür mit entwässertem

kohlensaurem Natron. Es hinterbleibt beim Auslaugen der geschmolzenen erkalteten Masse mit Wasser als rothes, krystallinisches Pulver. Als hellrothes, ebenfalls krystallinisches Pulver kann man es auf nassem Wege darstellen durch Erwärmen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Der Traubenzucker wird hierbei auf Kosten der Hälfte des Sauerstoffs von zwei Moleculen Kupferoxyd oxydirt. — Das Kupferoxydul hält sich an der Luft unverändert. Es ist im Wasser ganz unlöslich. Mit Salzsäure liefert es weisses, krystallinisches Kupferchlorür, welches sich in überschüssiger, luftfreier Salzsäure farblos löst. Verdünnte Schwefelsäure bildet damit schwefelsaures Kupferoxyd, unter Abscheidung der Hälfte des Kupfers als rothes Pulver. Aehnlich verhält es sich gegen andere Sauerstoffsäuren.

**Kupferoxydulhydrat:**  $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{H}_2$ , fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, wenn die salzsaure Lösung des Kupferchlorürs in überschüssige, kalte Natronlauge gegossen wird. Es ist wenig beständig, verändert an der Luft schnell seine Farbe, und geht durch Aufnahme von Sauerstoff in blaues Kupferoxydhydrat über.

Die Sauerstoffsalze des Kupferoxyduls sind wenig bekannt, weil wenig beständig.

**Kupferchlorür:**  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Es ist ein weisses Krystallpulver, in Wasser unlöslich, aber in starker Salzsäure löslich, krystallisirt aus dieser Lösung in weissen Tetraedern. Man gewinnt dasselbe durch Kochen einer, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von Kupferchlorid mit fein vertheiltem metallischem Kupfer in einem Kohlensäurestrom oder mit Anwendung anderer Mittel, die atmosphärische Luft abzuhalten, weil der Sauerstoff derselben das gebildete Kupferchlorür oxydiren würde. — Auch durch Zusatz von Zinnchlorür zu einer, freie Salzsäure enthaltenden wässrigen Lösung von Kupferchlorid fällt Kupferchlorür krystallinisch nieder. Das erzeugte Zinnchlorid bleibt in der salzsauren Flüssigkeit gelöst.

An der Luft färbt sich das Kupferchlorür grün, bei  $100^\circ$  nimmt es daraus reichlich Sauerstoff auf, indem basisches Kupfer-

chlorid entsteht:  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO}$ , welches durch stärkeres Erhitzen auf  $400^\circ$  den Sauerstoff wieder ausgiebt, unter Rückbildung von Kupferchlorür. Durch dieses Verhalten eignet sich das Kupferchlorür, mit Benutzung geeigneter Apparate, zur Darstellung grosser Mengen von Sauerstoff aus der Luft.

Wie von Salzsäure wird das Kupferchlorür auch von Ammoniak gelöst. Diese Lösungen haben die Eigenschaft, Kohlenoxydgas und einige gasige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Acetylen in reichlichen Mengen zu absorbiren, und sich chemisch damit zu verbinden. Das Product der Vereinigung von Kohlenoxyd mit Kupferchlorür setzt sich, wenn die salzsaure Lösung des letzteren mit Kohlenoxydgas ganz gesättigt war, in farblosen wasserhaltigen Blättchen ab.

**Kupferjodür:**  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ , ist ein weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver. Dasselbe scheidet sich aus einer, schweflige Säure enthaltenden Lösung von Kupfervitriol auf Zusatz von Jodkalium ab, eben so auch aus einer Eisenvitriol beigemischt enthaltenden Lösung von Kupfervitriol. Die Unlöslichkeit des Kupferjodürs macht dieses Salz geeignet, Jod aus seiner Salzlösung vollständig auszufällen. Dasselbe hält sich im Gegensatz zum Kupferchlorür an der Luft unverändert.

**Halb-Schwefelkupfer:**  $\text{Cu}_2\text{S}$ , wird durch Zusammenschmelzen von fein zertheiltem Kupfer und Schwefel, oder durch Erhitzen von Einfach-Schwefelkupfer im Wasserstoffstrome dargestellt. Es ist eine schwarzgraue Masse, welche in Glühhitze schmilzt, und bei langsamem Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Halb-Schwefelkupfer findet sich in der Natur als Kupferglanz in schönen, rhombischen Krystallen, ausserdem in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, so mit Schwefeleisen im Kupferkies und Buntkupfererz, in Verbindung mit Schwefelsilber als Kupfersilberglanz und in Verbindung mit Schwefel-Antimon, -Arsen, -Blei u. a. in Fahlerzen.

**Legirungen des Kupfers.** Es giebt wenige Metalle, welche theils in ihren chemischen Verbindungen, theils für sich und als Legirungen so mannigfache Verwendung finden, wie das Kupfer. Die wichtigsten der letzteren sind die Legirungen mit Zink, mit Zinn, mit Nickel, mit Antimon und mit Silber.

Durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink entsteht das gelbe Messing, dunklere und hellere Legirungen, je nachdem dieselben mehr oder weniger Kupfer enthalten. Das gewöhnliche Messing enthält auf 70 Thle. Kupfer ungefähr 30 Thle. Zink. Durch Zusatz von wenig Zinn in verschiedenen Verhältnissen, bereitet man ähnliche Legirungen, welche unter den Namen Tomback, Mannheimer Gold, Similor, unächtes Blattgold bekannt sind.

Kupfer und Zinn zusammengeschmolzen, liefern die durch Härte ausgezeichneten Legirungen: Bronze, Kanonenmetall, Glockenmetall. Einigen dieser Legirungen wird bei ihrer Herstellung etwas Zink zugesetzt. — Die Legirung von Kupfer und Nickel ist das Material zur Herstellung unserer 10 und 5 Pfennigstücke; die Schweizer 20, 10 und 5 Centimesstücke sind aus Kupfer, Zink, Nickel und Silber zusammengesetzt. — Aus der schön weissen Legirung von Kupfer, Zink und Nickel besteht das, was wir Neusilber, Argentan nennen. — Die Silbermünzen sind Legirungen von Silber und Kupfer. Den Namen Aluminiumbronze führt eine Legirung von Kupfer mit wenig, bis zu 10 Proc., Aluminium. Dieselbe ist goldgelb, besitzt grosse Festigkeit und Elasticität.

**Erkennung der Kupfersalze.** Das Kupfer gehört zu den Metallen, deren Schwefelverbindungen in verdünnten Säuren unlöslich sind, und in deren sauren Salzlösungen daher Schwefelwasserstoff einen Niederschlag erzeugt. Das so gebildete Schwefelkupfer ist schwarz wie Schwefelblei, Schwefelwismuth und noch andere Schwefelmetalle. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Kupfer vom Nickel, dessen Verbindungen in mehreren anderen Punkten mit denen des Kupfers einige Aehnlichkeit haben. Charakteristisch für die löslichen Kupferidsalze ist die blaue Ausscheidung von Kupferoxydhydrat, welche darin die Alkalien hervorbringen, und die Löslichkeit dieses Kupferoxydhydrats mit lasurblauer Farbe im Ammoniak, wie in kohlensaurem Ammon; ferner die rothbraune Farbe des Kupfereisencyanürs, welches selbst aus sehr verdünnten Lösungen durch Blutlaugensalz niedergeschlagen wird. Einen ähnlich gefärbten Niederschlag erzeugt Blutlaugensalz nur noch in den Uranidsalzlösungen.

Sehr deutlich geben sich die Kupferverbindungen vor dem

Löthrohr in der Boraxperle zu erkennen. Kleine Mengen davon, in die Boraxperle gebracht, und mit der Oxydationsflamme erhitzt, färben die Perle schön grün (borsaures Kupferoxyd). Durch Behandeln in der Reductionsflamme wird die Perle farblos und beim Erkalten undurchsichtig roth von ausgeschiedenem Kupferoxydul.

---

## Edle Metalle.

---

### Quecksilber.

(Chemisches Zeichen: Hg. — Atomgewicht: 200.)

Quecksilber ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall (vgl. indess Gallium, S. 526); es besitzt vollen Silberglanz, daher sein Name (aus Quick, beweglich, und Silber zusammengesetzt; lat. *hydrargyrum* oder *argentum vivum*). Es gehört zu den selteneren, d. h. wenig verbreiteten Metallen, aber da, wo es auftritt, findet es sich häufig in reichlicher Ablagerung. Es kommt im Mineralreich theils gediegen, theils und hauptsächlich an Schwefel gebunden, als Zinnober, vor. Seit Jahrhunderten bekannt sind die Quecksilberbergwerke von Idria in Oesterreich und die von Almaden in Spanien. Auch China liefert viel Quecksilber. Sehr bedeutende Mengen Quecksilbererz sind neuerdings in Californien entdeckt, von wo beträchtliche Quantitäten Quecksilber in den Handel gelangen.

Die Gewinnung des Quecksilbers aus dem Zinnober, d. i. Schwefelquecksilber, geschieht im Kleinen durch Glühen einer Mischung desselben mit Aetzkalk in eisernen Retorten, deren Hals in einen Behälter mit Wasser mündet. Dabei bilden sich Schwefelcalcium und Quecksilberoxyd, welches letztere bei Glühhitze in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Das Quecksilber sammelt sich in der Vorlage unter dem Wasser an, der Sauerstoff entweicht, aber nur theilweise, der grössere Theil dient zur Oxydirung des entstandenen Schwefelcalciums zu schwefelsaurem Kalk.

Im Grossen wird das Quecksilber durch Rösten des Zinnobers