

Was die übrigen Metalle anbelangt, die zur Gruppe der Metalle der Erden gehören, so sind sie noch so wenig gekannt und bieten daher ein so beschränktes praktisches Interesse dar, dass es für den Zweck dieses Lehrbuchs genügen wird, nur das auf ihr Vorkommen Bezügliche hier anzuführen.

Das Zirconium ist ein Bestandtheil des Zircons oder Hyacinths:  $ZrO_2, SiO_2$ , eines ziemlich seltenen und als Edelstein verwendeten Minerals. Es findet sich besonders schön auf der Insel Ceylon, im Uralgebirge bei Mialsk im Ural, und im südlichen Norwegen. Zirconium.

Das Yttrium ist der Hauptbestandtheil des Gadolinit, eines sehr seltenen schwarzen Minerals, welches vorzugsweise in Schweden und Norwegen vorkommt. Der sogenannte Ytterspath ist phosphorsaure Yttererde. Yttrium.

Erbium und Terbium finden sich neben der Yttererde in den Yttererde enthaltenden Mineralien. Erbium und Terbium.

In ähnlicher Weise ist in den Zirkonerde haltenden Mineralien das Norium enthalten. Norium und Thorium.

Thorium findet sich in der Thorerde, welche an Kieselsäure gebunden in dem Thorit, und an Tantalsäure gebunden im Pyrochlor vorkommt. Norium und Thorium.

Lanthan, Didym und Cerium finden sich in einigen selteneren Mineralien, gewöhnlich nebeneinander, namentlich im Cerit: Ceroxyd, Lanthan- und Didymoxyd; an Kieselsäure gebunden im Orthit und Gadolinit, sämtlich Doppelsilicaten. Lanthan, Didym und Cer.

## B. Schwere Metalle.

### I. Unedle Metalle.

Eisen, Fe. Mangan, Mn. Nickel, Ni. Kobalt, Co. Zink, Zn. Cadmium, Cd. Blei, Pb. Thallium, Tl. Wismuth, Bi. Kupfer, Cu. Uran, U.

Allgemeiner Charakter. Die unter der Bezeichnung unedle Metalle zusammengefassten zeigen in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten nicht jene grosse Uebereinstimmung, die wir bei den zu einer Gruppe gehörigen Metallen der bis nun abgehandelten Abtheilungen beobachteten. Alle haben einen ausgezeichneten Metallglanz, sie sind sechs- bis zwölfmal schwerer wie Wasser, und oxydiren sich beim Erhitzen an der Luft. Alle sind ferner schmelzbar, doch ist ihr Schmelzpunkt ein sehr verschiedener, so dass man sie in leicht- und schwerschmelzbare eintheilen könnte. Zu ersteren gehören Zink, Cadmium, Blei, Thallium und Wismuth, zu letzteren Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran und Allgemeiner Charakter.

Kupfer. Die leichtschmelzbaren sind zugleich bis zu einem gewissen Grade flüchtig, und verdampfen in hohen Hitzegraden. Einige davon zersetzen das Wasser beim Glühen, oder unter Mitwirkung einer Säure (Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium, Thallium, Uran), andere zersetzen das Wasser nicht (Blei, Wismuth, Kupfer). Von Salpetersäure werden alle oxydirt, und alle sind durch Wasserstoff aus ihren Oxyden reducirbar.

Mit Sauerstoff vereinigen sie sich meist in mehreren Verhältnissen. Die Oxyde sind meist basischer Natur und gefärbt. Die Hydrate dieser Oxyde sind entweder farblos, oder heller gefärbt, wie die Oxyde. Durch blosses Glühen verlieren sie ihren Sauerstoff nicht, wohl aber werden sie durch Wasserstoff und Kohle reducirt. Sie sind in Wasser unlöslich und, mit Ausnahme des Bleioxyds und Thalliumoxyds, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Ihre Salze sind theils gefärbt und theils ungefärbt, nur zum Theile löslich in Wasser.

## Eisen.

Symb. Fe. Aeq. 28. Specif. Gewicht 7,8439.

Eigenschaf-  
ten des che-  
misch reinen  
Eisens.

Das chemisch reine Eisen besitzt eine fast silberweisse Farbe, einen schuppig-muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch, ausgezeichneten Metallglanz und einen hohen Grad von Politurfähigkeit. Es ist ductil und hämmerbar, wird in der Rothgluth weicher und zäher, und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weissglühhitze zusammenschweißen zu lassen, d. h. es lassen sich einzelne Stücke bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen. In noch höheren Hitzegraden schmilzt es, gehört aber zu den strengflüssigsten, d. h. schwerstschmelzbaren Metallen. Aus dem geschmolzenen Zustande beim Erkalten erstarrend, zeigt es krystallinische Textur. Bei gleicher Härte ist das Eisen von allen Metallen das zäheste. Eine weitere Eigenthümlichkeit desselben ist, dass es vom Magnete angezogen wird, d. h. magnetisch ist.

In trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter dagegen bedeckt es sich bald mit einer Oxydschicht: es rostet, auch in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es unter gewöhnlichen Bedingungen das Wasser nicht, wird aber Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so wird es auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt und der Wasserstoff wird frei. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Wasserstoffgases. Von verdünnten Säuren wird es unter Wasserzersetzung leicht aufgelöst, dagegen ist es in concentrirten Säuren nur schwierig löslich. Durch verschiedene Umstände kann es seine Löslichkeit in Säuren, namentlich in Salpetersäure, verlieren; man nennt diesen Zustand Passivität des Eisens.

Das Eisen findet bekanntlich eine höchst ausgedehnte Anwendung,

und wird im Grossen hüttenmännisch gewonnen. So gewonnen stellt es das zu den verschiedenen Anwendungen dienende gewöhnliche Eisen dar. Dieses aber ist keineswegs reines Eisen, sondern enthält geringe Mengen von Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium, Schwefel und Phosphor, durch welche Beimengungen seine Eigenschaften je nach ihrer Menge sehr wesentlich modificirt werden. Namentlich gilt dies aber vom Kohlenstoff Stickstoff und Silicium. Je nach der Menge dieser Beimengungen führt das gewöhnliche Eisen die Bezeichnungen: Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl.

1. Guss- oder Roheisen. Dasselbe enthält 3,1 bis 5,2 Procent Roheisen.  
Kohlenstoff, theils chemisch gebunden, theils in Gestalt von Graphitblättchen eingemengt, ausserdem veränderliche kleine Mengen von Silicium, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Mangan und Schwefel, auch wohl Aluminium.

Das Gusseisen ist viel leichter schmelzbar als die übrigen Eisensorten und namentlich das chemisch reine Eisen (daher seine Anwendung in den Eisengiessereien zu Gusswaaren), ist aber spröde, nicht schmiedebare, und lässt sich auch nicht schweissen. In der Rothgluth wird es weich und lässt sich dann sägen. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung eines übelriechenden, kohlehaltigen Wasserstoffgases auf, während Kohle, Phosphor- und Arseneisen und Kieselsäure zurückbleiben. In Salzsäure löst es sich mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der Siliciumoxyd enthält. Auch in verdünnter Salpetersäure löst es sich mit Zurücklassung seines ganzen Kohlenstoffgehaltes. Die Farbe des Gusseisens ist verschieden. Man unterscheidet weisses und graues Roheisen. Ersteres, von weisser Farbe und starkem Glanze, heisst Spiegeleisen, wenn der Glanz besonders stark und spiegelnd ist. Es ist sehr hart und spröde. Das graue Roheisen ist schwarz- bis lichtgrau, weniger hart, leicht zu feilen oder zu bohren, aber etwas schwieriger schmelzbar, wie das weisse. Es enthält neben dem chemisch-gebundenen Kohlenstoff Graphit mechanisch beigemengt.

2. Stab- oder Schmiedeeisen. Das Stabeisen ist ein reineres Stabeisen.  
Eisen wie das Roheisen. Es enthält etwa noch  $\frac{1}{2}$  Proc. Kohlenstoff, nebst Spuren von Silicium und Mangan.

Das Stabeisen schmilzt erst in der höchsten Weissglühhitze, ist aber schmiede- und schweisssbar (daher der Name Schmiedeeisen). Es ist polirfähig, im Bruche lichtgrau, und geschmiedet von sehnigem, zackigem Bruche. Vermöge dieses sehnig zackigen Gefüges besitzt das Stabeisen einen hohen Grad von Zähigkeit; es ist das härteste und zugleich zähste geschmeidige Metall. Durch verschiedene Umstände, namentlich durch oft wiederholte Erschütterungen, wie dasselbe als Material zu Kettenbrücken, Locomotiveaxen und Rädern u. dgl. zu erleiden hat, scheint das Stabeisen sein faseriges Gefüge verlieren, und ein körniges annehmen zu können, wodurch es seine Zähigkeit bis zu einem gewissen Grade einbüsst.

Das Stabeisen an der Luft zur Rothgluth erhitzt, oxydirt sich sehr

rasch, indem es sich mit einer unter dem Schläge des Hammers abspringenden schwarzen Oxydhaut von Eisenoxyduloxyd (Hammerschlag) bedeckt. Glühend in Wasser getaucht, d. h. abgelöscht, wird es nicht härter und lässt sich noch schmieden. Es findet von den Eisensorten wohl die ausgedehnteste Anwendung.

Enthält das Schmiedeeisen eine gewisse, wenngleich geringe Menge Schwefel, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird; solches Schmiedeeisen heisst rothbrüchig. Enthält es Phosphor, so lässt es sich zwar glühend verarbeiten und schweißen, bricht aber in der Kälte schon beim Biegen (kaltbrüchig). Ein gewisser Gehalt an Silicium macht das Schmiedeeisen faulbrüchig, d. h. macht es hart und spröde.

Das Stabeisen erweicht in der Rothglühhitze sehr bedeutend, und lässt sich daher zu sehr feinem Draht ausziehen; mit Kohle geschmolzen verwandelt es sich in Roheisen.

Stahl.

3. Stahl. Der Stahl ist eine Eisensorte, welche mehr Kohlenstoff wie das Stabeisen, aber weniger wie das Roheisen enthält. Sein Kohlenstoffgehalt beträgt etwa 1 Proc. Ausserdem enthält er Stickstoff und nicht selten Spuren von Silicium, Aluminium und Mangan. Der Stahl besitzt eine grauweiße Farbe, ein sehr feinkörniges, gleichartiges, aber durchaus nicht sehnig-faseriges Gefüge, ist im höchsten Grade politurfähig und weniger zähe, aber härter und spröder als Stabeisen. Wird Stahl zum Glühen erhitzt und hierauf durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt (abgelöscht), so wird er sehr hart, spröde und zugleich elastisch, er wird zu sogenanntem gehärteten Stahl. Der gehärtete Stahl verliert aber seine Härte wieder, wenn man ihn zum Glühen erhitzt und dann langsam abkühlen lässt. Dieses Verfahren nennt man das Anlassen des Stahls. Dieses Anlassen wird mit dem Stahl gewöhnlich vorgenommen, um ihm einen Theil seiner Härte zu nehmen und ihn für gewisse Anwendungen geeignet zu machen. Beim Erhitzen verändert der Stahl seine Farbe. Bei 215° C. an der Luft erhitzt, wird er strohgelb, dann dunkelgelb, purpurfarben, bei 282° C. violett, dann dunkelblau, endlich hellblau. Da diese verschiedenen Farben bestimmten Temperaturen entsprechen, so zeigen sie beim Anlassen des gehärteten Stahls den Grad seiner Erweichung an, und es giebt demnach die Farbe den Anhaltspunkt für den Grad des Anlassens des Stahls, welchen derselbe zu bestimmten Anwendungen, zu Messern, Sägen, Uhrfedern u. s. w., erfordert.

Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird der Stahl unter Verbrennung des Kohlenstoffs in Stabeisen verwandelt. Er ist in Rothgluth schmiedebare und in Weissgluth schweißbar, schmilzt leichter als Stabeisen aber schwerer als Gusseisen. Er wird vom Magnete angezogen und behält den Magnetismus.

Arten desselben.

Die wichtigsten Stahlarten sind der Rohstahl, Caementstahl oder Brennstahl, der Gussstahl und der Damascenerstahl, welcher letzterer die Eigenschaft besitzt, auf der Oberfläche, mit Säuren geätzt,

verschiedenartig gefärbte Adern (die Damascirung) zu zeigen. Eine Varietät des Damascenerstahls ist der indische Wootz.

Ogleich man über die Art, in welcher der Kohlenstoff in den verschiedenen Eisensorten vorkommt, noch nicht ganz im Klaren ist, so ist doch so viel gewiss, dass er zum Theile wenigstens in chemischer Verbindung als Kohlenstoffeisen vorhanden ist; dass die verschiedenen Eigenschaften der Eisensorten ganz wesentlich von ihrem Kohlenstoffgehalte abhängig sind, ergibt sich daraus, dass wir, je nachdem wir ihnen Kohlenstoff zuführen oder entziehen, sie willkürlich ineinander verwandeln können. Neuere Untersuchungen haben es übrigens mindestens wahrscheinlich gemacht, dass der Stickstoff bei der Stahlbildung eine bestimmte Rolle spiele; worin aber diese Rolle besteht, ist trotz zahlreicher Versuche und eingehender Discussionen noch nicht genügend festgestellt.

Vorkommen des Eisens. Im gediegenen Zustande findet sich das Eisen in der Natur nur selten, zunächst als sogenanntes Meteoreisen in den Meteorsteinen, oder Aerolithen, aus dem Himmelsraume auf unseren Erdkörper herabgefallenen und immer noch von Zeit zu Zeit herabfallenden mineralischen Massen, über deren Ursprung man noch keineswegs im Reinen ist, die aber ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau gekannt sind und in zwei Arten zerfallen. Die eine Art besteht vorzugsweise aus gediegenem Eisen mit Nickel, sogenanntem Nickeleisen, nebst geringen Mengen von Mangan, Kobalt und Spuren von Stickstoff, die andere, seltenere, Art ist ein Gemenge von verschiedenen krystallinischen Silicaten, wie Augit, Labrador, Albit und Hornblende ohne Eisen oder von sehr zurücktretendem Eisengehalt. Geringe Mengen von gediegenem Eisen in Gestalt von Körnern sind ferner im Glimmerschiefer und Cerit gefunden. Mit anderen Elementen verbunden findet sich das Eisen in der Natur ausserordentlich verbreitet, und bildet im Mineralreiche, vorzugsweise an Sauerstoff und Schwefel gebunden, eine grosse Anzahl sehr wichtiger und in mehr oder minder mächtigen Lagern vorkommender Mineralien, die man unter der Bezeichnung Eisenerze zusammenzufassen pflegt; gewisse Verbindungen desselben finden sich ferner in Brunnen- und Mineralwässern, welche letztere bei einem vorwiegenden Gehalte an Eisen den Namen Eisensäuerlinge und Stahlquellen führen. Auch in der organischen Natur ist das Eisen ziemlich verbreitet; so enthält namentlich der dem Blute eigenthümliche rothe Farbstoff: das Blutroth, Eisen als wesentlichen Bestandtheil, ebenso der grüne Farbstoff der Blätter: das Blattgrün.

Vorkommen  
des Eisens.

#### Darstellung und Gewinnung des Eisens.

Chemisch reines Eisen erhält man durch heftiges Glühen eines Gemenges von zerschnittenem feinen Eisendraht und reinem Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd oder Magnet Eisenstein und Glaspulver. Das Erhitzen muss in einem verschlossenen und verkitteten Tiegel bis zur stärksten

Darstellung  
und Gewinnung

des chemisch  
reinen Eisens,

Weissgluth fortgesetzt werden. Der Sauerstoff des zugesetzten Oxyds oder Oxydoxyduls verbrennt hierbei den Kohlenstoff des Stabeisens (des Eisendrahts), während das überschüssige Oxyd vom schmelzenden Glase aufgenommen wird. Auch durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas in mässiger Hitze erhält man chemisch reines Eisen als schwarzes Pulver, welches aber in dieser feinen Vertheilung einen sogenannten Pyrophor darstellt, und beim Zutritt der Luft sogleich sich entzündet und zu Eisenoxyd verbrennt. Durch Erhitzen von Eisenchlorür in einer Glasröhre, durch welche man trockenes Wasserstoffgas leitet, erhält man chemisch reines Eisen in Gestalt eines die Glaswände überziehenden glänzenden Metallspiegels. Das auf elektrolytischem Wege aus einer mit Salmiak vermischten Eisenoxydullösung abgeschiedene Eisen ist kein chemisch-reines Eisen, sondern enthält Stickstoff.

Das Eisen, so wie es gewöhnlich verarbeitet wird, und zu den so ausserordentlich zahlreichen Anwendungen dient, wird im Grossen durch einen ziemlich complicirten Hüttenprocess gewonnen. Die wesentlichsten Momente dieses Processes sind folgende:

des Gusseisens,

Die das Eisen als Oxyd enthaltenden Erze werden zur Entfernung von Schwefel, Arsen und anderen Verunreinigungen geröstet, d. h. im zerkleinerten Zustande an der Luft erhitzt und dann durch Kohle mit einem das Schmelzen der im Erze enthaltenen erdigen Beimengungen befördernden Zuschlage (gewissen Flussmitteln, wie Kalkstein, Quarz u. dgl.) in hohen Schachtöfen, den sogenannten Hohöfen, in stärkster Weissglühhitze reducirt. Das aus der schmelzenden Masse sich reducirende Eisen ist das Roh- oder Gusseisen. Die erdigen Beimengungen vereinigen sich mit dem Zuschlage zur sogenannten Schlacke. Das sich im untersten Theile des Hohofens ansammelnde geschmolzene Eisen wird von Zeit zu Zeit auslaufen gelassen.

des Stabeisens.

Die Umwandlung des Gusseisens in Stabeisen geschieht durch den sogenannten Frischprocess, der in einer theilweisen Oxydation des im Gusseisen enthaltenen Kohlenstoffs besteht, und wobei andere Beimengungen des Gusseisens, namentlich Silicium und Phosphor, sich ebenfalls oxydiren und in die Schlacke gehen. Letztere: die Frischschlacke, besteht im Wesentlichen aus kieselsaurem Eisenoxydul. Diese Oxydation: das Frischen, geschieht entweder durch Schmelzen auf eigens construirten Heerden, den Frischheerden, bei durch Gebläse vermitteltem fortwährendem Luftzutritt, oder in eigenthümlichen Flammöfen: den Puddlingsöfen. Je mehr sich das Gusseisen bei diesem Verfahren durch Kohlenstoffverlust dem Stabeisen nähert, d. h. reiner wird, desto mehr geht es aus dem geschmolzenen Zustande in einen bröcklichen über, bei erfolgtem Uebergang schweisst es zusammen und wird dann unter dem Hammer zu Stäben etc. ausgereckt.

Bereitung des Stahls.

Der Stahl wird auf verschiedene Weise gewonnen. Der Rohstahl durch Schmelzen gewisser Roheisensorten vor dem Gebläse und unter Kohlen; der Caement- oder Brennstahl durch längeres, viele Tage

dauerndes Glühen von Stabeisen zwischen Kohlenpulver in verschlossenen thönernen Kästen. Der Gussstahl ist Caementstahl, der, um ihn gleichförmiger zu machen, unter einer Decke von Glas in Tiegel umgeschmolzen wird. Wie man aus den Grundzügen dieser Methoden sieht, erzeugt man den Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen dem des Roheisens und dem des Stabeisens mitten inne liegt, entweder, indem man dem Stabeisen Kohlenstoff zuführt (Caementstahl), oder indem man dem Roheisen einen Theil seines Kohlenstoffs entzieht (Rohstahl).

Stahl erhält man übrigens auch, wenn man Leuchtgas in der Rothgluth auf Eisen wirksamer lässt, welches vorher durch Glühen in Ammoniak zum Theil in Stickstoffeisen umgewandelt wurde, während Eisen an und für sich mit Leuchtgas in der Glühhitze behandelt, keinen Stahl liefert; es scheint demnach auch der Stickstoff für die Caementation (Stahlbildung) von Bedeutung zu sein, was auch daraus hervorgeht, dass der Stahl seine Eigenschaften verliert, wenn man ihm durch Glühen in Wasserstoffgas seinen Stickstoff entzieht, wobei letzterer in Ammoniak übergeht.

Unter dem Namen *Limatura ferri* oder *Ferrum pulveratum* wird in der Medicin ein Präparat als Heilmittel angewandt, welches früher durch Verwandlung von Eisenfeile in ein sehr feines Pulver auf mechanischem Wege dargestellt wurde. Eine zweckmässigere Methode der Darstellung des *Ferrum pulveratum* für medicinische Anwendung besteht in der Reduction des oxalsäuren Eisenoxyduls in einem Strom von Wasserstoffgas. Das getrocknete Salz wird in einem Glasrohre zum Glühen erhitzt, während durch selbes getrocknetes Wasserstoffgas streicht. Das so erhaltene Eisenpulver muss, bevor man es ausschüttet, vollkommen erkaltet sein, da es sich sonst von selbst an der Luft entzündet. Auch durch Reduction von reinem Eisenoxyd mittelst Wasserstoff wird es gegenwärtig fabrikmässig dargestellt.

*Limatura ferri.*

Bereitung des *Ferrum pulveratum* der Pharmacie.

**Geschichtliches.** Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Schon Moses spricht von eisernen Waffen, und wie aus einer Stelle im Homer hervorzugehen scheint, wäre auch das Meteoreisen seinen Zeitgenossen bereits bekannt gewesen.

### Verbindungen des Eisens.

Das Eisen hat sehr ausgesprochene Affinitäten und scheint sich mit den meisten nicht metallischen Elementen vereinigen zu können. Die wichtigsten und bestgekannten seiner Verbindungen sind die mit Sauerstoff und Schwefel.

## Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Man kennt bisher vier Oxydationsstufen des Eisens. Nämlich:

	Eisen	Sauerstoff
$\text{Fe O} = \text{Eisenoxydul}$ . . . . .	28	: 8
$\text{Fe}_2 \text{O}_3 = \text{Eisenoxyd}$ . . . . .	56	: 24
$\text{Fe}_3 \text{O}_4 = \text{Eisenoxydul-Oxyd}$ . . . . .	84	: 32
$\text{Fe O}_3 = \text{Eisensäure}$ . . . . .	28	: 24

Eisenoxydul:  $\text{FeO}$ .

Eisenoxydul.

Das Eisenoxydul ist für sich im isolirten Zustande nicht bekannt. Es ist eine Salzbase, deren Salze beim Auflösen des Eisens in verdünnten Säuren entstehen. Mit Wasser verbindet es sich zu

Eisenoxydulhydrat:  $\text{FeO,HO}$ .

Eisenoxydulhydrat.

Man erhält es beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes mit ausgekochter Kalilauge bei abgehaltener Luft in Gestalt weisser Flocken, welche, indem sie sich an der Luft sehr rasch höher oxydiren, graugrün, schwarzblau und endlich, indem sie sich in Eisenoxydhydrat verwandeln, braunroth werden. Durch unterchlorigsaurer Alkalien wird diese Oxydation momentan bewirkt. Getrocknet, wobei es übrigens immer bereits eine theilweise Oxydation erleidet und daher eine grüne Färbung zeigt, verwandelt es sich an der Luft augenblicklich, zuweilen unter Erglühen, in Eisenoxyd. Auch durch Ueberleiten einer Mischung gleicher Volumina Kohlensäure- und Kohlenoxydgas über rothglühendes Eisenoxyd wurde es dargestellt.

Die hervorragendste Eigenschaft des Eisenoxyduls und seines Hydrats ist demnach sein hoher Grad von Oxydationsfähigkeit, wodurch es sowie auch seine Verbindungen zu einem sehr kräftigen Reductionsmittel wird.

Verbindungen des Eisenoxyduls mit Säuren.  
Eisenoxydulsalze.

Eisenoxydulsalze.

Das Eisenoxydul ist eine starke Salzbase und vereinigt sich mit Säuren zu wohl charakterisirten Salzen. Dieselben sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen dagegen, d. h. mit Krystallwasser, blass grünlichblau. Die Lösungen derselben erscheinen nur im concentrirten Zustande gefärbt, und besitzen zuerst einen süßlichen, dann einen dintenhaft zusammenziehenden Geschmack. An der Luft verwandeln sie sich ebensowohl in Lösung, wie im festen Zustande unter Sauerstoffaufnahme

allmählich in Oxydsalze, und sind überhaupt kräftige Reductionsmittel, indem ihre Oxydation nicht allein durch den Sauerstoff der Luft, sondern auch auf Kosten des Sauerstoffs sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie der unterchlorigen Säure, der Salpetersäure, des Silber-, Gold- und Palladiumoxyds, erfolgt. Ist bei der Oxydation der Eisenoxydulsalze keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Eisenoxyd gelöst zu erhalten, so fällt ein Theil desselben als gelbbraunes basisches Salz nieder. Beim Glühen verlieren die Eisenoxydulsalze ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Der Rückstand ist entweder Eisenoxyd oder Oxydul-Oxyd. Alkalien fällen daraus weisses Eisenoxydulhydrat, Kaliumeiseneyanür erzeugt darin einen weissen, sich bald bläuenden Niederschlag. Manche Eisenoxydulsalze finden sich in der Natur als Mineralien und als Bestandtheil gewisser Mineralwässer. Die wichtigeren Eisenoxydulsalze sind folgende:

Kohlensaures Eisenoxydul:  $\text{FeO}, \text{CO}_2$ .

Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich in der Natur krystallisirt als das unter dem Namen Spatheisenstein bekannte Mineral. Dasselbe krystallisirt in Rhomboëdern des hexagonalen Systems und besitzt häufig eine graue, gelbe oder braune Farbe. Eine kugelige traubige Varietät ist der Sphärosiderit. In den Spatheisensteinen ist das Eisenoxydul zuweilen theilweise durch Manganoxydul, Kalk- oder Bittererde ersetzt. Der Spatheisenstein ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

Kohlensaures Eisenoxydul kommt in der Natur als Spatheisenstein vor.

Sphärosiderit.

Künstlich durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali erhalten, stellt das kohlensaure Eisenoxydul einen weissen flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, der an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure sich in Eisenoxydhydrat verwandelt, wobei seine Farbe aus dem Weissen ins Schmutzgrüne und dann ins Braunrothe übergeht.

Das *Ferrum carbonicum oxydulatum* oder *Ferrum carbonicum* der Pharmacie ist ein Präparat, welches im Wesentlichen kohlensaures Eisenoxydul ist, dargestellt durch Fällung, aber unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln, durch die der Zutritt der Luft und eine höhere Oxydation verhindert werden kann. Demungeachtet ist es gewöhnlich schon etwas oxydhaltig. Ein gelungenes Präparat ist ein grünweisses bis dunkelgrünes Pulver, welches an der Luft allmählich in Eisenoxydhydrat übergeht; schneller geht diese Umwandlung noch vor sich, wenn das Präparat nicht gut getrocknet worden war. Im feuchten Zustande mit Zucker gemengt, wird es aber durch die Umhüllung mit gebildetem Syrup haltbarer.

*Ferrum carbonicum* der Pharmacie.

Bei Ausschluss der Luft geglüht, hinterlässt das kohlensaure Eisenoxydul magnetisches Eisenoxyduloxyd, welches nach dem Erkalten in verschlossenen Gefässen sich von selbst an der Luft entzündet.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser leicht als saures kohlensaures Eisenoxy-

Doppelt-  
kohlen-  
saurer  
Eisenoxy-  
dul ist ein  
Bestand-  
theil vieler  
Mineral-  
quellen,  
namentlich  
der sogenan-  
nten  
Stahl-  
quellen.

dul auf. In dieser Verbindung ist das kohlen- saure Eisenoxydul ein Bestandtheil vieler Eisensauerlinge und Stahlquellen, zu deren bekanntesten die von Pymont, Bocklet, Schwalbach, Spaa, Steben u. a. m. zählen. In Folge der Zersetzung, welche auch hier das kohlen- saure Eisen- oxydul bei längerer Einwirkung der Luft allmählich erleidet, und die mit der oben erwähnten übereinstimmt, scheidet sich am Rande solcher Quellen der sogenannte Eisenocker aus, mit anderen Stoffen gemengtes Eisen- oxydhydrat.

Schwefelsaures Eisenoxydul:  $\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7 \text{ aq.}$

Eisenvitriol. Grüner Vitriol.

Schwefel-  
saurer  
Eisen-  
oxydul.

Blass blaugrüne, klare Krystalle des klinorhombischen Systems, die 7 Aequivalente Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen verlieren dieselben leicht 6 Aequivalente davon, das siebente aber erst bei  $300^\circ \text{C.}$  Dabei zerfallen sie zu einem weissen Pulver von wasserfreiem schwefel- sauren Eisenoxydul. Auch an trockener Luft verwittern die Krystalle allmählich, indem sie zu einem gelben Pulver (unter theilweiser höherer Oxydation) zerfallen. Zum Glühen erhitzt, zerfällt der Eisenvitriol in Schwefelsäure, schweflige Säure und Eisenoxyd, ein Verhalten, auf dem die Gewinnung der Nordhäuser-Schwefelsäure (vergl. S. 168) beruht. Das schwefelsaure Eisenoxydul ist in Wasser mit blassgrünlicher Farbe leicht löslich. Lässt man die Auflösung an der Luft stehen, so findet eine theil- weise Oxydation zu schwefelsaurem Eisenoxyd statt, welches zum Theil, die Lösung gelbfärbend, gelöst bleibt, zum Theil aber als basisch-schwe- felsaures Eisenoxyd sich als gelber Niederschlag absetzt. Wegen seiner grossen Neigung, sich höher zu oxydiren, ist der Eisenvitriol ein kräftiges, nicht selten in Anwendung gezogenes Reductionsmittel. Er absorbiert Stickoxydgas unter dunkelbrauner Färbung.

Wenn man den Eisenvitriol bei einer Temperatur von  $80^\circ \text{C.}$  aus seinen Auflösungen krystallisiren lässt, so enthalten die sich ausscheiden- den Krystalle nur 4 Aeq. Krystallwasser.

Vorkom-  
men und  
Darstellung.

Der Eisenvitriol findet sich als secundäres Erzeugniss, durch Oxyda- tion von Eisenkiesen (Schwefeleisen) entstanden, in der Natur auf alten Grubengebäuden und in Höhlen und Klüften des Thon- und Kohlen- schiefers.

Er wird durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure dargestellt. In ersterem Falle entwickelt sich dabei Wasserstoffgas:



in letzterem Schwefelwasserstoffgas:



Man gewinnt ihn daher in chemischen Laboratorien als Nebenproduct bei der Schwefelwasserstoffgasbereitung in nicht unerheblicher Menge.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in der Technik, in der Färberei, zur Dintenbereitung, in der Pharmacie u. s. w. wird der Eisenvitriol im Grossen dargestellt. Das Material dazu sind gewisse im Mineralreiche vorkommende Verbindungen des Eisens mit Schwefel, welche man Schwefelkiese nennt. Aus diesen bildet sich durch Oxydation entweder schon beim Verwittern, d. h. bei blosser Liegen an der Luft, oder durch Erhitzen an der Luft: durch Rösten, schwefelsaures Eisenoxydul, welches daraus durch Auslaugen, d. h. Behandlung mit Wasser, ausgezogen und aus der Lösung durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Das käufliche schwefelsaure Eisenoxydul ist durch einen Gehalt an basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd verunreinigt und deshalb meist von gelbbrauner Farbe. Durch Auflösen in Wasser und Kochen mit Eisenfeile, wodurch alles Oxyd in Oxydul übergeführt wird, wird es gereinigt.

#### Phosphorsaures Eisenoxydul.

Durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit phosphorsaurem Natron erhält man einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul, der getrocknet an der Luft bald schmutzig blau-grün wird, indem er in Oxyduloxydsalz verwandelt wird.

Phosphor-  
saures  
Eisenoxy-  
dul.

Phosphorsaures Eisenoxydul, nach der Formel  $3\text{FeO}, \text{PO}_5 + 8 \text{aq.}$  zusammengesetzt, ist das unter dem Namen Vivianit bekannte Mineral. Ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich.

Der Viva-  
nit ist  
 $3\text{FeO}, \text{PO}_5$   
 $+ 8 \text{aq.}$

#### Arsensaures Eisenoxydul

kommt im Mineralreich als Pharmakosiderit oder Würfelierz in grünen tesseralen Krystallen vor, die eine Verbindung von arsensaurem Eisenoxydul mit arsensaurem Eisenoxyd darstellen. Formel:  $3\text{FeO}, \text{AsO}_3, 2\text{F}_2\text{O}_3, 3\text{AsO}_5 + 18 \text{aq.}$

#### Kieselsaures Eisenoxydul

ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien, so namentlich des Lievrits, Hyalosiderits und Fayalits; es macht ferner den Hauptbestandtheil der sogenannten Frischschlacke (vergl. S. 478) aus. Ist in Wasser unlöslich. Salzsäure löst daraus Eisenoxydul und hinterlässt Kieselgallerte.

Kiesel-  
sau-  
res Eisen-  
oxydul.

#### Eisenoxyd: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Die äusseren Eigenschaften des Eisenoxyds zeigen in verschiedenen Modificationen desselben einige Verschiedenheit und wir müssen daher vor Allem erwähnen, dass das Eisenoxyd in der Natur sehr rein als

Eisenoxyd.

Eisenglanz und Rotheisenstein vorkommt, aber auch künstlich, und zwar amorph oder krystallisirt, dargestellt werden kann.

Eisenglanz.

1. Der Eisenglanz kommt häufig in wohlausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems vor, besitzt Metallglanz, ist vollkommen undurchsichtig und von eisenschwarzer, stahlgrauer oder bräunlich rother Farbe. Er ist zuweilen magnetisch, hat einen kirschrothen bis röthlichbraunen Strich, und lässt sich ziemlich leicht zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Specifisches Gewicht 4,8 bis 5,3. Eine dünne Blättchen oder derbe feinblättrige Massen bildende Varietät heisst Eisenglimmer.

Rotheisenstein.

2. Rotheisenstein. Der Rotheisenstein bildet meist traubige, tropfsteinartige Gestalten von faserigem oder stängeligem Gefüge und dunkelrother, auch wohl stahlgrauer Farbe. Ist minder hart als der Eisenglanz, gibt rothen Strich und lässt sich ebenfalls zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Specifisches Gewicht 4,7. Varietäten davon sind der Rotheisenrahm und der Rotheisenerocker.

3. Amorphes, künstlich dargestelltes Eisenoxyd. Amorphes, feines braunrothes Pulver. Es führt auch wohl den Namen Colcothar oder *Caput mortuum*.

Das Eisenoxyd ist eine Salzbasis.

Das Eisenoxyd verändert sich beim Glühen nicht, ist unlöslich in Wasser und nur schwierig löslich in Säuren. Doch kann es nach ähnlichen Methoden, wie sie bei der löslichen Kiesel- und Thonerde angegeben wurden (vgl. S. 292 und 463), durch Dialyse in wässriger Lösung erhalten werden (lösliches Eisenoxyd). Die Farbe der Lösung ist die des Blutes; dieselbe ist aber sehr unbeständig; und es scheidet sich daraus das Eisenoxyd bei sehr unbedeutenden Veranlassungen aus.

Das Eisenoxyd ist eine Salzbasis, und vereinigt sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen, den Eisenoxydsalzen.

Vorkommen und Darstellung.

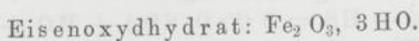
Vorkommen. Das Eisenoxyd kommt, wie bereits oben bemerkt, im Mineralreiche sehr rein vor, und zwar in erheblichen Mengen. So bildet der Eisenglanz eine eigenthümliche Gebirgsart Brasiliens, den Itabirit, und findet sich auch sonst noch an sehr vielen Punkten der Erde in mehr oder minder mächtigen Lagern, besonders schön auf der Insel Elba. Auch der Eisenglimmer bildet eine eigenthümliche Felsart Brasiliens, den Eisenglimmerschiefer, und ist auch sonst noch sehr verbreitet. Dasselbe gilt vom Rotheisenstein, der meist auf Gängen im älteren Gebirge vorkommt.

Künstlich wird das Eisenoxyd erhalten als amorphes rothbraunes Pulver durch heftiges Glühen von geröstetem (calcinirtem) Eisenvitriol, wobei Schwefelsäureanhydrid und schweflige Säure entweichen und Eisenoxyd im Rückstande bleibt:  $[2(\text{FeO}, \text{SO}_3) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2]$ ; auch durch Glühen von salpetersaurem Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat. Krystallisirt, und zwar in ähnlichen Formen wie die des Eisenglanzes, erhält man es durch Glühen eines Gemenges von Eisenvitriol und Kochsalz und nachheriges Auslaugen des gebildeten schwefelsauren Natrons, sowie, wenn man bei heller Rothgluth über amorphes

Eisenoxyd einen sehr langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Bei niedriger Temperatur wird dabei blättriger Eisenglanz (Eisenglimmer) gebildet.

Das amorphe Eisenoxyd wird in der Oelmalerei und als Polirpulver angewandt; das natürlich vorkommende dient zur Eisengewinnung und gehört zu den geschätztesten Eisenerzen.

Mit Wasser verbindet sich das Eisenoxyd zu einem Hydrate, dem



Versetzt man die Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlen-sauren Alkalien, so bildet sich ein gelb-brauner, flockig amorpher Niederschlag, der Eisenoxydhydrat ist, welches getrocknet eine dichte braune Masse von glänzendem muschligen Bruche darstellt. Geht durch Glühen in Eisenoxyd über. Das Eisenoxydhydrat findet sich aber auch natürlich als Brauneisenstein oder sogenannter brauner Glaskopf, meist kugelige, traubige, nierenförmige Gestalten von dunkelbrauner Farbe und gelbbraunem Strich bildend und vorzüglich auf Gängen im älteren Gebirge vorkommend. Auch der Brauneisenerz so wie das Nadeleisenerz gehören hierher.

Eisenoxydhydrat.

Brauneisenstein.

Eisenoxydhydrat ist ferner der Eisenrost, der aber, ebenso wie alles natürlich vorkommende Eisenoxydhydrat, etwas ammoniakhaltig ist. Das Rosten des Eisens ist daher eine an feuchter Luft stattfindende Oxydation desselben. Das durch Liegen von Eisen an feuchter Luft gebildete Eisenoxydhydrat führte in der älteren Pharmacie den Namen *Crocus Martis aperitivus*.

Der Rost ist Eisenoxydhydrat.

Das durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Ammoniak frisch bereitete und in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat: *Ferrum oxydatum hydraticum*, ist ein sehr wichtiges Antidot oder Gegengift bei Arsenikvergiftungen, indem es sich mit der arsenigen Säure leicht zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt, wodurch die letztere unschädlich gemacht wird, insoweit sie nicht bereits resorbirt ist.

Das Eisenoxydhydrat ist das sicherste Gegengift bei Arsenikvergiftungen.

Das natürlich vorkommende Eisenoxydhydrat ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

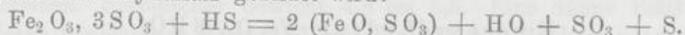
### Verbindungen des Eisenoxyds mit Säuren. Eisenoxydsalze.

Die neutralen Eisenoxydsalze sind meist farblos, die basischen gelb oder roth gefärbt. Die in Wasser löslichen lösen sich mit charakteristisch rothgelber Farbe auf, und besitzen einen herben, zusammenziehenden Geschmack; sie röthen Lackmus. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. Die neutralen Eisenoxydsalze enthalten auf 1 Aeq. Eisenoxyd 3 Aeq. Säure. Die neutralen Salze des Eisenoxyds zer-

Eisenoxydsalze.

fallen beim Kochen mit Wasser häufig in ein unlösliches basisches Salz und in ein saures Salz, welches gelöst bleibt.

Kali, Natron, Ammoniak, sowie kohlensaure Alkalien fallen aus den Eisenoxydsalzen Eisenoxydhydrat; Ferrocyankalium erzeugt einen charakteristischen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau; Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag (Dinte). Schwefelwasserstoff zersetzt sich mit den Eisenoxydsalzen unter Abscheidung von Schwefel, wobei gleichzeitig ein Eisenoxydulsalz gebildet wird:



Auch durch Zink, Eisen oder schweflige Säure werden die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen reducirt.

Die Eisenoxydsalze werden durch Auflösen des Eisenoxydhydrats in Säuren oder durch höhere Oxydation der Eisenoxydulsalze dargestellt.

Einige davon finden sich in der Natur und sind wichtige Eisenerze. Die wichtigeren Eisenoxydsalze sind folgende:

#### Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd: $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ .

Neutrales  
schwefel-  
saures  
Eisen-  
oxyd.

Gelblich-weisses, amorphes Pulver, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich, von adstringirend eisenhaftem Geschmack. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfließt. Die verdünnte Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim starken Erhitzen gibt es Schwefelsäureanhydrid aus, und Eisenoxyd bleibt im Rückstande.

findet sich  
in der  
Natur als  
Coquimbite.

Das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd findet sich im Mineralreiche als Coquimbite, ein in sechsseitigen Säulen krystallisirendes oder auch wohl derbes Mineral von violettweiser Farbe.

Man erhält das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Abdampfen, oder durch Oxydation von schwefelsaurem Eisenoxydul mittelst Salpetersäure.

#### Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd: $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Basisch-  
schwefel-  
saures  
Eisen-  
oxyd.

Gelbbraune ockrige, beim Erhitzen braunroth werdende Masse. Kommt mit 6 Aeq. Krystallwasser als sogenannter Vitriolocker vor und setzt sich aus Eisenvitriollösungen beim Stehen an der Luft ab. Kommt daher auch in Vitriol- und Alaunfabriken, aus den Laugen sich absetzend, als sogenannter Schmand vor.

Es giebt übrigens noch mehrere basische Verbindungen des Eisenoxyds mit Schwefelsäure. Eine davon ist das unter dem Namen Fibroferrit bekannte Mineral.

Salpetersaures Eisenoxyd:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_3$ .

Rothbraune, nicht krystallisirbare Masse, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich. Beim Erhitzen die Säure verlierend, wobei zuerst basisches Salz, dann reines Eisenoxyd im Rückstande bleibt.

Salpetersaures Eisenoxyd.

Wird durch Auflösen von Eisen in mässig concentrirter Salpetersäure und Abdampfen gewonnen.

## Phosphorsaures Eisenoxyd.

Mit Phosphorsäure verbindet sich das Eisenoxyd in mehreren Verhältnissen.

Phosphorsaures Eisenoxyd

Durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Natron erhält man die Verbindung  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{P}_2\text{O}_5 + 9\text{aq}$ . Dieselbe stellt ein gelblichweisses Pulver dar, welches beim Erhitzen dunkler wird. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, in Ammoniak und in phosphorsaurem Natron, indem sich in letzterem Falle Doppelsalze bilden. In Essigsäure ist es unlöslich.

Die Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds, welches durch Fällung von Eisenchlorid mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhalten wird, ist durch die Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{aq}$  ausgedrückt. Gelblichweisser, flockig gelatinöser Niederschlag, in Essigsäure unlöslich.

findet sich in der Natur als Raseneisenstein, Grüneisenstein und in anderen Mineralien.

Basische Verbindungen des Eisenoxyds mit Phosphorsäure sind in mehreren Mineralien und Eisenerzen enthalten, so im Raseneisenstein oder Sumpferz, im Grüneisenstein, Delvauxit und im Karphosiderit.

## Arsenignsaures Eisenoxyd

entsteht beim Schütteln von Eisenoxydhydrat (frisch gefällt) mit wässriger arseniger Säure. Dem Eisenoxydhydrat im Aeusseren sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und Essigsäure. Seine Zusammenziehung wird ausgedrückt durch die Formel  $4\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_3 + 5\text{aq}$ .

Arsenignsaures Eisenoxyd.

Auf der Bildung dieses Salzes und seiner Unlöslichkeit beruht die Wirksamkeit des frisch gefällten Eisenoxydhydrats als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen.

## Arsensaures Eisenoxyd

kommt im Mineralreich als Skorodit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{aq}$  vor; ausserdem im Pharmakosiderit.

Arsensaures Eisenoxyd.

## Kieselsaures Eisenoxyd

**Kieselsaures Eisenoxyd.** ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien: des Eisensinters, des Gelbeisensteins, des Hisingerits, Anthosiderits, Chamoisits, Bohnerzes, Stilpnomelans u. a. m.

Ein kohlen-saures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

## Verbindungen der Eisenoxydsalze mit anderen Salzen.

## Eisenoxyd-Doppelsalze.

**Eisenoxyd-Doppelsalze.**

Die Eisenoxydsalze bilden mit anderen Salzen häufig Doppelsalze, die zuweilen das merkwürdige Verhalten zeigen, dass in ihnen die Eigenschaften des Eisenoxyds so verdeckt oder maskirt sind, das selbes durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die wichtigsten dieser Doppelsalze sind folgende:

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{KO}, \text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$

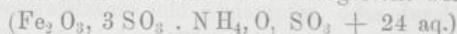
## Eisenalaun.

**Eisenalaun.**

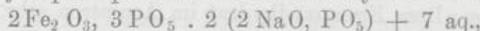
Dieses Salz, dessen schon bei dem Alaun Erwähnung geschah, bildet blass amethystfarbene Octaëder, von derselben Form wie die des Alauns. In Wasser löslich, aber sich schon bei einer Temperatur von 30° C. selbst in Auflösung zersetzend.

Wird durch Krystallisation aus den gemengten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kali erhalten.

Auch ein Ammoniak-Eisenalaun kann dargestellt werden:



## Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron:



**Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron.**

wird durch Kochen von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd mit einer zur vollkommenen Lösung unzureichenden Menge von pyrophosphorsaurem Natron und Fällen des Filtrats durch Weingeist erhalten.

Dieses Salz ist leicht löslich; die Lösung ist farblos, wird durch die gewöhnlichen Fällungsmittel des Eisenoxyds nicht gefällt, und besitzt nicht den widerlich eisenhaften Geschmack der übrigen Eisensalze.

Seine Auflösung, durch Auflösen von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in pyrophosphorsaurem Natron erhalten, wurde als Arzneimittel vorge-schlagen.

Eisenoxydul-Oxyd:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ .

Kommt in der Natur als Magneteisenstein vor. Dieser bildet entweder vollkommen ausgebildete blauschwarze oder rein eisenschwarze regelmässige Octaëder, oder derbe, körnige, oder endlich auch wohl krystallinisch-blättrige Massen von muschligem Bruch. Der Magneteisenstein hat mehr oder minder ausgesprochenen Metallglanz, ist undurchsichtig, lässt sich zu einem schwarzen Pulver zerreiben und hat ein spezifisches Gewicht von 5,09. Er ist leichter schmelzbar als Eisen. Seinen Namen hat er daher erhalten, weil er stark magnetisch ist. Der natürliche Magnet ist dieses Mineral. In Chlorwasserstoffsäure ist das Eisenoxydul-Oxyd löslich. Die Lösung verhält sich wie ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalz. Das Eisenoxydul-Oxyd kann daher nicht als ein eigenthümliches Oxyd betrachtet werden, sondern es ist ein sogenanntes salzartiges Oxyd, eine Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd. Das Eisenoxydul-Oxyd bildet ein Hydrat, welches man durch Auflösen von Magneteisenstein in Chlorwasserstoffsäure und Giessen der erhaltenen Lösung in überschüssiges Ammoniak in Gestalt eines grünen Niederschlags erhält, der beim Kochen schwarz und körnig wird und getrocknet eine schwarzbraune, spröde, zu einem dunkelbraunen Pulver zerreibliche, stark magnetische Masse darstellt. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Eisenoxyd.

Eisenoxydul-Oxyd

kommt in der Natur als Magneteisen vor.

Das Oxyd, welches sich beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas bildet, ist ebenfalls Eisenoxydul-Oxyd; ebenso erhält man es, wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. In den Krystallformen des natürlichen Magneteisensteins erhält man es durch Einwirkung von Borsäuredampf auf Eisenfluorid in sehr hoher Temperatur und wenn man bei Rothgluth einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas über Eisenoxydul leitet. Aus einem Gemisch von Eisenoxydsalz und Eisenoxydulsalz zu gleichen Aequivalenten fällt, wenn man die Lösung in Ammoniak giesst, Eisenoxydul-Oxydhydrat nieder, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen in einer Retorte schwarzes Eisenoxydul-Oxyd zurückerlässt.

Der sogenannte Glühspahn und der Eisenhammerschlag sind Verbindungen von Eisenoxydul mit Eisenoxyd von der Formel  $6\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; der *Aethiops martialis* der Pharmacie ist ein Gemenge von Eisenoxydul und Eisenoxyd.

Glühspahn und Eisenhammerschlag, Aethiops martialis.

Das natürlich vorkommende Eisenoxydul-Oxyd, der Magneteisenstein, bildet namentlich in Schweden und Norwegen mächtige Lager und ist eines der wichtigsten Eisenerze, aus dem man das beste Eisen gewinnt.

Eisensäure:  $\text{FeO}_3$ .

Die Eisensäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Sie bildet mit Basen Salze, welche aber sehr wenig beständig sind, und unter Freierwerden von Sauerstoff und Eisenoxydhydrat sehr leicht zersetzt werden.

Eisensäure.

Eisensaures  
Kali.

Eisensaures Kali bildet sich beim Glühen von Eisen mit salpetersaurem Kali oder Kaliumsuperoxyd, bei der Einwirkung von Chlor auf in concentrirter Kalilauge vertheiltes Eisenoxyd, endlich auf galvanischem Wege, wenn man mittelst Gusseisen den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kalihydrat leitet.

Stellt eine rothbraune, sehr zerfliessliche Masse dar, die sich in Wasser mit kirschrother Farbe löst, aber schon bei längerem Stehen zersetzt sich die Lösung von selbst, noch schneller erfolgt die Zersetzung durch reducirende Mittel, sowie durch alle organischen Körper, selbst durch Papier.

### Verbindungen des Eisens mit Salzbildnern.

#### Haloidsalze des Eisens.

Haloid-  
salze des  
Eisens.

Mit Chlor verbindet sich das Eisen in zwei Verhältnissen. Die Verbindungen sind dem Eisenoxydul und dem Eisenoxyd proportional zusammengesetzt, nämlich:

	Eisen	Chlor
$\text{Fe Cl} = \text{Eisenchlorür}$ . .	28	: 35,5
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_3 = \text{Eisenchlorid}$ . .	56	: 106,5

#### Eisenchlorür: $\text{Fe Cl}$ .

Eisen-  
chlorür.

Weisse Masse, oder weisse, talkartige Schuppen, in der Rothglühhitze schmelzend, und beim Erkalten wieder krystallisirend, in stärkerer Hitze flüchtig und sich in glänzenden Blättchen sublimirend. Löst sich leicht in Wasser auf; die Lösung setzt, concentrirt, in der Kälte blassgrüne Krystalle von wasserhaltigem Eisenchlorür, nach der Formel  $\text{Fe Cl} + 4 \text{ aq.}$  zusammengesetzt, ab. Die Lösung besitzt eine blassgrüne Farbe und verhält sich wie ein Oxydulsalz.

Das wasserfreie Eisenchlorür erhält man am besten durch Glühen von Eisen in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas, auch durch Glühen von Eisen mit Chlorammonium, das wasserhaltige durch Auflösen von Eisen in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen bei Luftabschluss.

#### Eisenchlorid: $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$ .

Eisen-  
chlorid.

Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von getrocknetem Chlorgas in metallglänzenden, eisenschwarzen, irisirenden Krystallblättchen, die über  $100^\circ \text{ C.}$  erhitzt, sich verflüchtigen und sublimiren. Ist in Wasser mit rothgelber Farbe sehr leicht löslich

und selbst zerfliesslich. Die Lösung verhält sich im Allgemeinen wie ein Oxydsalz und setzt, concentrirt, in der Kälte wasserhaltiges Eisenchlorid von der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 12 \text{ aq.}$  ab, welches gelbe, strahlige Krystallmassen darstellt. Auch in Alkohol und Aether ist das Eisenchlorid löslich.

Wird Eisenchlorid in Wasserdampf geglüht, so setzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und krystallinisches, dem Eisenglimmer gleichendes Eisenoxyd um:



Durch Auflösen von Eisen in Königswasser oder von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure bildet sich ebenfalls Eisenchlorid, welches nach dem Verdampfen der Lösung entweder in Krystallen oder als eine grünbraune Masse zurückbleibt und, in Wasser gelöst, den *Liquor ferri sesquichlorati* der Pharmacopöen darstellt.

Die Auflösung des Eisenchlorids in ätherhaltigem Weingeist wird unter dem Namen *Spiritus ferri chlorati aethereus* oder *Tinctura nervina Bestuschewii* als Heilmittel angewandt. Der Eisensalmiak, die *Flores salis ammoniaci martiales*, ist ein Gemenge von Eisenchlorid mit Salmiak.

Auch mit Jod, Brom und Fluor bildet das Eisen dem Oxydul und Oxyd proportionale Verbindungen.

Liquor  
ferri ses-  
quichlorati.

Spiritus  
ferri chlo-  
rati aethe-  
reus.  
Flores sa-  
lis ammo-  
niaci mar-  
tiales.

#### Das Eisenjodür: $\text{FeJ}$ ,

ist eine braune, in der Rothglühhitze schmelzende, bei noch höherer Temperatur flüchtige Masse, welche aus der wässrigen Lösung in blassgrünen Krystallen mit 4 Aeq. Krystallwasser:  $\text{FeJ} + 4 \text{ aq.}$ , anschießt. Das Eisenjodür zersetzt sich an der Luft sowohl für sich als auch in Lösung sehr leicht, unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxyd. Das Eisenjodür wird am einfachsten in Auflösung erhalten, indem man Eisenfeile und Jod mit Wasser übergießt. Die erhaltene Lösung, mit Milchzucker eingedampft, liefert das unter dem Namen *Ferrum iodatum saccharatum* bekannte pharmaceutische Präparat.

Eisenjodür.

Ferrum  
iodatum  
sacchara-  
tum.

#### Eisenjodid: $\text{Fe}_2\text{J}_3$ ,

ist nur in Lösung bekannt. Wird durch Behandlung des Eisenjodürs mit Jod erhalten. Braunrothe, nach Jod riechende Flüssigkeit: der *Liquor ferri sesquiodati* der Pharmacopöen.

Eisenjodid.

Das Verhalten der Brom- und Fluorverbindungen des Eisens, so wie ihre Formeln sind denen der Eisenchlorverbindungen analog.

#### Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

Auch mit Schwefel verbindet sich das Eisen in mehreren Verhält-

nissen. Zwei davon sind den Oxyden des Eisens proportional. Diese Verbindungen sind:

	Eisen	Schwefel
$\text{FeS}$ = Einfach-Schwefeleisen	28	: 16
$\text{Fe}_2\text{S}_3$ = Anderthalb-Schwefeleisen	56	: 48
$\text{FeS}_2$ = Zweifach-Schwefeleisen	28	: 32

#### Einfach-Schwefeleisen: $\text{FeS}$ .

Einfach-Schwefel-

Graugelbe, metallglänzende oder grauschwarze Masse, unlöslich in Wasser, sich aber an feuchter Luft sehr rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydierend. Entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas. Bei der Oxydation des Einfach-Schwefeleisens an der Luft findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Bei Luftabschluss geglüht, wird es nicht zersetzt, an der Luft erhitzt, verwandelt es sich in schwefelsaures Eisenoxydul; bei stärkerem Erhitzen entweicht schweflige Säure und es bleibt Eisenoxyd zurück.

Kleine Mengen von Einfach-Schwefeleisen finden sich im Meteor-eisen. Man erhält es künstlich durch directe Vereinigung des Eisens mit Schwefel bei höherer Temperatur, durch Eintauchen von glühendem Stabeisen in geschmolzenen Schwefel, durch Schmelzen von Eisenfeile mit Schwefel, und auf nassem Wege durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege erhaltene Einfach-Schwefeleisen wird in den Laboratorien zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas benutzt.

#### Anderthalb-Schwefeleisen: $\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

Anderthalb-Schwefeleisen.

Es ist im Kupferkies, einem Mineral enthalten, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{CuS}$  ausgedrückt wird, und welches sonach eine Verbindung von Anderthalb-Schwefeleisen und Schwefelkupfer ist.

Künstlich erhält man es durch Glühen von Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel, oder indem man Schwefelwasserstoffgas über auf  $100^\circ \text{C}$ . erwärmtes Eisen leitet.

Graugelbe, metallisch aussehende Masse.

#### Zweifach-Schwefeleisen: $\text{FeS}_2$ .

Zweifach-Schwefeleisen. Schwefelkies.

Dieser Körper gehört zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Eisenverbindungen. Es ist nämlich der Eisenkies oder Schwefelkies der Mineralogen Zweifach-Schwefeleisen. Dieses Mineral krystallisirt in messing-gelben, metallglänzenden regulären Würfeln oder davon abgeleiteten Formen, ist oft so hart, dass es am Stahle Funken giebt, nicht magnetisch, und hat ein spezifisches Gewicht von 5,0. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Beim Glühen verliert es einen

Theil seines Schwefels und verwandelt sich in eine Verbindung, dem Eisenoxyduloxyd proportional zusammengesetzt, nämlich:  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ . Die Eigenschaft des Schwefelkieses, unter Luftabschluss beim Erhitzen Schwefel auszugeben, benutzt man zur Gewinnung des Schwefels aus diesem Minerale. Das Zweifach-Schwefeleisen kommt auch noch in einer Varietät in der Natur vor, welche Krystalle des rhombischen Systems bildet: als Strahlkies (Wasserkies, Speerkies). Das Zweifach-Schwefeleisen ist sonach dimorph.

Strahlkies, eine dimorphe Varietät des Schwefelkieses.

Diese Art von Schwefelkies ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, an feuchter Luft sehr rasch zu verwittern, d. h. sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul zu oxydiren; da diese Oxydation mit einer sehr bemerkbaren Wärmeentwicklung verbunden ist, so erklärt sich hieraus die Thatsache, dass Steinkohlenlager, welche viel Strahlkies enthalten, zur Selbstentzündung sehr geneigt sind. Wegen der Eigenschaft, sich von selbst in Eisenvitriol zu verwandeln, wird der Strahlkies zur fabrikmässigen Gewinnung von Eisenvitriol benutzt. Der so erzeugte Eisenvitriol wird zum Theil zur Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure und Colcothar verwendet.

Das Zweifach-Schwefeleisen als Schwefelkies und Strahlkies ist in der Natur sehr allgemein verbreitet und findet sich theils eingewachsen, theils auf Lagern und Gängen der verschiedensten Perioden.

Künstlich erhält man Zweifach-Schwefeleisen, indem man Eisenoxyd bei einer über  $100^\circ\text{C}$ . gehenden Hitze einem Strome von Schwefelwasserstoffgas aussetzt, auch wohl durch Erhitzen von Einfach- oder Anderthalb-Schwefeleisen im Schwefelwasserstoffgasstrome. Es bildet sich auch häufig, wenn die Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit organischen Stoffen durch längere Zeit in Berührung kommen, wobei letztere als Reductionsmittel wirken. Möglicherweise bildet sich der in Steinkohlenlagern so häufig vorkommende Schwefelkies auf diese Weise.

Eine andere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der sogenannte Magnetkies oder Leberkies, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  ausgedrückt wird. Wahrscheinlich ist er eine Verbindung von Einfach-Schwefeleisen mit Anderthalb- oder Zweifach-Schwefeleisen: ( $5\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , oder  $6\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ). Der Magnetkies krystallisirt im hexagonalen Systeme, ist von bronzegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch.

Magnetkies  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ .

### Verbindungen des Eisens mit den übrigen Metalloxyden.

Das Eisen verbindet sich auch mit Kohlenstoff, Phosphor, Silicium, Stickstoff und Selen. Die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Stickstoff sind in den verschiedenen Sorten metallurgisch ausgebrachten Eisens enthalten, und bedingen die Qualität derselben, wie bereits weiter oben erörtert wurde, mehr oder

Verbindungen des Eisens mit den übrigen Metalloxyden.

minder wesentlich. Sie sind aber im isolirten Zustande noch sehr wenig gekannt. Das Stickstoffeisen,  $\text{Fe}_3\text{N}$ , erhält man bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreies Eisenchlorür in der Rothgluth als eine metallische weisse bis graue Masse, welche ähnlich wie Stahl leicht und dauernd magnetisch wird, und mit Kohle geglüht in eine dem Stahl ähnliche Substanz übergeht. Ob eine Wasserstoffverbindung des Eisens existirt, ist noch zweifelhaft.

### Legirungen des Eisens.

Legirungen des Eisens.

Das Eisen lässt sich zwar mit den meisten übrigen Metallen zusammenschmelzen, allein diese Legirungen haben kein praktisches Interesse, da sie in der Technik keine Anwendung finden.

### N i c k e l.

Symb. Ni. Aeq. 29,5. Specif. Gewicht 8,8.

Eigenschaften.

Das Nickel ist ein Metall von grauweisser, etwas ins Gelbliche ziehender Farbe, von vollkommenem Metallglanz, politurfähig, ungefähr so hart wie Eisen, und wie dieses hämmerbar und ductil; es lässt sich nämlich zu Platten auswalzen und hämmern und zu ziemlich feinen Drähten ausziehen. Es ist beinahe ebenso magnetisch wie das Eisen, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Stabeisen und gehört daher zu den schwer schmelzbaren oder strengflüssigen Metallen. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, hält sich auch an feuchter Luft lange unverändert und hat sonach eine geringere Neigung Sauerstoff aufzunehmen als das Eisen. In Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unter Entwicklung von Wasserstoff löslich, auch von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydirt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Nickel gehört zu den selteneren Metallen. Gediegen findet es sich als constanter Begleiter des Eisens im Meteor-eisen. Von seinen Verbindungen kommen aber einige im Mineralreiche vor. Das noch am häufigsten vorkommende Nickelerz ist der sogenannte Kupfernickel, ein aus einer Verbindung von Nickel und Arsen bestehendes Mineral.

Darstellung.

Darstellung. Im Kleinen erhält man das Nickel durch Reduction seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas als graues, pyrophorisches Pulver, durch heftigstes Glühen von oxalsaurem Nickeloxydul, oder durch Reduction seiner Oxyde mittelst Kohle in Weissglühhitze im geschmolzenen Zustande. Seine hüttenmässige Gewinnung im Grossen ist ein sehr verwickelter Process, auf den hier näher einzugehen nicht der Ort ist.

Geschichtliches. Das Nickel wurde 1731 von Cronstedt und Bergmann als eigenthümliches Metall erkannt. Das Nickel findet als solches keinerlei technische oder praktische Verwendung. Dagegen ist es ein Bestandtheil einiger wichtiger Legirungen. Geschichtliches.

### Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

	Nickel	Sauerstoff
Ni O = Nickeloxydul . . .	29,5	8
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = Nickeloxyd . . .	59	24

### Nickeloxydul: NiO.

Grünlich graues, in Wasser unlösliches, nichtmagnetisches Pulver, oder auch wohl olivengrüne kleine Krystalle. Oxydirt sich an der Luft nicht höher und wird durch Kohle und Wasserstoff in der Hitze reducirt. Nickeloxydul.

Wird durch Glühen des Nickeloxydulhydrats oder des kohlensauren Nickeloxyduls bei abgehaltener Luft erhalten. In Krystallen gewinnt man es durch starkes Glühen von schwefelsaurem Nickeloxydul mit schwefelsaurem Kali.

Das Nickeloxydulhydrat: Ni O, H O, durch Fällung eines aufgelösten Nickeloxydulsalzes mit Kali oder Natron erhalten, stellt einen blass apfelgrünen, flockigen Niederschlag dar, der in Wasser etwas löslich ist und nach dem Trocknen bei starkem Erhitzen sein Wasser verliert und sich in reines Nickeloxydul verwandelt. Nickeloxydulhydrat.

Das Nickeloxydul ist eine Salzbase.

### Verbindungen des Nickeloxyduls mit Säuren. Nickeloxydulsalze.

Die Nickeloxydulsalze und ihre Auflösungen haben eine charakteristische hellgrüne Farbe. Im wasserfreien Zustande sind sie meistens gelb. Die in Wasser löslichen neutralen Salze röthen Lackmus, schmecken herbe metallisch und wirken brechennerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Aus den Auflösungen derselben reducirt hineingestelltes Zink metallisches Nickel, auch durch den elektrischen Strom werden sie sehr leicht zersetzt. Nickeloxydulsalze.

Aus ihren Auflösungen fällt Kali Oxydulhydrat, kohlensaures Kali basisch-kohlensaures Nickeloxydul, und Oxalsäure oxalsaures Nickeloxydul. Durch Ammoniak werden sie nicht gefällt. Schwefelammonium fällt

schwarzes Schwefelnickel. Von den Nickeloxydulsalzen kommt nur das arsensaure Nickeloxydul,  $3\text{NiO}, \text{AsO}_5 + 8 \text{aq.}$ , in der Natur im sogenannten Nickelocker vor.

Besonders erwähnt mag von den Nickeloxydulsalzen werden das

Schwefelsaure Nickeloxydul:  $\text{NiO}, \text{SO}_3 + 7 \text{aq.}$

Schwefel-  
saurer  
Nickel-  
oxydul.

Durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form, wenn das Salz aus wässrigen Lösungen anschießt, die des Bittersalzes ist (rhombisches System), während aus sauren Auflösungen sich quadratische Krystalle ausscheiden. Das Salz verwittert an der Luft, dabei weiss werdend, durch Erhitzen verliert es sein sämtliches Krystallwasser und wird zu hellgelbem, wasserfreiem Salze, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. In Wasser leicht löslich. Giftig. Wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickeloxydul in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen erhalten.

Die Nickeloxydulsalze bilden mit Ammoniak leicht lösliche Doppelsalze, und dies ist der Grund, warum sie durch Ammoniak bei Gegenwart freier Säure nicht gefällt werden.

Die  
Nickel-  
oxydul-  
salze bil-  
den mit  
Ammoniak  
leicht  
lösliche  
Doppel-  
salze.

Nickeloxyd:  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .

Nickel-  
oxyd.

Schwarzes unlösliches Pulver. Beim Glühen in Oxydul übergehend. In Salpeter- und Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoffgas sich zu einem Oxydulsalz lösend, entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem Einfach-Chlornickel entsteht. In wässrigem Ammoniak löst es sich unter Entwicklung von Stickstoff als Oxydul auf. Es verhält sich sonach das Nickeloxyd wie ein Superoxyd.

Man erhält das Nickeloxyd durch Erhitzen des salpetersauren Nickeloxyduls oder des kohlen-sauren Nickeloxyduls. Als Hydrat erhält man es durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Nickeloxydulhydrat:  $(3\text{NiO} + \text{Cl} - \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{NiCl})$ , oder durch Behandlung von Nickeloxydul mit unterchlorigsaurem Natron.

Haloid-  
salze des  
Nickels.

Verbindungen des Nickels mit Salzbildnern.  
Haloidsalze des Nickels.

Sie sind dem Oxydul proportional zusammengesetzt und verhalten sich im Allgemeinen wie die Oxydulsalze.

Chlornickel:  $\text{NiCl}$ .

Chlor-  
nickel.

Das Chlornickel bildet im wasserfreien Zustande, so wie es durch Glühen von Nickel in einem Strome von Chlorgas erhalten wird, gelbe

glänzende, dem Musivgolde ähnliche Krystalschuppen, durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Chlorwasserstoffsäure gewonnen, eine braun-gelbe Masse. Sublimirt ohne zu schmelzen, löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich beim Concentriren derselben in prismatischen, schön grünen Krystallen mit 9 Aeq. Krystallwasser als  $\text{NiCl} + 9 \text{ aq. ab.}$

### Verbindungen des Nickels mit Schwefel.

Es gibt zwei Schwefelungstufen des Nickels:



Das Einfach-Schwefelnickel,  $\text{NiS}$ , findet sich natürlich als Haarkies (früher, und bei den Mineralogen namentlich, auch wohl Gediegen-Nickel, *native Nickel*, geheissen), ein grau- bis weissgelbes, undurchsichtiges, metallglänzendes, im hexagonalen Systeme krystallisirendes Mineral. Auch viele Magnetkiese enthalten geringe Mengen von Einfach-Schwefelnickel beigemengt.

Einfach-Schwefelnickel findet sich natürlich als Haarkies.

Das Zweifach-Schwefelnickel,  $\text{NiS}_2$ , ist ein Bestandtheil des unter dem Namen Nickelglanz bekannten Minerals, einer Verbindung des Zweifach-Schwefelnickels mit Nickelarsen, nach der Formel  $\text{NiS}_2, \text{NiAs}_2$  zusammengesetzt, und des Nickelantimonglanzes. Beide Schwefelungsstufen des Nickels können auch künstlich dargestellt werden. Das Einfach-Schwefelnickel erhält man auf nassem Wege als schwarzen, in verdünnten Säuren sehr wenig löslichen Niederschlag durch Fällung eines Nickeloxydulsalzes mittelst Schwefelammonium.

Zweifach-Schwefelnickel ist ein Bestandtheil des Nickelglanzes.

### Nickel und Arsen.

Verbindungen von Nickel mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Plakodin,  $\text{Ni}_2\text{As}$ , Rotharseniknickel und Weissarseniknickel,  $\text{NiAs}_2$ . Der Kupfernichel, das häufigste Nickelerz, ist ebenfalls  $\text{Ni}_2\text{As}$ .

Nickel und Arsen.

### Nickel und Antimon

finden sich im Mineralreiche verbunden als Antimonnickel und Nickelantimonglanz, eine Verbindung von Schwefelnickel mit Antimonnickel,  $\text{NiS}_2, \text{NiSb}_2$ .

Nickel und Antimon.

### Legirungen des Nickels.

Das Nickel legirt sich leicht mit anderen Metallen. Technisch angewandte Legirungen des Nickels sind Packfong, Neusilber oder Argentan, und Alfenide. Packfong und Neusilber sind Legi-

Legirungen des Nickels.

Packfong und Argentan.

rungen von Kupfer, Zink und Nickel, *Alfenide* ist eine Legirung, die zwar aus denselben Bestandtheilen, aber in anderen Gewichtsverhältnissen besteht. Die neuen Schweizer-Scheidemünzen sind ebenfalls aus einer nickelhaltigen Legirung angefertigt. Diese Legirung enthält Kupfer, Zink Nickel und Silber. Das Neusilber hat Farbe und Klang des Silbers und wird zu sehr verschiedenen Geräthschaften verarbeitet. Es ist nicht rathsam, dasselbe, wie es wohl geschieht, zu Löffeln und anderen Essgeräthen zu verarbeiten, da die Legirung sich sehr leicht oxydirt, namentlich bei Gegenwart freier Säuren, und dann sehr giftige Salze entstehen, da die Kupfer-, die Zink- und die Nickelsalze gefährliche Gifte sind.

### K o b a l t.

Symb. Co. Aeq. 29,5. Specif. Gewicht 8,5.

Eigen-  
schaften.

Das Kobalt ist ein stahlgraues Metall von vollkommenem Metallglanze, sehr politurfähig, hart und spröde; namentlich das mit geringen Mengen von Kohle, Mangan und anderen Stoffen verunreinigte Metall hat sehr wenig Dehnbarkeit, während das vollkommen reine zäher zu sein scheint. Es schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Gusseisen, und ist ebenso stark magnetisch, wie Eisen. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter überzieht es sich allmählich mit einer Oxydschicht. Beim Glühen zersetzt es das Wasser, und beim heftigen Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasentwicklung, jedoch langsamer wie Eisen aufgelöst. Von Salpetersäure wird es leicht zu Oxydulsalz aufgelöst.

Vorkom-  
men.

Vorkommen. Gediogenes Kobalt findet sich, wengleich in sehr zurücktretender Menge, im Meteoreisen, sonst findet es sich in der Natur nur vererzt, namentlich an Arsen und Schwefel gebunden. Die wichtigeren Kobalterze sind der Speiskobalt, Kobaltkies und Kobaltglanz.

Darstellung.

Darstellung. Das Kobalt wird im Kleinen in ähnlicher Weise dargestellt, wie das Nickel. Durch Reduction seiner Oxyde im Wasserstoffgasstrom bei hoher Temperatur erhält man es als schwarzgraues pyrophorisches Pulver, welches sich an der Luft sogleich entzündet, durch Reduction seiner Oxyde mit Kohle bei Weissglühhitze und durch heftiges Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul dagegen in compactem Zustande.

Geschicht-  
liches.

Geschichtliches. Das Kobalt wurde 1733 von Brandt, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Methoden zu seiner Reindarstellung und namentlich auch seiner Scheidung von Nickel wurden von Liebig und Wöhler angegeben. Die Kobalterze, und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt.

Das Kobalt findet als Metall keinerlei Anwendung.

## Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

Es sind vier bekannt, nämlich:

	Kobalt	Sauerstoff
$\text{Co O} = \text{Kobaltoxydul}$ . . .	29,5	: 8
$\text{Co}_2 \text{O}_3 = \text{Kobaltoxyd}$ . . .	59	: 24
$\text{Co}_3 \text{O}_4 = \text{Kobaltoxyduloxyd}$ . . .	88,5	: 32
$\text{Co}_3 \text{O}_6 = \text{unbenannt}$ . . .	88,5	: 40

Kobaltoxydul:  $\text{Co O}$ .

Hellgraugrünes, nichtmagnetisches, in Wasser unlösliches Pulver, unter Umständen auch wohl in quadratischen Tafeln krystallisirend. An der Luft unveränderlich, durch Kohle und Wasserstoff zu Metall reducirt. Mit Wasser bildet es ein Hydrat:  $\text{Co O, H O}$ . Durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Kali erhält man einen gallertigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltoxydulsalz, das beim Kochen leicht in rosenrothes Kobaltoxydulhydrat übergeht, welches getrocknet ein dunkelrosenrothes Pulver darstellt. Durch Glühen verliert es sein Hydratwasser und geht in reines Kobaltoxydul über. Auch durch Glühen von kohlenurem Kobaltoxydul bei Abschluss der Luft erhält man Kobaltoxydul.

Kobalt-  
oxydul.Kobalt-  
oxydul-  
hydrat.

Das Kobaltoxydul ist eine starke Salzbasis und bildet die Kobaltoxydulsalze.

## Verbindungen des Kobaltoxyduls mit Säuren.

## Kobaltoxydulsalze.

Die Krystallwasser enthaltenden Kobaltoxydulsalze sind eigenthümlich roth, die wasserfreien meist blau gefärbt. Die Auflösungen derselben sind bis zu bedeutender Verdünnung hell rosenroth. Sie sind nur zum Theil in Wasser löslich, die neutralen röthen Lackmus schwach. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. Sie werden durch kaustische Alkalien blau, durch kohlenure Alkalien pfirsichblüthroth, durch phosphorsure Alkalien blau gefällt.

Kobalt-  
oxydul-  
salze.

Gegen Ammoniak zeigen die Kobaltoxydulsalze ein eigenthümliches Verhalten. In Auflösungen der Kobaltoxydulsalze, welche freie Säure enthalten oder denen man Salmiak zugesetzt hat, erzeugt Ammoniak keine Fällung; die rothen ammoniakalischen Lösungen, Ammoniak-Doppelsalze enthaltend, absorbiren aus der Luft Sauerstoff, wobei ihre Farbe zuerst ins Braune und dann ins Dunkelrothe übergeht, und enthalten dann eigenthümliche Verbindungen, die man Roseo-, Purpureo-, Luteo- und Xanthokobaltsalze, oder auch wohl Kobaltiak-

Ammo-  
niakali-  
sche Ko-  
baltbasen.

salze genannt hat, über deren Constitution aber trotz zahlreicher Untersuchungen noch keine Uebereinstimmung erzielt ist. Die Base dieser eigenthümlichen Salze enthält Kobalt und die Elemente des Ammoniaks, keinesfalls aber sind diese Verbindungen als Ammoniak-Doppelsalze im gewöhnlichen Sinne aufzufassen, vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sie in die Classe der sogenannten Polyaminbasen gehören, deren Erörterung in das Gebiet der organischen Chemie fällt.

Die Kobaltoxydulsalze färben Glasflüsse schön blau.

Die wichtigeren Kobaltoxydulsalze sind:

Die Kobalt-  
salze färben  
Glasflüsse  
schön blau.

Schwefelsaures Kobaltoxydul:  $\text{CoO}, \text{SO}_3 + 7 \text{aq.}$

Schwefel-  
saurer Kobalt-  
oxydul.

Johannisbeerrothe, luftbeständige, schiefe rhombische Prismen von schwach stechendem, metallischem Geschmack. Verlieren beim Erhitzen ihr Krystallwasser und werden rosenroth, beim Glühen die Säure, aber nur schwierig.

Durch Auflösen von Kobaltoxydul in Schwefelsäure zu erhalten.

Findet sich natürlich als Kobaltvitriol.

Salpetersaures Kobaltoxydul:  $\text{CoO}, \text{NO}_5 + 6 \text{aq.}$

Salpeter-  
saurer Kobalt-  
oxydul.

Rothe, an feuchter Luft zerfliessliche prismatische Krystalle, noch unter  $100^\circ \text{C.}$  schmelzend und bei fortgesetztem Erhitzen ihr Krystallwasser verlierend. Stärker erhitzt, zersetzt sich das salpetersaure Kobaltoxydul und es bleibt je nach der Temperatur Kobaltoxyd oder Kobaltoxyduloxyd im Rückstand.

Durch Auflösen von Kobaltmetall oder durch Auflösen seiner Oxyde in Salpetersäure darzustellen. Die Lösung dieses Salzes findet in den Laboratorien als Löthrohrreagens Anwendung.

#### Phosphorsaures Kobaltoxydul

Phosphor-  
saurer Kobalt-  
oxydul.  
Kobaltblau.

ist ein Bestandtheil des als Malerfarbe geschätzten Kobaltblaus (auch Thénard's Blau geheissen), welches man durch Vermischen des aus einem löslichen Kobaltsalze durch phosphorsaures Natron gefällten phosphorsauren Kobaltoxyduls mit aus einer Alaunlösung durch kohlenensaures Natron gefälltem Thonerdehydrat und Trocknen und Glühen der gemengten Niederschläge erhält.

#### Arsensaures Kobaltoxydul

kommt im Mineralreiche als das unter dem Namen Kobaltblüthe bekannte Mineral vor. Seine Formel ist  $3 \text{CoO}, \text{AsO}_5 + 8 \text{aq.}$

## Kieselsaures Kobaltoxydul

ist ein Bestandtheil der durch Kobaltoxyde blau gefärbten Gläser.

Die sogenannte Smalte ist ein fabrikmässig bereitetes blaues Kobaltglas, welches zum Bläuen des Papiers und der Wäsche früher vielfach angewendet wurde, gegenwärtig aber vom künstlichen Ultramarin in dieser Anwendung immer mehr und mehr verdrängt wird.

Kieselsaures  
Kobaltoxy-  
dul.  
Smalte.

Kobaltoxyd:  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,

ist ein braunschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, beim Glühen in Oxyduloxyd übergehend. Auch als Hydrat  $\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$  darstellbar. Verhält sich im Allgemeinen wie das Nickeloxyd. Es ist eine schwache Salzbasis insofern, als es sich in der Kälte mit Säuren zu Kobaltoxydsalzen zu verbinden scheint. Bei der Einwirkung der Säuren in der Wärme aber werden unter Entwicklung von Sauerstoff Kobaltoxydulsalze gebildet. Von Salzsäure wird es unter Chlorentwicklung aufgelöst. Es zersetzt das Ammoniak nicht.

Kobaltoxyd.

Man erhält das Kobaltoxyd durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul, als Hydrat durch Behandlung des Oxydulhydrats mit unterchlorigsaurem Natron.

Kobaltoxyduloxyd:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Schwarzes Pulver oder grauschwarze, metallglänzende, mikroskopische Octaëder. Das Kobaltoxyduloxyd ist unlöslich in Wasser und in Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, auch unlöslich in Königswasser, nicht magnetisch, hart und spröde.

Kobaltoxy-  
duloxyd.

Wird durch Glühen von oxalsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxydul erhalten. Als gelbes Hydrat soll es durch allmähliche Oxydation des in Wasser vertheilten Oxydulhydrats an der Luft gebildet werden.

Das Oxyd  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , auch Kobaltsäure genannt, ist, wie es scheint, keine eigentliche Säure, sondern eher ein Superoxyd, und nur in Verbindung mit Kali bekannt. Diese Verbindung ist aber sehr wenig beständig. Man erhält sie durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Kobaltoxyd oder kohlen-saures Kobaltoxydul.

Das Oxyd  
 $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Die Kobaltoxyde werden wegen ihrer Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, in der Technik zur Fabrikation blauer Gläser und namentlich zum Färben des Porzellans angewendet. Diese Farben werden auch in sehr hoher Hitze nicht zerstört.

Haloidsalze  
des Kobalts.Verbindungen des Kobalts mit Salzbildnern.  
Haloidsalze des Kobalts.

Von diesen erwähnen wir nur das

Chlorkobalt:  $\text{CoCl}$ .

Kobaltchlorür.

Chlorkobalt.

Das wasserfreie Kobaltchlorür ist eine blaue, lockere Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und sich dabei roth färbt. Ist sublimirbar und in Wasser mit rosenrother Farbe löslich und krystallisirt beim Abdampfen der wässrigen Lösung in rothen luftbeständigen Prismen, die Krystallwasser enthalten.

Sympathe-  
tische Dinte.

Die Auflösung des Kobaltchlorürs wird mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim jedesmaligen Erwärmen blau, dann aber wieder unsichtbar. Die sogenannte sympathetische Dinte, welche dieses Verhalten zeigt, ist eine verdünnte Auflösung von Kobaltchlorür. Auch das Kobaltchlorür gibt mit Salmiak und Ammoniak versetzt, und dann der Einwirkung der Luft dargeboten, unter der bei den Kobaltoxydulsalzen erwähnten Farbenveränderung eigenthümliche Salze, in welchen die Base die Elemente des Ammoniaks mit Kobalt gepaart enthält.

Das Verhalten des Chlorkobalts ist überhaupt das der Kobaltoxydulsalze.

Man erhält das wasserfreie Chlorkobalt durch Erhitzen von Kobalt in Chlorgas oder Abdampfen des wasserhaltigen bis zur Trockne, das wasserhaltige durch Auflösen des Kobalts oder seiner Oxyde in Chlorwasserstoffsäure.

## Verbindungen des Kobalts mit Schwefel.

Mit Schwefel verbindet sich das Kobalt in mehreren Verhältnissen. Diese sind:

 $\text{Co S}$  = Einfach-Schwefelkobalt. $\text{Co}_2 \text{S}_3$  = Anderthalb-Schwefelkobalt. $\text{Co S}_2$  = Zweifach-Schwefelkobalt.

Sie sind von keinem besonderen Interesse.

Einfach-  
Schwefel-  
kobalt.

Das Einfach-Schwefelkobalt erhält man durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Schwefelammonium als schwarzen, in verdünnten Säuren wenig löslichen Niederschlag.

Das Anderthalb-Schwefelkobalt findet sich in der Natur als Kobaltkies in metallglänzenden, stahlgrauen, zuweilen gelblich ange-  
laufenen Octaëdern. Auch künstlich darstellbar. Anderthalb-Schwefelkobalt.

Das Zweifach-Schwefelkobalt ist ein Bestandtheil des Glanzkobalts, eines nach der Formel  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{CoAs}_2$  zusammengesetzten kry-  
stallisirten und zur Smaltebereitung verwendeten Minerals von röthlich  
silberweisser Farbe. Zweifach-Schwefelkobalt.

### Kobalt und Arsen.

Verbindungen des Kobalts mit Arsen finden sich im Mineralreiche  
als Speiskobalt,  $\text{CoAs}$ , das gewöhnlichste Kobalterz, ferner als Arsenik-  
kobaltkies,  $\text{CoAs}_3$ , und es gehört hierher auch der Glanzkobalt,  
 $\text{CoS}_2$ ,  $\text{CoAs}$ .

Das aus den Kobalterzen gewonnene unreine Kobaltoxydul führt den  
Namen Zaffer. Es ist arsen- und nickelhaltig. Zaffer.

Das Kobalt liefert keine technisch angewandten Legirungen.

### M a n g a n.

Symb. Mn. Aeq. 27,5. Specif. Gewicht 7,14 bis 7,2.

Von der Farbe der helleren Sorten des Roheisens, mit röthlichem  
Schimmer, metallglänzend und sehr politurfähig, von so bedeutender  
Härte, dass es Glas und Stahl ritzt, sehr spröde, nicht magnetisch und  
beim Erhitzen an der Luft mit ähnlichen Farben anlaufend wie der Stahl.  
Wird das Erhitzen fortgesetzt, so bedeckt es sich mit braunem pulver-  
förmigen Oxyd. Höchst strengflüssig und erst in der Weissglühhitze  
schmelzend. Eigen-  
schaften.

Zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn-  
gleich sehr langsam, wobei es seinen Glanz verliert und sich mit einer  
Oxydschicht überzieht. Kochendes Wasser wird etwas schneller dadurch  
zersetzt.

Von Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Concentrirte  
Schwefelsäure aber zeigt bei gewöhnlicher Temperatur geringe Einwir-  
kung. Im Chlorgas verbrennt das Mangan zu Manganchlorür.

Vorkommen. Geringe Mengen von Mangan scheinen sich in man-  
chem Meteoreisen zu finden, sonst findet es sich im gediegenen Zustande  
in der Natur nicht. Das Vorkommen seiner Verbindungen ist bei diesen  
erwähnt. Vorkom-  
men.

Darstellung. Man erhält das Mangan durch Reduction seiner  
Oxyde durch Kohle im heftigsten Gebläsefeuer, ferner durch Reduction  
von Fluormangan mittelst Natriums, in ähnlicher Weise wie das Alumi-  
nium, endlich durch Reduction eines Gemenges von Manganchlorür und  
Fluorcalcium mittelst Natriums. Darstellung.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Braunstein, ein Oxyd des Mangans, war schon den älteren Chemikern bekannt, aber zu den Eisenerzen gezählt; erst 1774 wies Scheele nach, dass er ein eigenthümliches Metall enthalte. Gahn stellte dies einige Jahre später dar. In der jüngsten Zeit sind von H. St.-Claire-Déville und Brunner zweckmässigere Methoden seiner Darstellung angegeben, namentlich wurde es von Letzterem durch Reduction von Fluormangan mittelst Natriums zuerst und, wie es scheint, reiner als durch die früheren Methoden erhalten.

### Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Es sind nicht weniger als sechs Oxydationsstufen des Mangans bekannt, so dass dieses Metall in seinen Oxyden das Gesetz der multiplen Proportionen in prägnanter Weise erläutert; andererseits geben diese Oxyde ein schönes Beispiel der Verschiedenheit des chemischen Charakters verschiedener Oxyde eines und desselben Metalls, und repräsentiren, wie bereits S. 358 gezeigt wurde, alle Classen von Metalloxyden (basische, saure, unbestimmte, indifferente und salzartige).

Die Oxyde des Mangans sind:

	Mangan	Sauerstoff
Mn O = Manganoxydul . . . . .	27,5	8
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = Manganoxyd . . . . .	55	24
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = Manganoxyduloxyd . . . . .	82,5	32
Mn O <sub>2</sub> = Mangansuperoxyd . . . . .	27,5	16
Mn O <sub>3</sub> = Mangansäure . . . . .	27,5	24
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = Uebermangansäure . . . . .	55	56

Auf 1 Aeq. Mangan kommen sonach in diesen Oxyden 1, 1<sup>1/3</sup>, 1<sup>1/2</sup>, 2, 3, 3<sup>1/2</sup> Aeq. Sauerstoff.

### Manganoxydul: MnO.

Manganoxydul.

Hellgrünes unlösliches Pulver, an der Luft sich bald höher oxydierend, namentlich wenn es vorher nicht stark gegläht war. Künstlich krySTALLISIRT erhalten, smaragdgrüne diamantglänzende Octaëder, die an der Luft unveränderlich sind. Beim Erhitzen an der Luft zu braunem Oxyduloxyd verglimmend. Wird in heftiger Hitze durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoffgas reducirt.

Mit Wasser bildet es ein Hydrat MnO,HO, welches man als weissen flockigen Niederschlag durch Fällung eines Manganoxydulsalzes erhält. Dieser Niederschlag nimmt aus der Luft rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich dabei in braunes Oxyd- oder Oxyduloxydhydrat.

Das Manganoxydul ist eine starke Salzbasis und verbindet sich mit Säuren zu den Manganoxydulsalzen. Es wird durch heftiges Glühen

von Manganoxydhydrat oder Mangansuperoxyd in ganzen Krystallen im Wasserstoffgasstrom in derselben Form, welche diese Krystalle besitzen, in sogenannten Pseudomorphosen von hellgrüner Farbe erhalten. Unter Pseudomorphosen versteht man in der Mineralogie regelmässige Gestalten, welche dem Körper, welcher dieselben zeigt, als solchem nicht zukommen, sondern durch Umwandlungen entstehen, in Folge deren der Körper durch chemische oder mechanische Einflüsse in einen ganz anderen verwandelt wird, allein die Form des ursprünglichen Körpers beibehält (Umwandlungs- und Verdrängungspseudomorphosen). — Auch durch Glühen von kohlen-saurem Manganoxydul bei abgehaltener Luft, sowie durch Schmelzen eines Gemenges von Manganchlorür mit Salmiak und kohlen-saurem Natron erhält man Manganoxydul. In tesseralen (Reguläroctaëder) Krystallen gewinnt man es, indem man bei Rothgluth auf das amorphe Manganoxydul etwas Wasserstoff- mit ganz wenig Chlorwasserstoffgas einwirken lässt.

Pseudomor-  
phosen.

#### Verbindungen des Manganoxyduls mit Säuren. Manganoxydulsalze.

Die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Ihre Lösungen verändern Pflanzenfarben nicht und schmecken zusammenziehend metallisch. Beim Glühen werden sie meistens zersetzt. Sie haben eine grosse Neigung mit Ammoniaksalzen Doppelsalze zu bilden, und daher werden sie aus mit Salmiak versetzten Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Doppelsalze werden an der Luft braun und setzen dunkelbraunes Manganoxyduloxyd ab. Alkalien fällen aus den Lösungen der Manganoxydulsalze Manganoxydulhydrat, unterchlorigsaure Salze schlagen daraus schwarzbraunes Mangansuperoxydhydrat nieder. Einige davon finden sich in der Natur. Manganoxydulsalze ertheilen den Glasflüssen eine amethyst- bis violettrothe Farbe.

Mangan-  
oxydulsalze.

Besondere Erwähnung verdienen hier folgende.

#### Kohlen-saures Manganoxydul: $MnO, CO_2$ .

Durch Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes mit kohlen-saurem Natron erhalten, weisses, zartes, an der Luft sich bräunendes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kohlen-säurehaltigem Wasser. Beim Erhitzen an der Luft in Oxyduloxyd, bei abgehaltener Luft in Manganoxydul übergehend.

Kohlen-  
saures  
Mangan-  
oxydul

Findet sich in der Natur als das unter dem Namen Manganspath bekannte Mineral in hexagonalen, durchscheinenden, glasglänzenden, fleischroth- bis röthlichweissen Krystallen, oder derb (Dialogit) und in freier Kohlen-säure aufgelöst in vielen Mineralquellen.

findet sich  
natürlich als  
Mangan-  
spath.

Schwefelsaures Manganoxydul:  $MnO, SO_3$ .Schwefel-  
saurer  
Mangan-  
oxydul.

Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, in verschiedenen Krystallformen und mit verschiedenem Wassergehalt, 5 oder 7 Aeq. Krystallwasser, krystallisirend.

Farblose oder rosenrothe, durchsichtige Krystalle mit 7 Aeq. aq., denen des Eisenvitriols, mit 5 Aeq. aq. denen des Kupfervitriols isomorph. In Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen der concentrirten Lösung scheidet sich wasserfreies Salz aus.

Bildet mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak Doppelsalze.

Man erhält das schwefelsaure Manganoxydul durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, zuletzt bis zum schwachen Glühen, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisation.

Kiesel-  
saurer  
Mangan-  
oxydul.

## Kieselsaures Manganoxydul

ist ein Bestandtheil mehrerer Mineralien, so namentlich des Mangan-  
kiesels, Tephroits, Heteroklins und Helvins.

Mangan-  
oxyd.Manganoxyd:  $Mn_2O_3$ .

Braunit.

Künstlich dargestellt, schwarzes Pulver. Findet sich in der Natur krystallisirt als Braunit in Krystallen des tetragonalen Systems (Quadratocäeder) von braunschwarzer Farbe und unvollkommenem Metallglanze, auch wohl derb.

Mangan-  
oxydhydrat.

Als Hydrat findet es sich als Manganit in geraden rhombischen Säulen oder derb, von dunkelbraunschwarzer Farbe. Sehr ähnlich dem Braunstein, aber ein braunes Pulver gebend.

Das Manganoxyd ist nur in wenigen Säuren ohne Zersetzung löslich, und entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem es in ersterem Falle in Oxydulsalz, in letzterem in Chlorür übergeht.

Mangan-  
alaun.

Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Salzbasis, und giebt mit einigen Säuren sehr wenig beständige Salze. Kann aber, wodurch seine basische Natur dargethan wird, die Thonerde im Alaun ersetzen, und giebt den sogenannten Manganalaun  $KO, SO_3 \cdot Mn_2O_3, 3SO_3 + 24 aq.$ , der durch Abdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd und schwefelsaurem Kali in dunkel-violetten, regelmässigen Octaëdern erhalten wird.

Man erhält das Manganoxyd bei längerem Glühen von Mangansuperoxyd oder salpetersaurem Manganoxydul, das schwefelsaure Manganoxyd bei gelindem Erwärmen von Mangansuperoxyd mit concentrirter Schwefel-

säure. Das schwefelsaure Manganoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es an oxydable Stoffe, wie z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure, Sauerstoff abgibt, und sich dabei entfärbt; es verwandelt sich dabei in schwefelsaures Manganoxydul.

Schwefelsaures Manganoxyd ist ein Oxydationsmittel.

Das Manganoxydhydrat bildet sich bei der Einwirkung der Luft auf Oxydulhydrat.

Manganoxyduloxyd:  $Mn_3O_4$  oder  $Mn_2O_3, MnO$ .

Manganoxyduloxyd.

Künstlich dargestellt, ein braunes, bei jedesmaligem Erhitzen schwarz werdendes Pulver; findet sich im Mineralreiche als Hausmannit in spitzen quadratischen Octaëdern des tetragonalen Systems, oder derb von braunschwarzer Farbe. In den Formen des Hausmannits kann es künstlich krystallisirt erhalten werden durch Glühen von amorphem Manganoxyduloxyd in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas, oder wenn man ein Gemenge von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Kali glüht. Es ist ein sogenanntes salzartiges Oxyd, welches sich beim Glühen des Superoxydes oder des kohlen-sauren Manganoxyduls an der Luft, und auch beim Erhitzen des Metalls an der Luft bildet.

Hausmannit.

Als Hydrat erhält man es durch Einwirkung der Luft auf Manganoxydulhydrat.

Das Manganoxyduloxyd zersetzt sich mit Säuren. Mit Schwefelsäure in Manganoxydulsalz und Superoxyd.

Mangansuperoxyd:  $MnO_2$ .

Braunstein.

Das Mangansuperoxyd findet sich in der Natur als das unter dem Namen Braunstein, Graubraunsteinerz oder Pyrolusit bekannte Mineral, welches von allen Manganerzen in der Natur am häufigsten vorkommt.

Mangansuperoxyd findet sich in der Natur als Braunstein.

Der Braunstein bildet rhombische Krystalle von eisenschwarzer Farbe und mehr oder minder vollkommenem Metallglanz, oder krystallinische Massen. Sein Pulver ist schwarzgrau, auch giebt er einen grauen Strich, wodurch er sich vom Manganit unterscheidet. Auch dicht und erdig kommt er vor.

Das Mangansuperoxyd verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrate, welches man in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers erhält, wenn man mangansaures Kali mit heissem Wasser behandelt, oder in Wasser, in welchem kohlen-saures Manganoxydul suspendirt ist, Chlorgas einleitet.

Dieses Hydrat ist im Wad enthalten, einem auch mit dem Namen Manganschaum bezeichneten Mineral.

Das Mangansuperoxydhydrat findet sich in der Natur im Wad.

Das Mangansuperoxyd ist durch sein chemisches Verhalten als das

eines Superoxydes im engeren Sinne ausgezeichnet. Bei gelindem Glühen giebt es bereits einen Theil seines Sauerstoffs aus, während Manganoxyd im Rückstande bleibt, bei stärkerem Glühen entweicht abermals Sauerstoff, und es bleibt Oxyduloxyd. Im letzteren Falle beträgt die Gewichtsmenge des als Gas auftretenden Sauerstoffs 12 Proc. Wird der Braunstein in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so geht er in Manganoxydul über.

Wegen seiner Eigenschaft, beim Erhitzen Sauerstoff auszugeben, wird er zur Darstellung des Sauerstoffs verwendet, doch es ist das so gewonnene Sauerstoffgas nicht ganz rein, da der Braunstein nicht ganz reines Mangansuperoxyd ist, sondern meist geringe Mengen kohlenaurer Erden enthält, die beim Glühen ihre Kohlensäure abgeben, welche das Sauerstoffgas verunreinigt.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verwandelt sich der Braunstein in schwefelsaures Manganoxydul, wobei ebenfalls 1 Aeq. Sauerstoff = 18 Proc. entweicht.

In technischer Beziehung besonders wichtig ist aber sein Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure. Mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, verwandelt er sich nämlich in Manganchlorür, während freies Chlor, und zwar die Hälfte des in der Salzsäure enthaltenen Chlors entweicht:  $MnO_2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$ . Mit Chlornatrium und Schwefelsäure entwickelt er aus ersterem ebenfalls Chlor:  $NaCl + MnO_2 + 2SO_3 = NaO,SO_3 + MnO,SO_3 + Cl$ . Aus diesem Grunde wird der Braunstein zur Darstellung des Chlorgases angewendet.

An organische Materien, wie namentlich Zucker, Oxalsäure u. a. giebt das Mangansuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure sein zweites Sauerstoffäquivalent sehr leicht ab, wobei Kohlensäure gebildet wird. Es ist überhaupt ein energisches Oxydationsmittel.

Das Mangansuperoxyd kann auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden, wird aber im Grossen seiner wichtigen Anwendungen halber bergmännisch gewonnen. Ausser seiner Anwendung in den Laboratorien wird es zur Bereitung des Chlorkalkes, bei der Glasfabrikation und als Farbe auf Porzellan und Glasuren gebraucht.

Das sogenannte Psilomelan ist ein Mineral, welches ebenfalls Mangansuperoxyd enthält.

#### Mangansäure: $MnO_3$ .

Die Mangansäure ist im freien Zustande nicht bekannt.

Das Kalisalz dieser Säure bildet schön grün gefärbte Krystalle von derselben Form wie die des schwefelsauren Kalis. Dieses Salz wird durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Mangansuperoxyd gebildet. Die durch diese Operation entstandene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf und enthält mangansaures Kali. Verdunstet man die Auflösung unter dem Recipienten der Luftpumpe im luftverdünnten Raume, neben einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefässe,

Mangan-  
säure.

Mangan-  
saurer Kali.

so erhält man das mangansaure Kali in den oben beschriebenen grünen Krystallen. Lässt man die Auflösung der schwarzen Masse aber an der Luft stehen, so geht ihre Farbe rasch durch Blau, Violett und Purpur in Roth über. Die Auflösung enthält dann übermangansaures Kali. Dieses Farbenwechsels halber wurde die durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Braunstein erhaltene schwarze Masse von den älteren Chemikern mineralisches Chamäleon genannt.

Von den mangansauren Salzen sind die mit Alkalien und mit Baryt und Strontian bekannt. Nur die ersteren sind in Wasser löslich. Sie verpuffen auf Kohle und zerfallen in Lösung, wenn sie nicht überschüssiges Alkali enthalten, an der Luft in übermangansaures Kali und Mangansuperoxydhydrat nach der Formelgleichung  $3 \text{MnO}_3 = \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{MnO}_2$ . Durch Kochen der Lösung wird diese Zersetzung beschleunigt, ebenso durch Zusatz von Mineralsäuren. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und organische Substanzen entfärben die grüne Lösung des mangansauren Kalis, indem sie der Mangansäure Sauerstoff entziehen. Das mangansaure Kali kann daher nicht durch Papier filtrirt werden, und wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit eben kann die Mangansäure für sich nicht dargestellt werden.

#### Ueermangansäure: $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Die Ueermangansäure ist eine dicke grünlich schwarze, das Licht mit metallischem Glanze reflectirende Flüssigkeit, welche das Wasser begierig anzieht, und sich darin mit violetter Farbe löst; auch in concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich. Bei schnellem Erhitzen detonirt sie, bei langsamer Erwärmung aber verflüchtigt sie sich theilweise in violetten Dämpfen, von unangenehmem Geruch.

Sie röthet Lackmus nicht, da sie organische Farbstoffe zerstört, und bräunt die Haut. Sie wird von sehr vielen Materien unter Reduction zersetzt, und ist daher ein sehr energisches Oxydationsmittel.

Man stellt die Ueermangansäure durch Auflösen von übermangansaurem Kali in Schwefelsäure dar, wobei sich die Ueermangansäure nach einigem Stehen in Gestalt von öligen Tropfen abscheidet. So dargestellt, enthält sie aber etwas Schwefelsäure. Auch durch Destillation von übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure im Wasserbade kann sie erhalten werden.

Die Verbindungen der Ueermangansäure mit Metalloxyden: die übermangansauren Salze, zeigen folgendes Verhalten: sie sind im trocknen Zustande dunkelroth oder schwarz, verpuffen mit brennbaren Körpern, ähnlich den salpetersauren und chlorsauren Salzen, zum Theil schon durch blosses Reiben, sind ohne Ausnahme in Wasser löslich und zum Theil zerfliesslich. Auch ihre Auflösungen sind roth gefärbt. Die übermangansauren Salze sind sonach sehr kräftige Oxydationsmittel, und es werden ihre Lösungen durch alle jene Stoffe zersetzt und entfärbt, welche die mangansauren Salze zersetzen.

Mineralisches Chamäleon.

Verhalten der mangansauren Salze.

Ueermangansäure.

Darstellung.

Ueermangansaure Salze.

Ueber-  
mangan-  
saurer Kali

Das übermangansaure Kali krystallisirt in langen, dunkelpurpurothen Nadeln des rhombischen Systems. Man erhält es, indem man 1 Thl. Braunstein mit  $\frac{1}{2}$  Thl. Kalihydrat und 1 Thl. Salpetersäure schmilzt, die Masse bis zur vollständigen Zersetzung alles Salpeters glüht, die geglühte Masse mit Wasser auskocht, eindampft, das niederfallende Mangansuperoxydhydrat trennt und krystallisiren lässt.

Uebergiesst man das übermangansaure Kali mit Schwefelsäurehydrat so entwickelt sich ozonisirter Sauerstoff; es ist daher dieses Salz eine Ozonquelle.

findet in  
der volumetrischen  
Analyse  
Anwendung.

Die Lösung des übermangansauren Kalis findet in der analytischen Chemie bei der volumetrischen Analyse eine ausgedehnte Anwendung.

### Verbindungen des Mangans mit Salzbildnern. Haloidsalze des Mangans.

Von diesen geschieht hier nur des Manganchlorürs Erwähnung.

#### Chlormangan. Manganchlorür: $MnCl$ .

Chlor-  
mangan.

Das wasserfreie Chlormangan stellt eine hellbräunliche, krystallinische, schmelzbare Masse dar, die zerfliesslich ist, und deren rosenrothe Lösung beim Abdampfen derselben blassrothe Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan,  $MnCl + 4 aq.$ , absetzt. Beim Glühen verlieren dieselben ihr Krystallwasser und gehen in wasserfreies Chlormangan über. Man erhält das Chlormangan als Nebenproduct bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure.

### Verbindungen des Mangans mit Schwefel.

Es sind zwei Schwefelungsstufen des Mangans bekannt, nämlich:

$MnS$  = Einfach-Schwefelmangan.

$MnS_2$  = Zweifach-Schwefelmangan.

Einfach-  
Schwefel-  
mangan.

Das Einfach-Schwefelmangan erhält man durch Fällung eines Manganoxydulsalzes durch Schwefelammonium in Gestalt eines fleischrothen Niederschlags. Es findet sich im Mineralreiche in eisenschwarzen bis dunkelstahlgrauen Würfeln als Manganblende oder Manganglanz. Kann auch künstlich durch Glühen von Manganit in Schwefelkohlendampf in Pseudomorphosen krystallisirt erhalten werden.

Zweifach-  
Schwefel-  
mangan.

Das Zweifach-Schwefelmangan findet sich im Mineralreiche als Hauerit.

Das Mangan ist auch ein Bestandtheil vieler Mineralwässer, ferner der Asche von Pflanzen- und Thiersubstanzen, in welcher letzteren es aber

in verhältnissmässig geringen Mengen vorzukommen pflegt. Es ist ein ziemlich constanter Begleiter des Eisens.

## Z i n k.

Symb. Zn. Aeq. 32,5. Specif. Gewicht 6,8.

Das Zink besitzt eine bläulich-weiße Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein grossblättrig-krystallinisches Gefüge, und ist in gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde; wird es über 100° C. erhitzt, so wird es völlig geschmeidig, so dass es sich zu Blechen auswalzen und zu Drähten ausziehen lässt. Bei 200° C. aber wird es wieder so spröde, dass es sich pulvern lässt. Bis auf 360° C. erhitzt, schmilzt es, und in der Weissglühhitze verwandelt es sich in Dampf, ist also destillierbar. An der Luft verliert es seinen Metallglanz und wird grau, indem es sich oberflächlich oxydirt. An der Luft bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit weissem Lichte zu Zinkoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in höherer, sehr leicht bei Gegenwart von Säuren, in denen es sich auflöst. Auch in heisser Kalilauge ist es unter Wasserstoffgasentwicklung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen. Das Eisen wirkt hier dadurch, dass es mit dem Zink eine einfache Kette bildet. Wässrige schweflige Säure wirkt auf Zink derart ein, dass unter Wasserzersetzung Wasser und Schwefelwasserstoff entstehen:  $3\text{H} + \text{SO}_2 = 2\text{HO} + \text{HS}$ ; der Schwefelwasserstoff aber setzt sich mit unzersetzter schwefliger Säure in Pentathionsäure und Wasser um:  $5\text{HS} + 10\text{SO}_2 = 3\text{S}_5\text{O}_5 + 5\text{HO}$ .

Eigen-  
schaften.

**Vorkommen.** Gediogenes Zink findet sich in der Natur nicht. Von dem Vorkommen seiner Verbindungen wird bei diesen die Rede sein.

Vorkommen  
und Gewinn-  
nung.

**Gewinnung.** Das Zink wird im Grossen durch den Zinkhüttenbetrieb gewonnen, der im Wesentlichen in einer Destillation seiner oxydhaltigen Erze (Galmei und geröstete Zinkblende) mit Kohle als Reductionsmittel besteht.

**Geschichtliches.** Der Galmei, ein Zinkerz, war schon den Griechen als zur Bereitung des Messings dienend bekannt. Das erste metallische Zink scheint aus dem Oriente nach Europa gekommen zu sein. In Europa wird es erst seit dem achtzehnten Jahrhundert dargestellt.

Geschicht-  
liches.

## Verbindung des Zinks mit Sauerstoff.

Es ist ein einziges Oxyd des Zinks bekannt, das

Zinkoxyd:  $\text{ZnO}$ .

Weisses, lockeres Pulver, beim jedesmaligen Erhitzen gelb werdend, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, damit Salze bildend. In starker

Zinkoxyd.

Weissglühhitze verflüchtigbar. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrate, dem Zinkoxydhydrat,  $ZnO, HO$ , welches man durch Fällung eines Zinkoxydsalzes durch wenig Kali als gallertartigen weissen Niederschlag erhält. Auch in Kali ist das Zinkoxyd löslich, und es verhält sich in dieser Beziehung ähnlich der Thonerde; wie diese ist es zwar eine Salzbasis, verhält sich aber gegen starke Salzbasen als Säure oder elektronegativ.

Das Zinkoxyd ist durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reducirbar.

Es ist ein Bestandtheil des Rothzinkerzes ( $ZnO$ , und  $Mn_3O_4$ ), und findet sich ausserdem zuweilen im Mauerwerk der Hohöfen in blassgelben, glänzenden Krystallen.

Man stellt das Zinkoxyd durch Erhitzen des Metalls an der Luft dar. Das durch Verbrennen des Zinks auf diese Weise erhaltene Oxyd hiess früher *Lana philosophica*, seiner wolligen Beschaffenheit wegen, in der Pharmacie wird es *Flores Zinci* genannt.

Auch durch Glühen von salpetersaurem oder kohlen-saurem Zinkoxyd wird es erhalten. Es wird gegenwärtig fabrikmässig dargestellt, und als weisse Oelfarbe für Bleiweiss angewendet. Es empfiehlt sich dazu durch seine Eigenschaft, durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht geschwärzt zu werden, und für die Fabrikarbeiter nicht so gesundheitsgefährlich zu sein, wie das Bleiweiss. Auch in der Medicin wird es angewendet.

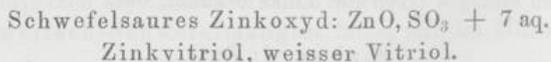
#### Verbindungen des Zinkoxyds mit Säuren. Zinkoxydsalze.

Zinkoxyd-  
salze.

Die Zinkoxydsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, theils in Wasser, theils in Säuren löslich, und in wässriger Lösung Lackmus röthend. Beim Glühen werden sie meist leicht zersetzt. Sie besitzen einen widrig-metallischen Geschmack, und wirken brechen-erregend. In grösserer Dosis sind sie wirkliche Gifte. Sie sind isomorph mit den Magnesia-, Eisen-, Nickel- und Kobaltoxydulsalzen.

Aus ihren Auflösungen wird das Zink durch kein hineingestelltes Metall, wohl aber durch den galvanischen Strom reducirt. Kalihydrat fällt daraus Zinkoxydhydrat, auflöslich in überschüssig zugesetztem Kali. Mit salpetersaurem Kobaltoxydul vor dem Löthrohr geglüht, geben sie eine schön grüne ungeschmolzene Masse (Rinmann's Grün).

Einige davon finden sich im Mineralreiche. Die wichtigeren sind:



Schwefel-  
saures  
Zinkoxyd,

Grosse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems und von der Form des Bittersalzes. Beim Erhitzen das Krystall-

wasser verlierend, bei einer Temperatur von wenig mehr wie 100° C. schon 6 Aequivalente, bei höherer Temperatur auch das siebente. Sie schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Das schwefelsaure Zinkoxyd ist in Wasser leicht löslich. Lässt man es aus dieser Lösung bei 30° C. krystallisiren, so hält es dann 6 Aeq. Krystallwasser.

Findet sich in der Natur zuweilen als secundäres Erzeugniss, wahrscheinlich durch Oxydation von Zinkblende entstanden. Schwefelsaures Zinkoxyd bildet sich beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure, und wird in den Laboratorien aus den Rückständen von der Wasserstoffentwicklung dargestellt. Wegen seiner Anwendung in der Medicin, Kattundruckerei etc. aber wird es im Grossen fabrikmässig durch Rösten und Auslaugen der Zinkblende (Schwefelzink), welche durch das Erhitzen an der Luft (Rösten) sich zu  $ZnO, SO_3$  oxydirt, gewonnen.

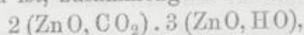
#### Kohlensaures Zinkoxyd: $ZnO, CO_2$ ,

Kohlen-  
saurer  
Zinkoxyd;  
Zinkspath  
o. Galmei.

bildet eines der wichtigsten Zinkerze, den Zinkspath oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weissen oder weissgrauen Rhomboëdern krystallisirt vor. Die derbe Varietät nennt man gewöhnlich Galmei, und die krystallisirte Zinkspath.

Künstlich erhält man kohlensaures Zinkoxyd durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit kohlensaurem Natron als weissen Niederschlag, der aber kein reines neutrales kohlensaures Zinkoxyd, sondern basisch kohlensaures Zinkoxyd ist, zusammengesetzt nach der Formel:

Basisch  
kohlens-  
saurer  
Zinkoxyd.



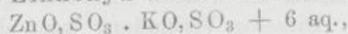
sonach eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat.

#### Kieselsaures Zinkoxyd

kommt im Mineralreiche als Zinkglas oder Kieselzinkspath, auch wohl Galmei genannt, ein zur Ausbringung des Zinks hüttenmännisch angewandtes Mineral, und als Willemit vor.

Zinkglas.

Die Zinkoxydsalze bilden gern Doppelsalze; so verbindet sich z. B. das schwefelsaure Zinkoxyd mit Kali zu dem Salze:



Schwefel-  
saurer  
Zinkoxyd.  
Kali.

welches in grossen, wohlausgebildeten Krystallen anschießt.

#### Verbindungen des Zinks mit Salzbildnern. Haloidsalze des Zinks.

##### Chlorzink: $ZnCl$ .

Im wasserfreien Zustande weissgraue, halbdurchsichtige Masse, leicht schmelzbar, und in starker Glühhitze flüchtig und sublimirbar. An der

Chlorzink.

Luft zerfließt es, und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser auf. Die wässrige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend, und wirkt im concentrirten Zustande ätzend. Auch in Alkohol ist das Chlorzink löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es nur schwierig mit 1 Aeq. Krystallwasser.

Das Chlorzink erhält man wasserfrei durch Verbrennen von Zink im Chlorgase, sowie beim schwachen Glühen eines Gemenges gleicher Aequivalente von schwefelsaurem Zinkoxyd und Chlorcalcium, in wasserhaltigem Zustande durch Auflösen von Zink in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung.

Es wird in der Medicin als Aetzmittel, und ausserdem zur Conservirung anatomischer Präparate angewendet. Auch in der Färberei und zur Conservirung von Hölzern, z. B. Eisenbahnschwellen, hat es Anwendung gefunden.

#### Jodzink: ZnJ.

Jodzink.

Farblose, leicht schmelzbare Masse, beim Erhitzen in wohlausgebildeten schönen, nadelförmigen Krystallen sublimirend, in Wasser leicht löslich, selbst zerfliesslich, und aus der wässrigen Lösung in Octaëdern anschliessend. Entsteht leicht bei der Einwirkung beider Stoffe aufeinander in der Wärme. In wässriger Lösung erhält man es beim Vermischen von Jod, Zink und Wasser bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Die wässrige Lösung schmeckt schwach säuerlich.

#### Verbindungen des Zinks mit Schwefel.

Es ist nur eine einzige Verbindung des Zinks mit Schwefel bekannt, das Schwefelzink.

#### Schwefelzink: ZnS.

Schwefelzink

Das Schwefelzink erhält man durch Fällung einer Zinksalzlösung mittelst Schwefelammonium als weissen Niederschlag, der beim Trocknen etwas gelblich wird. Dieselbe Verbindung kann durch Reduction des schwefelsauren Zinkoxyds mit Kohle erhalten werden, schwieriger durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefelblumen.

findet sich  
in der Natur  
als Zink-  
blende.

Das Schwefelzink findet sich in der Natur als eines der wichtigsten Zinkerze: die Zinkblende. Dieses Mineral, welches sich meist auf Erzgängen und Lagerstätten in älteren Gebirgsmassen, von Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Quarz und Kalkspath begleitet, vorfindet, bildet meist Aggregate wohlausgebildeter Krystalle des tesseralen Systems, die entweder blassgelb und durchsichtig, meist aber roth, braun bis schwarz gefärbt sind. Auch ein in hexagonalen Krystallen auftretendes Schwefel-

zink wurde als Mineral aufgefunden und Wurtzit genannt. Die Zinkblende oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft nur langsam und ist in Salpetersäure unter Schwefelabsatz löslich. Hexagonal krystallisirtes Schwefelzink erhält man künstlich durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von schwefelsaurem Zinkoxyd, Flussspath und Schwefelbaryum.

## Legirungen des Zinks.

Das Zink legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht, und bildet <sup>Legirungen des Zinks.</sup> viele wichtige technisch angewandte Legirungen, so das Neusilber, Messing etc. Das Neusilber kennen wir bereits, von den übrigen Legirungen wird später die Rede sein.

## K a d m i u m.

Symb. Cd. Aeq. 56. Specif. Gewicht. 8,7.

Die Eigenschaften des Kadmiums sind denen des Zinks so ähnlich, <sup>Eigen-</sup> dass es genügen wird, nur die abweichenden anzuführen. <sup>schaften.</sup>

Das Kadmium ist schwerer wie Zink, mehr rein weiss, auch in der Kälte vollkommen geschmeidig, leichter schmelzbar und noch flüchtiger, d. h. leichter destillirbar als Zink. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu braunem Oxyd. Ohne Erwärmung oxydirt es sich an der Luft nicht merklich.

Das Kadmium ist ein in der Natur sehr selten vorkommendes Metall. <sup>Vorkommen und Gewinnung.</sup> Gediegen findet es sich gar nicht, meist als Oxyd als Einmischung gewisser Zinkerze (Sachsen, Derbyshire), auch als Schwefelkadmium in vielen Zinkblenden und als selbstständiges Mineral.

Gewinnung. Das Kadmium wird als Nebenproduct bei dem Zinkhüttenbetriebe gewonnen. Namentlich erhält man es aus den schlesischen Zinkblumen durch Destillation derselben mit Kohle in irdenen Röhren.

Geschichtliches. Das Kadmium wurde gleichzeitig 1818 von <sup>Geschichtliches.</sup> Stromeyer und Hermann entdeckt. Von ersterem wurden seine chemischen Verhältnisse genauer studirt.

## Verbindungen des Kadmiums.

In seinen Verbindungen auch zeigt das Kadmium mit dem Zink grosse Analogie, daher wir uns bei der Schilderung derselben ebenfalls mehr auf das Differentielle beschränken wollen.

Kadmiumoxyd:  $CdO$ , ist ein braunes, unschmelzbares und feuer- <sup>Kadmiumoxyd.</sup> beständiges Pulver, sein Hydrat aber:  $CdO,HO$ , ist weiss. In Säuren leicht löslich.

Kadmiumoxydsalze.

Die Kadmiumoxydsalze sind farblos, zum Theil in Wasser löslich und werden beim Glühen zersetzt; die in Wasser löslichen röthen Lackmus. Aus ihren Auflösungen reducirt Zink metallisches Kadmium. Kaustisches Kali oder Natron fällen daraus Kadmiumoxydhydrat, welches in überschüssigem Kali unlöslich ist, dagegen löst sich das gefällte Oxydhydrat in Ammoniak leicht und vollständig wieder auf. Durch Schwefelwasserstoff wird aus den Auflösungen der Kadmiumsalsalze sehr schön gelbes Schwefelkadmium gefällt, während das Schwefelzink weiss ist.

Das schwefelsaure Kadmiumoxyd:  $CdO, SO_3$ , krystallisirt mit 4 Aeq. Krystallwasser leicht und in grossen Krystallen. Es ist isomorph mit dem schwefelsauren Didym- und Yttriumoxyd.

Schwefelkadmium, Greenockit.

Schwefelkadmium:  $CdS$ , kommt im Mineralreiche als Greenockit vor, ein sehr seltenes Mineral, welches hexagonale, durchsichtige, diamantglänzende, gelb- bis orangerothe Krystalle bildet, die doppelte Strahlenbrechung zeigen. Seine Hauptfundorte sind Bishopton und Kilpatrick in Schottland. Künstlich erhält man Greenockit in hexagonalen Prismen durch Zusammenschmelzen eines Gemenges gleicher Theile von schwefelsaurem Cadmiumoxyd, Flussspath und Schwefelbaryum. Durch Fällung einer Kadmiumsalsalzlösung mit Schwefelwasserstoff und Trocknen des erhaltenen Niederschlags dargestellt, stellt es eine prächtig gelbe, in der Malerei auch wirklich angewandte und sehr haltbare Farbe dar. Kann auch auf trockenem Wege dargestellt werden.

Eine Legirung von Kadmium mit Quecksilber hat in der Zahnheilkunde, als Masse zum Plombiren der Zähne, Anwendung gefunden.

## B l e i .

Symb. Pb. Aeq. 103,5. Specif. Gewicht 11,4.

Eigenschaften.

Auf frischen Schnittflächen bläulichweisses Metall von vollkommenem Metallglanz, an der Luft aber sehr bald blaugrau anlaufend, so weich, dass man es leicht mit dem Messer schneiden kann, auf Papier einen grauen Strich gebend, und sehr dehnbar. Das Blei lässt sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen; es lässt sich auch zu Draht ausziehen, allein seine Ductilität und Festigkeit ist nicht proportional seiner Geschmeidigkeit; man kann aus Blei keine sehr feinen Drähte ziehen, und ein 2 Millimeter dicker Bleidraht reisst schon bei einer Belastung von 9 Kilogramm (18 Zollvereins-Pfunde). Das Blei ist leicht schmelzbar; es schmilzt schon bei  $335^{\circ}C$ . und verdampft in der Weissglühhitze. Es kann in Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Das Blei hat eine sehr grosse Affinität zum Sauerstoff, deshalb läuft auch das blanke Blei, indem es sich mit einer Oxydschicht überzieht, blaugrau an. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich rasch, und ver-

wandelt sich allmählich in ein gelblichgraues Pulver: die Bleiasche, ein Gemenge von Bleisuboxyd und Bleioxyd, welches sich bei fortgesetztem Erhitzen vollständig in gelbes Bleioxyd verwandelt.

Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren; allein es oxydirt sich an feuchter Luft und in Wasser bei Zutritt von Luft zu Bleioxydhydrat, welches zum Theil im Wasser gelöst bleibt. Eine in destillirtes Wasser getauchte Bleiplatte, mit der Luft wiederholt in Berührung gebracht, überzieht sich bald mit einer weissen Kruste von Bleioxydhydrat. Bei Gegenwart von feuchter Luft und Kohlensäure bildet sich auch kohlen-saures Bleioxyd. Es ist wichtig, zu wissen, dass diese Oxydation im Wasser bei Gegenwart von Luft durch einen Gehalt des ersteren an Salzen, wie sie z. B. das Brunnenwasser enthält, verhindert oder doch wenigstens verzögert wird, und daher kommt es, dass durch Bleiröhren geleitetes Brunnenwasser gewöhnlich nicht bleihaltig ist.

Verhalten  
zu feuchter  
Luft und  
zu Wasser  
bei Gegen-  
wart von  
Luft.

Von Salpetersäure wird das Blei unter Entwicklung rother Dämpfe sehr rasch zu salpetersaurem Bleioxyd aufgelöst; in Schwefelsäure ist es unlöslich, wird aber durch dieselbe in der Wärme in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt; auch in Chlorwasserstoffsäure wird es nur schwierig zu Chlorblei gelöst. Auch organische Säuren bewirken die Oxydation des Bleies und lösen die Oxyde zum Theil auf; daher rührt der Bleigehalt von Speisen und anderen Substanzen, die in Bleigefässen, in Bleilegirungen oder in Gefässen mit Bleiglasuren aufbewahrt werden, ein Umstand, der in medicinisch-polizeilicher und toxicologischer Beziehung von Wichtigkeit ist, da die Verbindungen des Bleies sehr heftig wirkende Gifte sind.

Verhalten  
zu orga-  
nischen  
Säuren.

Vorkommen. Gediagesenes Blei ist bis jetzt in der Natur nur sehr selten gefunden; dagegen findet es sich sehr häufig in Verbindung mit Schwefel und Sauerstoff in vielen Mineralien.

Vor-  
kommen.

Gewinnung. Die Gewinnung des Bleies aus seinen Erzen ist ein sehr verwickelter hüttenmännischer Process, und je nach der Natur der dazu verwendeten Erze den chemischen Theorien nach verschieden: 1. Die Oxyde des Bleies werden durch Kohle in Schacht- oder Flammenöfen mit kalkhaltigen Zuschlägen reducirt. 2. Schwefelblei (Bleiglanz) wird a. in Schachtöfen mit metallischem Eisen und Kohle geschmolzen, wobei das Eisen sich mit dem Schwefel des Schwefelbleies zu Schwefeleisen verbindet, und das Blei sich geschmolzen auf den Heerden unter der aus Schwefeleisen bestehenden und in Scheiben abgehobenen Schlacke ansammelt, und ausgeschöpft wird; oder es wird b. der Bleiglanz geröstet, d. h. an der Luft erhitzt, und dadurch zum Theil in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, während ein Theil des Schwefelbleies unzersetzt bleibt. Dieses Gemenge wird nun unter Zusatz von Kohle in Schachtöfen geschmolzen, wobei der Schwefel des unzersetzten Schwefelbleies auf Kosten des Sauerstoffs des Bleioxyds und schwefelsauren Bleioxyds zu schwefliger Säure verbrennt, dadurch aber einerseits metallisches Blei, andererseits aber aus dem schwefelsauren Bleioxyd abermals Schwefel-

Gewinnung.

blei entsteht, während das fremde Gestein zu Schlacke schmilzt. Das unzersetzte Schwefelblei, der sogenannte Bleistein, wird abermals geröstet und noch einmal verschmolzen.

Der Bleiglanz ist nicht selten gold- und silberhaltig. Ist dies der Fall, so gehen diese Metalle in das reducirte Blei über. Solches Blei wird zur Gold- und Silbergewinnung benutzt, indem man es auf eigens construirten Heerden: sogenannten Treibheerden, unter beständigem Luftzutritte schmilzt, wobei sich das Blei oxydirt und als sogenannte Bleiglätte abfließt, während Gold und Silber unoxydirt zurückbleiben. Die so erhaltene Bleiglätte: Bleioxyd, wird mit Kohle reducirt, und so auch auf diese Weise wieder Blei, sogenanntes Frischblei, erhalten.

Im Kleinen erhält man reines Blei durch Reduction von Bleioxyd mit Kohle.

Geschichtliches.

Das Blei ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

### Verbindungen des Bleies mit Sauerstoff.

Das Blei verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen.

Die Oxyde, deren Zusammensetzung mit Bestimmtheit festgestellt ist, sind folgende:

	Blei	Sauerstoff
$Pb_2O$ = Bleisuboxyd . . . . .	207,0	: 8
$PbO$ = Bleioxyd . . . . .	103,5	: 8
$Pb_2O_3$ = Bleisesquioxyd . . . . .	207,0	: 24
$PbO_2$ = Bleisuperoxyd . . . . .	103,5	: 16

Ausserdem ist noch ein Oxyd des Bleies bekannt, die Mennige:  $Pb_3O_4$ , über dessen rationelle Formel man aber nicht einig ist, indem nach Einigen dieses Oxyd eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd ist:  $PbO, Pb_2O_3$ , während nach Anderen seine Formel  $2PbO, PbO_2$  geschrieben werden müsste, und sonach wäre es eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd, in keinem Falle aber ein eigenthümliches Oxyd. Die Oxyde des Bleies werden durch Kohle und durch Wasserstoff beim Glühen leicht reducirt.

### Bleisuboxyd: $Pb_2O$ .

Bleisuboxyd.

Das Bleisuboxyd ist ein sammetschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu Bleioxyd verglimmt. Mit Säuren behandelt, zerfällt es in Blei und Bleioxyd. Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Erhitzen auf  $400^{\circ}C$ . unter Luftabschluss ( $Pb_2O = PbO + Pb$ ).

Wird durch Glühen von oxalsaurem Bleioxyd bei Luftabschluss erhalten.

Das Anlaufen des Bleies an der Luft scheint durch die Bildung von Suboxyd bedingt zu sein.

Bleioxyd:  $PbO$ .

Das Bleioxyd stellt ein bald citronen-, bald röthlichgelbes Pulver <sup>Bleioxyd.</sup> dar, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth färbt, in der Rothglühhitze schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und sich in der Weissglühhitze, jedoch nicht so leicht wie Blei, verflüchtigt. In Wasser ist es unlöslich, in gewissen Säuren, wie Salpetersäure und Essigsäure, löst es sich dagegen leicht, damit Salze bildend. Mit Wasser verbindet es sich zu einem Hydrate, dem

Bleioxydhydrat:  $PbO, HO$ , welches man als weissen flockigen <sup>Bleioxydhydrat.</sup> Niederschlag durch Fällen eines Bleioxydsalzes mit Ammoniak oder Natron erhält. Es verliert beim Glühen sein Wasser und geht in reines Bleioxyd über. Das Bleioxydhydrat ist etwas in Wasser und ziemlich leicht in überschüssigem Kali und Natron, auch in Kalkhydrat löslich.

Das Bleioxyd ist eine Salzbase und verbindet sich mit Säuren zu den Bleioxydsalzen. Auch mit Alkalien verbindet es sich, und verhält sich in diesen Verbindungen ähnlich wie die Thonerde in den Aluminaten, d. h. elektronegativ.

Reines Bleioxyd erhält man durch gelindes Glühen des kohlen-sauren oder salpetersauren Bleioxyds. Wegen seiner mannigfachen Anwendungen wird es fabrikmässig bereitet, und namentlich unter dem Namen Bleiglätte (Lithargyrum) und Massicot in den Handel gebracht. Erstere ist geschmolzenes und bei dem sogenannten Glättefrischen erhaltenes Bleioxyd, welches gewöhnlich mit Kieselerde, Kupferoxyd und anderen Stoffen verunreinigt ist; letzteres aber ist gelbes Bleioxyd, welches durch gelindes Schmelzen von Blei an der Luft, oder durch Erhitzen des salpetersauren oder kohlen-sauren Salzes gewonnen wird.

Das Bleioxyd findet zur Bereitung von Firnissen und Pflastern, zur Mennigefabrikation und zur Erzeugung der gewöhnlichen Töpferglasur Anwendung.

Verbindungen des Bleioxyds mit Säuren.  
Bleioxydsalze.

Die Bleioxydsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, nur einige davon in Wasser löslich. Die löslichen schmecken adstringirend <sup>Bleioxydsalze.</sup> süsslich, und röthen Lackmus. Aus ihren Auflösungen wird das Blei in metallischen Dendriten, als sogenannter Bleibaum, durch hineingestelltes Zink, Kadmium und Zinn gefällt. Erhitzt werden sie zersetzt, wenn die Säure flüchtig oder zersetzbar ist.

Das Bleioxyd zeichnet sich im Allgemeinen durch grosse Neigung aus, basische Salze zu bilden. Die meisten basischen Salze des Bleioxyds sind unlöslich, die löslichen aber bläuen geröthetes Lackmuspapier. Die in Wasser unlöslichen Bleisalze lösen sich meist in Salpetersäure.

Bleioxyd-  
salze sind  
heftige  
Gifte.

Alle Bleisalze sind heftige Gifte und veranlassen, in kleineren und wiederholten Dosen dem Organismus einverleibt, ein eigenthümliches Leiden: die Bleikolik, dem namentlich Tüncher, Maler und Arbeiter in Bleiweissfabriken ausgesetzt sind.

Einige Bleisalze finden sich im Mineralreiche.

Die wichtigeren sind folgende:

#### Kohlensaures Bleioxyd: $PbO, CO_2$ .

Kohlen-  
saurer Blei-  
oxyd findet  
sich in der  
Natur als  
Weissblei-  
erz.

Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Weissbleierz. Dasselbe bildet meist weisse, durchscheinende, wohlausgebildete Krystalle des rhombischen Systems, die doppelte Strahlenbrechung und starken Glanz zeigen. Kommt meist mit Bleiglanz vor. Durch Fällung eines Bleioxydsalzes mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Ammoniak erhalten, stellt es ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Bleiweiss.

Das sogenannte Bleiweiss, die bei Weitem am häufigsten angewandte weisse Malerfarbe, enthält kohlensaures Bleioxyd mit Bleioxydhydrat verbunden, ist also gewissermassen ein basisches Salz, gewöhnlich nach der Formel  $2 PbO, CO_2, PbO, HO$  zusammengesetzt. Es wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, und zwar, indem man durch eine Auflösung von basisch-essigsauerm Bleioxyd Kohlensäure leitet, oder indem man Blei der gleichzeitigen Einwirkung von Essigsäure, Luft und Kohlensäure aussetzt. Durch die Einwirkung der Essigsäure bei Gegenwart von Luft bildet sich basisch-essigsaueres Bleioxyd, welches durch die Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd umgesetzt wird. Das Freiwerden der Essigsäure bedingt neue Bildung von basisch-essigsauerm Bleioxyd, welches abermals in kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird, und so fort.

Das käufliche Bleiweiss ist meist mit Schwerspath und Kreide vermischt.

#### Schwefelsaures Bleioxyd: $PbO, SO_3$ .

Schwefel-  
saurer Blei-  
oxyd findet  
sich natür-  
lich als  
Bleivitriol.

Dieses Salz findet sich im Mineralreiche als Bleivitriol in Rectanguläroctaëdern des rhombischen Systems krystallisirt. In Gestalt eines schweren weissen pulverförmigen Niederschlags erhält man es durch Fällen eines löslichen Bleioxydsalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen.

Das schwefelsaure Bleioxyd ist in Wasser sehr wenig löslich, auch in Säuren wenig löslich, wird aber von concentrirter Schwefelsäure in merklicher Menge gelöst, woher der Gehalt der in Bleikesseln concentrirten Schwefelsäure an diesem Salze kommt, welches daraus durch Wasser zum Theil ausgefällt werden kann.

In der Hitze wird das schwefelsaure Bleioxyd nicht zersetzt, es schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht, wird es zu metallischem Blei reducirt, unter gleichzeitiger Entwicklung

von schwefliger Säure. Doch werden bei dieser Einwirkung je nach der Dauer derselben und je nach der Menge der zugesetzten Kohle auch Schwefelblei und Bleioxyd gebildet. Auch auf nassem Wege kann das schwefelsaure Bleioxyd reducirt werden, und zwar durch Zink in einer Chlornatriumlösung:  $PbO, SO_3 + NaCl + Zn = NaO, SO_3 + ZnCl + Pb$ .

#### Salpetersaures Bleioxyd: $PbO, NO_3$ .

Dieses Salz bildet grosse milchweisse octaëdrische Krystalle, löst sich in Wasser leicht auf, ist aber in Salpetersäure unlöslich. In der Hitze wird es in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Bleioxyd zerlegt, worauf seine Anwendung zur Darstellung der Untersalpetersäure beruht (vergl. S. 133). Man erhält das salpetersaure Bleioxyd durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure.

Salpetersaures  
Bleioxyd.

#### Phosphorsaures Bleioxyd: $3 PbO, PO_5$ .

Diese Verbindung erhält man durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit dreibasisch phosphorsaurem Natron in Gestalt eines weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlags. Auf Kohle erhitzt, verwandelt sich das Salz in zweibasisches phosphorsaures Bleioxyd:  $2 PbO, PO_5$ , welches beim Erkalten der Probe krystallinisch erstarrt, während das dritte Aequivalent Bleioxyd zu Blei reducirt wird. Die verschiedenen Varietäten des Pyromorphits, namentlich das Grün- und Braunbleierz, enthalten phosphorsaures oder arsensaures Bleioxyd als einen Bestandtheil. Die allgemeine Formel dieser Mineralien ist:  $PbCl . 3 \left( 3 PbO \begin{matrix} P O_5 \\ As O_5 \end{matrix} \right)$  und es können sich in ihnen Phosphorsäure und Arsensäure entweder ganz oder theilweise vertreten.

Phosphor-  
saures  
Bleioxyd.

#### Kieselsaures Bleioxyd.

Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen zu schweren Gläsern zusammen. Wegen dieses Umstandes löst gewissermaassen Bleioxyd in der Glühhitze die Masse der Thontiegel und Thongefässe auf. Das kieselsaure Bleioxyd ist der Hauptbestandtheil der bleihaltigen Gläser: des Flintglases, Krystallglases, des Strass, ferner der Glasur der gewöhnlichen Töpferwaaren. Es ist wichtig, dass diese Bleiglasur an Speisen und Flüssigkeiten kein Blei abgiebt, oder nur höchst geringe und als Schädlichkeit gar nicht in Betracht kommende Spuren davon, wenn die Geschirre gut gebrannt sind. Sind sie aber schlecht gebrannt, so werden Flüssigkeiten und Speisen darin bleihaltig und dadurch für die Gesundheit der Geniessenden nachtheilig.

Kieselsaures  
Bleioxyd.

## Verbindungen des Bleioxyds mit Basen.

Verbindun-  
gen des  
Bleioxyds  
mit Basen.

Gegen starke Basen, wie namentlich die Alkalien und alkalischen Erden, verhält sich das Bleioxyd gewissermaassen als Säure. Es löst sich nämlich in caustischen Alkalien, auch in kohlen-sauren Alkalien, ferner in Baryt- und Kalkwasser auf, und in diesen Lösungen ist eine Verbindung des Bleioxyds mit den basischen Oxyden anzunehmen, in welcher das Bleioxyd den elektronegativen Bestandtheil bildet.

Die Verbindung des Bleioxyds mit Calciumoxyd findet sich im Mineralreiche in einem Plumbocalcit genannten Mineral. Man erhält sie künstlich in kleinen nadelförmigen Krystallen durch Verdunstung der Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser.

Bleioxyd-  
kalk.

Der Bleioxydkalk schmeckt ätzend, ist in Wasser ziemlich schwer auflöslich, und seine Auflösung färbt Wolle, Nägel und Haare schwarz, indem der in diesen thierischen Geweben enthaltene Schwefel mit dem Blei sich zu schwarzem Schwefelblei verbindet. Aus diesem Grunde wird auch die Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser zuweilen als Cosmeticum zum Schwarzfärben der Haare angewandt.

Bleisesquioxyd:  $Pb_2O_3$ .

Bleisesqui-  
oxyd.

Dasselbe stellt ein rothgelbes, zartes, nicht krystallinisches Pulver dar, welches beim Glühen in Bleioxyd und Sauerstoff zerfällt. Auch bei Behandlung mit Säuren zerfällt es meist schon ohne Erwärmung in ein Bleioxydsalz der angewandten Säure und in Bleisuperoxyd.

Man erhält es beim Vermischen einer Auflösung des Bleioxyds in Kali mit unterchlorigsaurem Natron.

Bleisuperoxyd:  $PbO_2$ .

Bleisuper-  
oxyd

Das Bleisuperoxyd findet sich im Mineralreiche als Schwerbleierz in rhomboëdrischen Krystallen oder derb von eisenschwarzer Farbe. Auf künstlichem Wege dargestellt, ist es ein amorphes, schweres, dunkelbraunes Pulver, oder eine compacte, braunschwarze Masse.

Das Bleisuperoxyd zersetzt sich beim Erwärmen sehr leicht, indem es die Hälfte seines Sauerstoffs verliert, der gasförmig entweicht, während Bleioxyd zurückbleibt. Durch gewisse organische Substanzen, durch Schwefel und schweflige Säure, wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Reibt man Schwefel damit zusammen, so entzündet er sich; mit schwefliger Säure wird es glühend, indem es sich dabei in schwefel-saures Bleioxyd verwandelt (vergl. S. 161). Ueberhaupt tritt es an diejenigen Säuren, welche fähig sind, sich höher zu oxydiren, Sauerstoff ab, und giebt mit der nun neu gebildeten Säure ein Bleioxydsalz. Es ist

demnach ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, welches namentlich in der organischen Chemie als solches eine vielfache Anwendung findet. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Sauerstoffgas und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, durch Salzsäure in Chlorblei, Wasser und Chlorgas.

ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Auch durch das Licht erleidet es allmählich eine partielle Zersetzung in Mennige und Sauerstoffgas.

Mit mehreren basischen Oxyden geht es Verbindungen ein, die durch Glühen von Bleisuperoxyd mit den betreffenden Salzbasen dargestellt werden können, und in welchen es den elektronegativen Bestandtheil bildet. Man hat es daher wohl auch Bleisäure genannt. Am einfachsten erhält man das Bleisuperoxyd durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure, wobei sich salpetersaures Bleioxyd bildet, während Bleisuperoxyd als braunes Pulver sich abscheidet. Reiner erhält man es durch Fällung einer Lösung von essigsäurem Bleioxyd mittelst reinen kohlen-sauren Natrons und Einleiten von Chlorgas in die dünne breiige Masse, bis alles kohlen-saure Bleioxyd in Bleisuperoxyd verwandelt ist. Das Chlor wirkt hierbei durch Wasserzersetzung höher oxydirend auf das Bleioxyd. — In compacten braunschwarzen Massen gewinnt man das Bleisuperoxyd, indem man durch eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd den Strom leitet, wobei es sich am positiven Pole abscheidet.

wird wegen seiner Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden, auch Bleisäure genannt.

#### Mennige: $Pb_3O_4$ .

Unter dem Namen Mennige kommt ein Bleioxyd von obiger Zusammensetzung in den Handel, welches ein sehr schön ziegelrothes schweres Pulver darstellt, und durch Erhitzen von Massicot in eigens construirten Flammenöfen im Grossen dargestellt wird. Ihr Verhalten gegen Salpetersäure macht es wahrscheinlich, dass die Mennige als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd:  $2PbO, PO_2$  anzusehen sei; mit Salpetersäure behandelt, zerfällt die Mennige in der That in salpetersaures Bleioxyd und in Bleisuperoxyd, welches sich ausscheidet.

Die Mennige findet bei der Fabrikation des Krystallglases, in der Töpferei und als Malerfarbe eine ausgedehnte Anwendung.

#### Verbindungen des Bleies mit Salzbildnern. Haloidsalze des Bleies.

##### Chlorblei: $PbCl$ .

Das Chlorblei findet sich in der Natur als Cotunnit, ein am Krater des Vesuvus vorkommendes Mineral. Das künstlich dargestellte Chlorblei bildet kleine weisse, glänzende, sechsseitige Nadeln und Blättchen, die noch unter der Glühhitze schmelzen und beim Erkalten zu einer weissen,

Chlorblei.

hornartigen Masse erstarren. Das Chlorblei ist in Wasser, wengleich ziemlich schwierig, löslich. Am leichtesten erhält man das Chlorblei durch Behandlung von Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure, oder auch wohl durch Vermischen der Lösung eines Bleioxydsalzes mit Chlornatriumlösung oder Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Chlorblei als dicker weisser krystallinischer Niederschlag absetzt.

Bleioxyd-  
Chlorblei.

Das Chlorblei verbindet sich mit Bleioxyd. Eine solche Verbindung, nach der Formel  $PbCl, 2PbO$  zusammengesetzt, ist das unter dem Namen Mandipit bekannte und bei Churchill in Somersetshire vorkommende Mineral; die unter dem Namen Casselergelb bekannte Malerfarbe, die man durch Glühen von Salmiak mit Mennige erhält, entspricht der Formel:  $PbCl, 7PbO$ ; eine Verbindung:  $PbCl, PbO$  erhält man durch Vermischen einer warmen Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser. Chlorblei ist auch ein Bestandtheil der Pyromorphite (vergl. S. 521).

#### Jodblei: $PbJ$ .

Jodblei.

Das Jodblei stellt ein schön gelbes, schweres Pulver dar, welches beim Erwärmen unter Entwicklung von Jod schmilzt und in starker Glühhitze sich verflüchtigt. In kaltem Wasser kaum löslich, löst es sich in kochendem auf und fällt beim Erkalten der Lösung in prachtvollen goldgelben und goldglänzenden Krystallblättchen heraus.

Auch das Jodblei kann sich mit Bleioxyd verbinden. Man erhält das Jodblei durch Fällung eines löslichen Bleioxydsalzes mit Jodkalium.

#### Das Bromblei: $PbBr$ ,

verhält sich dem Chlorblei sehr ähnlich.

#### Verbindungen des Bleies mit Schwefel und Selen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das Blei mit Schwefel in mehreren Verhältnissen vereinigen lässt, genau gekannt ist aber nur das

#### Einfach-Schwefelblei: $PbS$ .

Schwefel-  
blei.

Diese Verbindung stellt das am häufigsten vorkommende Bleierz: den Bleiglanz, dar, der entweder derbe metallglänzende Massen oder sehr schöne, wohlausgebildete Krystalle des tesseralen Systems von bleigrauer Farbe bildet. Künstlich erhält man das Einfach-Schwefelblei in einer dem Bleiglanz sehr ähnlichen Modification durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel, auch wohl durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzes Pulver.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rothgluth, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist in noch stärkerer Hitze etwas flüchtig. Beim Er-

hitzen an der Luft verwandelt es sich grossentheils in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd, es kann sich dabei aber auch metallisches Blei bilden, da unzersetztes Schwefelblei durch das gebildete Bleioxyd, oder auch wohl das schwefelsaure Bleioxyd in metallisches Blei und schweflige Säure umgesetzt wird:  $(\text{PbS} + 2 \text{PbO} = 3 \text{Pb} + \text{SO}_2)$ ;  $\text{PbO}, \text{SO}_3 + \text{PbS} = 2 \text{SO}_2 + 2 \text{Pb}$ ;  $2(\text{PbO}, \text{SO}_3) + \text{PbS} = 3 \text{SO}_2 + 2 \text{PbO} + \text{Pb}$ . Man benutzt diese Umsetzungen im Bleihüttenbetrieb. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Schwefelblei zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt, durch Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Schwefelblei bildet sich stets, wenn Bleisalze in schwefelwasserstoffhaltiger Luft stehen und sie werden dadurch oberflächlich geschwärzt. Aus diesem Grunde sind Bleisalze das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff.

Selenblei:  $\text{PbSe}$ .

Das Selenblei findet sich als Mineral, welches Selenblei oder auch Selenblei. wohl Kobaltbleierz genannt wird, in dem körnigen Bleiglanz sehr ähnlichen bleigrauen Massen und nur selten deutlich erkennbaren Krystallen des tesseralen Systems. Enthält zuweilen etwas Kobalt beigemengt. Namentlich bei Clausthal im Harze vorkommend. In kalter Salpetersäure ist das Mineral unter Abscheidung von rothem Selen und Bildung von salpetersaurem Bleioxyd löslich.

## Legirungen des Bleies.

Das Blei vereinigt sich beim Schmelzen mit mehreren Metallen zu Legirungen des Bleies. Legirungen, von denen einige technische Anwendungen finden.

So ist die Masse der Buchdruckerlettern eine Legirung von Blei mit Antimon, das verarbeitete Zinn unserer Zinngeschirre eine Legirung von Blei und Zinn, auch das Schnellloth und gewöhnliche Loth der Metallarbeiter sind Legirungen von Blei und Zinn. Alle diese Legirungen haben einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, wie der ihrer Bestandtheile ist.

## T h a l l i u m.

Symb. Tl. Aeq. 204. Specif. Gew. 11,86.

Das Thallium ist ein dem Blei sehr ähnliches Metall; es besitzt auf Eigen-schaften. frischen Schnittflächen vollkommenen Metallglanz, aber nicht den bläulichen Schein des Bleies, sondern eine mehr silberweisse Farbe, an der Luft läuft es rasch an, ist sehr weich, färbt auf Papier ab, schmilzt bei  $290^\circ \text{C}$ . und verflüchtigt sich in der Rothgluth. Beim Abkühlen erstarrt das geschmolzene Metall zu einer Masse von krystallinischem Gefüge. Beim Schmelzen des Metalls oxydirt sich ein beträchtlicher Theil desselben.

Das Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, schwieriger in Salzsäure. Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, wohl aber bei Gegenwart von Säuren. Mit Chlor verbindet es sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Vorkommen.

Vorkommen. Ob das Thallium sich gediegen in der Natur findet, ist unentschieden; es kommt aber wahrscheinlich an Schwefel gebunden in der Natur wie es scheint ziemlich verbreitet vor, so in verschiedenen Rohschwefelsorten, die aus kupferhaltigen Kiesen gewonnen werden, in Schwefelkiesen, namentlich kupferhaltigen, und im Schlamme der Bleikammern gewisser Schwefelsäurefabriken, namentlich jenen zu Lille, Oker im Harze und Aachen.

Darstellung.

Darstellung. Bisher wurde das Thallium aus Schwefelkiesen, Rohschwefel und dem Schlamme der Schwefelsäurefabriken nach einem ziemlich umständlichen Verfahren gewonnen. Aus seinen Lösungen wird es durch metallisches Zink, oder durch den Strom abgeschieden. Auch durch Erhitzen seiner Oxyde mittelst Kohle wurde es erhalten.

#### Verbindungen des Thalliums.

Dieselben sind noch sehr wenig gekannt. Mit Sauerstoff verbindet sich das Thallium in mehreren Verhältnissen.

Thalliumoxyde.

Das Thalliumoxyd:  $TlO$ , ist in Wasser löslich und eine Salzbase, reagirt alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an, und ist im festen Zustande gelb oder schwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht.

Thalliumsäure, das höhere Oxyd des Thalliums, besitzt saure Eigenschaften, ist löslich in Wasser, und kann in sauer reagirenden Krystallen erhalten werden; sie verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen.

Auch ein schwarzes und ein braunes Thalliumsuperoxyd sind dargestellt.

Thalliumoxydsalze.

Die Thalliumoxydsalze sind zum grossen Theil löslich, namentlich auch das schwefelsaure und kohlenensaure Salz (Unterschied von Blei); aus ihren Auflösungen wird durch metallisches Zink Thallium gefällt. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Auflösungen derselben das Thallium nur theilweise, aus alkalischen aber wird es durch dieses Reagens vollständig als schwarzbraunes Schwefelthallium niedergeschlagen. Chlorwasserstoffsäure fällt weisses Thalliumchlorür, Jodkalium gelbes Jodthallium, Platinchlorid ein Doppelsalz, chromsaures Kali chromsaures Thalliumoxyd, in überschüssigem Alkali wenig löslich. Besonders charakteristisch für die Thalliumoxydsalze und überhaupt für die Thalliumverbindungen ist ihr Flammenspectrum. Dasselbe zeigt nämlich auf schwarzem Grunde eine einzige hellgrüne Linie von grosser Intensität. Dies Verhalten hat zur Entdeckung des Thalliums geführt.

Von den sonstigen Verbindungen des Thalliums sind Chlorthallium, Jodthallium und Schwefelthallium zu erwähnen.

Das Thalliumchlorür:  $TlCl$  ist ein weisser dem Chlorsilber ähnlicher Körper; das Talliumchlorid:  $Tl_2Cl_2$  stellt ein blassgelbes krystallinisches Pulver oder schön gelbe sechsseitige Blätter dar, das Jodthallium ein röthlich gelbes, Schwefelthallium einen schwarzbraunen in Salzsäure schwierig löslichen Niederschlag, der in der Wärme schmilzt und bei höherer Temperatur sich verflüchtigt.

Geschichtliches. Das Thallium wurde 1861 von Crookes, Geschichtliches. und bald darauf und unabhängig davon von Lamy entdeckt.

## Wismuth.

Symb. Bi. Aeq. 210. Specif. Gewicht 9,9.

Das Wismuth ist weiss mit einem Stich ins Röthliche, von ausgezeichnetem Metallglanz und grossblättrig-krystallinischem Gefüge; es kann auf einem ähnlichen Wege wie der Schwefel (durch Schmelzen und allmähliches Erstarrenlassen) in wohlausgebildeten prächtigen Krystallen des rhomboëdrischen Systems erhalten werden. In dieser Beziehung macht das Wismuth von den meisten übrigen Metallen, die im tesseralen Systeme krystallisiren, eine Ausnahme. Das Wismuth besitzt eine geringe Härte, ist aber spröde und lässt sich deshalb leicht pulvern. Es schmilzt leicht, schon bei  $264^{\circ} C.$ , und ist in der Weissglühhitze flüchtig. Eigen-schaften.

An trockener Luft verändert sich das Wismuth nicht, und auch an feuchter oxydirt es sich nur oberflächlich. Wird es an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, bläulich weisser Flamme, während sich Wismuthoxyd in Gestalt eines gelben Rauches erhebt. Das Wismuth zersetzt das Wasser erst in der Weissglühhitze. Von concentrirter Salpetersäure wird es aufgelöst, von Salzsäure nicht angegriffen. Im Chlorgase verbrennt es mit grossem Glanze zu Chlorwismuth.

Vorkommen. Das Wismuth gehört zu den selteneren Metallen, und findet sich meist gediegen auf Gängen im älteren Gebirge. Auch in Verbindung mit Schwefel als Schwefelwismuth kommt es vor, seltener als Oxyd. Vorkommen.

Gewinnung. Die Gewinnung des Wismuths ist eine vom chemischen Standpunkte sehr einfache Operation und besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths aus dem Gestein oder der Gangart. Das so erhaltene Wismuth ist aber nie chemisch rein, sondern enthält mehrere fremde Stoffe, wie Eisen, Nickel, Arsen u. a., beige-mengt. Durch Erhitzen des käuflichen unreinen Wismuths mit Salpeter in einem Tiegel wird es gereinigt, indem dadurch die fremden Metalle, die leichter oxydirbar sind wie das Wismuth, durch den Sauerstoff des Salpeters oxydirt werden, wobei freilich immer auch ein Theil des Wismuths mit oxydirt wird. Das übrige Wismuth, welches sich auf dem Boden des Tiegels geschmolzen ansammelt, ist aber dann vollkommen rein. Gewinnung.

Geschichtliches. Das Wismuth ist seit dem funfzehnten Jahrhundert bekannt, wurde aber erst 1739 von Pott näher studirt. Geschichtliches.

## Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxyde des Wismuths bekannt:

	Wismuth	Sauerstoff
$\text{BiO}_2 =$ Wismuthoxydul . . .	210	: 16
$\text{BiO}_3 =$ Wismuthoxyd . . .	210	: 24
$\text{BiO}_5 =$ Wismuthsäure . . .	210	: 40

Es ist ausserdem noch ein Wismuthsuperoxyd  $\text{BiO}_4$  dargestellt, aber nicht genauer studirt.

Wismuthoxydul:  $\text{BiO}_2$ .

Wismuthoxydul.

Grauschwarzes Pulver, ausgezeichnet durch grosse Neigung, sich höher zu oxydiren, namentlich beim Erhitzen an der Luft. Mit Säuren zerfällt es in Metall und Oxyd. Man erhält das Wismuthoxydul auf verschiedene Weise; am besten, indem man ein Gemisch einer Lösung von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in überschüssige Kalilauge giesst.

Wismuthoxyd:  $\text{BiO}_3$ .

Wismuthoxyd.

Das Wismuthoxyd findet sich im Mineralreiche als Wismuthocker oder Wismuthblüthe in derben, erdigen Massen von gelber Farbe, gewöhnlich das gediegene Wismuth begleitend.

Künstlich dargestellt ist es ein schweres gelbes schmelzbares Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend rothgelb wird und in der Glühhitze zu einem braungelben Glase schmilzt. Das geschmolzene Wismuthoxyd besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für andere Metalloxyde; so löst es auch, ähnlich dem Bleioxyde, die Masse der Schmelztiigel auf. Durch Kohle und Wasserstoff wird es in höherer Temperatur leicht zu Metall reducirt. Das Wismuthoxyd ist eine schwache Salzbase und bildet mit Säuren die Wismuthoxydsalze.

Man erhält es durch längeres Schmelzen des Metalls an der Luft, oder durch Glühen des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds.

Wismuthoxydhydrat.

Das Wismuthoxydhydrat fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung von Wismuthoxydsalzen mit einem caustischen Alkali in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags heraus, der beim Trocknen sich in ein weisses Pulver verwandelt. In überschüssigem Alkali ist der Niederschlag nicht löslich, wodurch er sich von unter ähnlichen Bedingungen gefälltem Bleioxydhydrat wesentlich unterscheidet.

## Verbindungen des Wismuthoxyds mit Säuren.

## Wismuthoxydsalze.

Wismuthoxydsalze.

Die Wismuthoxydsalze sind meist farblos, haben ein bedeutendes specifisches Gewicht und werden beim Glühen leicht zersetzt, wenn die Säure flüchtig ist. Einige davon sind krystallisirbar, und die in Wasser

löslichen röthen in ihrer wässrigen Lösung Lackmus. Durch Wasser werden die meisten in ganz charakteristischer Weise zersetzt; es scheidet sich Wismuthoxyd mit einem geringen Theil der vorhandenen Säure als unlösliches basisches Salz ab, während der grösste Theil der Säure mit dem noch übrigen Wismuthoxyd als saures Salz gelöst bleibt. Durch Zink wird aus den Auflösungen der Wismuthsalze metallisches Wismuth gefällt. Von den ihnen im Uebrigen sehr ähnlichen Bleisalzen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten zu Wasser, durch die Unlöslichkeit des durch Alkalien gefällten Hydrats in überschüssigem Kali, durch die Löslichkeit des durch chromsaures Kali erzeugten Niederschlags in verdünnter Salpetersäure, endlich dadurch, dass sie bei der Reduction auf Kohle vor dem Löthrohr ein sprödes Metallkorn geben.

Die Wismuthoxydsalze sind ziemlich heftige Gifte.

Die meisten Wismuthsalze erhält man durch Behandlung des Wismuthoxyds mit den betreffenden Säuren, einige auch durch Behandlung des Metalls mit einer oxydirenden Säure.

Im Mineralreiche kommen von den Wismuthsalzen das kohlen-saure als Bismuthit, und kieselsaures Wismuthoxyd als Wismuthblende vor.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd:  $\text{BiO}_3, 3\text{NO}_5 + 9\text{aq.}$

Grosse wasserhelle, farblose Krystalle, die sich in mit ein paar Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser ohne Zersetzung auflösen. Beim Erhitzen wird das Salz unter Entweichen von Salpetersäure zersetzt.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure und Abdampfen.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd:  $\text{BiO}_3, \text{NO}_5 + \text{aq.}$

*Magisterium Bismuthi*, Schminkweiss.

Wird die Auflösung des neutralen salpetersauren Wismuthoxyds in viel Wasser gegossen, so scheidet sich basisch-salpetersaures Wismuthoxyd in zarten seidenglänzenden Nadeln oder Schuppen ab. Dieses Salz löst sich nicht oder nur sehr wenig in Wasser. Es wird zur weissen Schminke und als Heilmittel angewendet.

Wismuthsäure:  $\text{BiO}_5$ .

Die Wismuthsäure ist ein in Wasser unlösliches, braunrothes schweres Pulver, welches beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung sich in Wismuthoxyd verwandelt. Auch durch concentrirte Säuren wird die Wismuthsäure zersetzt und unter Entwicklung von Sauerstoff in ein Wismuthsalz verwandelt. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor.

Man erhält die Wismuthsäure, indem man in concentrirte Kalilauge, in der sich Wismuthoxydhydrat suspendirt befindet, Chlorgas einleitet.

v. Gorup-Besanez, Anorganische Chemie.

Die Wismuthoxydsalze sind giftig.

Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd.

Wismuthsäure.

Die niederfallende Wismuthsäure wird durch verdünnte Salpetersäure in der Kälte von Kali und Wismuthoxyd befreit.

Wismuth-  
saure Salze.

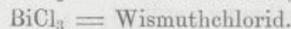
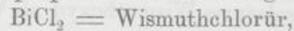
Die wismuthsauren Salze sind noch sehr wenig gekannt. Nur die wismuthsauren Alkalien sind in Wasser mit rother Farbe löslich. Mit Wismuthoxyd vereinigt sich die Wismuthsäure in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen:  $\text{BiO}_3$ ,  $\text{BiO}_5$ , hat man früher für ein eigenthümliches Oxyd, für Wismuthsuperoxyd,  $\text{BiO}_4$ , gehalten.

### Verbindungen des Wismuths mit Salzbildnern. Haloidsalze des Wismuths.

Haloid-  
salze des  
Wismuths.

Es sind Verbindungen des Wismuths mit Chlor, Brom, Jod und Fluor bekannt, von welchen nur die mit Chlor besonders erwähnt werden sollen.

Es sind zwei Verbindungen des Wismuths mit Chlor bekannt, die dem Oxydul und Oxyd proportional zusammengesetzt sind. Nämlich:



Wismuth-  
chlorür.

Das Wismuthchlorür ist eine schwarze, geflossene, mattglänzende Masse, die von Mineralsäuren in Chlorid und Wismuthmetall zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung erleidet es bei starkem Erhitzen.

Wismuth-  
chlorid.

Wismuthchlorid erhält man durch Verbrennen von Wismuth in Chlorgas in Gestalt einer weissen, körnigen, leicht schmelzbaren und sublimirbaren Masse. Aus der Luft zieht sie Wasser an und verwandelt sich in wasserhaltiges, mit zwei Aequivalenten Krystallwasser krystallisirendes Wismuthchlorid:  $\text{BiCl}_3 + 2 \text{aq}$ . In dieser Form erhält man es auch durch Auflösen des Metalls in Königswasser und Abdampfen der Lösung.

Die Auflösung des Wismuthchlorids erleidet durch Wasser eine ähnliche Zersetzung, wie die Wismuthoxydsalze. Der dabei sich ausscheidende Niederschlag ist eine Verbindung von Wismuthoxyd mit Wismuthchlorid:  $\text{BiCl}_3, 2 \text{BiO}_3$ , sogenanntes Wismuthoxychlorid.

### Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Tellur.

#### Schwefelwismuth: $\text{BiS}_3$ .

Schwefel-  
wismuth.

Das Schwefelwismuth findet sich natürlich als Wismuthglanz in geraden rhombischen Säulen von stahlgrauer, zuweilen auch gelblich weisser Farbe und vollkommenem Metallglanz. Durch Schmelzen von Schwefel mit Wismuth lässt es sich künstlich darstellen, amorph erhält man es durch Fällung eines löslichen Wismuthoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzen Niederschlag.

Tellurwismuth:  $\text{BiTe}_3$ .

Diese Verbindung bildet ein sehr seltenes Mineral, den Tetrady-<sup>Tellur-</sup>mit, der derbe Massen von körniger Zusammensetzung oder hexagonale, <sup>wismuth.</sup>gewöhnlich tafelfartige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanz bildet. Es findet sich hauptsächlich in Norwegen, Ungarn und Siebenbürgen, und enthält gewöhnlich noch Schwefel und Selen, zuweilen auch Silber.

## Legirungen des Wismuths.

Das Wismuth legirt sich mit sehr vielen Metallen, und ist ein Be-<sup>Legirun-</sup>standtheil mehrerer technisch sehr wichtiger Legirungen. Die Legirun-<sup>gen des</sup>gen des Wismuths mit Blei und Zinn sind ausserordentlich leicht schmelz-<sup>des</sup>bar, einzelne so leicht, dass sie schon in kochendem Wasser schmelzen. Eine solche Legirung ist das sogenannte Rose'sche leichtflüssige <sup>Wismuths.</sup>Metallgemisch (1 Thl. Zinn, 1 Thl. Blei, 2 Thle. Wismuth) und die aus denselben Metallen bestehende Legirung zum Löthen: das sogenannte Wismuthloth. Eine Legirung aus gleichen Theilen Wismuth, Zinn und Blei dient dazu, um Abklatsche (Clichés) von Holzschnitten zu machen. Eine Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber dient zum Einspritzen anatomischer Präparate.

## K u p f e r.

Symb. Cu. Aeq. 31,7. Specif. Gewicht 8,8 — 8,9.

Das Kupfer ist ein Metall von sehr charakteristischer Farbe, die ge-<sup>Eigen-</sup>wöhnlich kupferroth genannt wird, aber verschiedene Nüancen zeigt. So <sup>schaften.</sup>ist die Farbe des auf galvanoplastischem Wege abgeschiedenen Kupfers anfänglich hell fleischroth, wird aber allmählich dunkler. Das Kupfer hat vollkommenen Metallglanz, ist sehr politurfähig, und bei einem hohen Grade von Festigkeit sehr geschmeidig; es lässt sich hämmern, auswalzen und zu Drähten ausziehen, die eine sehr grosse Zähigkeit besitzen; während z. B. ein 2 Millimeter dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 Kilogrammen (18 Zollvereinspfund) reisst, reisst ein ebenso dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 140 Kilogrammen. Das Kupfer gehört zu den strengflüssigen Metallen, denn es schmilzt erst bei anfangender Weissglühhitze.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydirt es sich an feuchter an der Oberfläche ziemlich rasch, indem es sich mit einem grünen Ueberzuge, dem sogenannten Grünspahn (basisch kohlen saurem Kupferoxyd) bedeckt. Diese Oxydation wird durch die Gegenwart saurer Dämpfe

sehr beschleunigt. Wird es an der Luft zum Glühen erhitzt, so oxydirt es sich ebenfalls, und überzieht sich mit einer braunschwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde, dem sogenannten Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Da alle Verbindungen des Kupfers sehr heftig wirkende Gifte sind, so ist es wichtig, zu wissen, dass die Oxydation des Kupfers an der Luft durch organische Säuren, durch Fette und fette Oele, durch Ammoniak, und durch verdünnte Alkalien überhaupt sehr befördert wird; auch kochsalzhaltiges Wasser greift das Kupfer rasch an. Kupferlegirungen werden von den genannten Körpern ebenfalls angegriffen. Die Gegenwart der atmosphärischen Luft ist aber dabei wesentlich nothwendig, und hieraus erklärt es sich, warum Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe, Fett, Gelées und dergleichen kupferhaltig werden, und Vergiftungen veranlassen können, wenn sie in Kupfergeschirren aufbewahrt werden, während, wenn darin die Stoffe bei abgehaltener Luft gekocht werden, sie kein oder nur spurenweise Kupfer aufnehmen.

Das Kupfer zersetzt das Wasser weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Gegenwart von Säuren, und auch in Weissglühhitze nur sehr wenig. Es ist daher in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich; concentrirte löst es unter Entwicklung von schwefeliger Säure zu schwefelsaurem Kupferoxyd, Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd unter Entwicklung von Stickoxydgas, Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Bei Luftzutritt ist es auch in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Es bildet sich dabei salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak und salpetrigsaures Ammoniak. Mit Chlor verbindet es sich, ebenso auch mit Schwefel, in der Hitze unter Feuererscheinung.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich in der Natur ziemlich häufig, zum Theil gediegen, zum Theil in Gestalt verschiedener Erze, die bei den einzelnen betreffenden Verbindungen besonders erwähnt werden. Das natürliche gediegene Kupfer findet sich zuweilen in wohlausgebildeten Würfeln und regulären Octaëdern krystallisirt.

Gewinnung.

Gewinnung. Das Verfahren zur Gewinnung des Kupfers im Großen ist ein verschiedenes je nach der Natur der Erze. Aus den Oxyden erhält man es durch Reduction mit Kohle, gewöhnlich mit Zuschlägen (Flussmitteln) in Schacht- oder Flammenöfen. Aus den Schwefelkupferhaltenden Erzen aber wird es durch einen ziemlich complicirten Process gewonnen. Im Wesentlichen beruht er darauf, dass die schwefelkupferhaltigen Erze, welche immer auch Schwefeleisen enthalten, geröstet, und dann wiederholt mit quarzhaltigen Zuschlägen geschmolzen werden, wodurch zuerst das Eisen sich oxydirt, und in Verbindung mit der Kieselsäure der Zuschläge in die Schlacke geht, während das durch das Rösten in Kupferoxyd verwandelte Schwefelkupfer wieder in letzteres verwandelt wird. Durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit Kohle erhält man endlich das sogenannte Schwarzkupfer, ein mit wenig Schwefelkupfer,

Schwefeleisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer, welches durch längeres Schmelzen vor einem Gebläse gereinigt, und als sogenanntes Rosettekupfer erhalten wird.

Chemisch reines Kupfer erhält man in compacten Massen am einfachsten durch den sogenannten galvanoplastischen Process, indem man nämlich eine Kupferoxydlösung durch den galvanischen Strom zersetzt, wobei sich das Kupfer am negativen Pole ausscheidet. Ist der Strom sehr schwach, so kann man auf diese Weise auch Kupfer in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten. Auf der compacten Ausscheidung des Kupfers auf diesem Wege beruht die Galvanoplastik. In Gestalt eines zarten rothen, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmenden Pulvers erhält man das Kupfer chemisch rein durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffgasstrom bei mässiger Hitze.

Geschichtliches. Das Kupfer ist schon seit dem Alterthume bekannt. Nach der Insel Cypern, woher es vorzugsweise bezogen wurde, erhielt es den Namen *Aes cyprinum*; die lateinische Bezeichnung Cuprum ist davon abgeleitet. Auch die Legirungen des Kupfers, so namentlich die Bronze, waren zum Theil schon den Alten bekannt. Geschichtliches.

#### Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxyde des Kupfers bekannt.

	Kupfer	Sauerstoff
$\text{Cu}_2\text{O}$ = Kupferoxydul . . . . .	63,4	8
$\text{Cu O}$ = Kupferoxyd . . . . .	31,7	8
$\text{Cu}_2\text{O}_3$ = Kupfersäure . . . . .	63,4	24

Nur die beiden ersten Oxyde sind näher studirt.

#### Kupferoxydul: $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Das Kupferoxydul kommt im Mineralreiche als Rothkupfererz in cochenill- bis carminrothen, zuweilen durchscheinenden Octaëdern des tesseralen Systems oder in derbkörnigen Massen vor, und ist eines der vorzüglichsten aber zugleich selteneren Kupfererze. Künstlich dargestellt ist das Kupferoxydul ein mehr oder weniger hell braunrothes schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Kohle in höherer Temperatur sehr leicht zu Metall reducirt wird. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, oder Phosphorsäure verwandeln es in ein Oxydsalz, und sich als rothes Pulver ausscheidendes Metall. Trotz dieses Verhaltens ist das Kupferoxydul eine wengleich schwache Salzbasis, welche sich mit einigen Säuren zu den Kupferoxydulsalzen vereinigt. Dieselben sind farblos oder roth, und verwandeln sich an der Luft sehr rasch in Oxydsalze. Alkalien scheiden daraus Kupferoxydulhydrat in Gestalt eines lehm- Kupferoxydul.

Kupferoxydulsalze.

Kupferoxydulhydrat.

gelben bis pomeranzgelben Pulvers ab, welches beim Trocknen an der Luft blau wird, indem es sich in Kupferoxydhydrat verwandelt. Das Kupferoxydul färbt die Glasflüsse roth, und wird daher zur Darstellung rother Gläser verwendet.

Das Kupferoxydul erhält man am einfachsten durch Schmelzen von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron, und Auslaugen der geschmolzenen Masse, wobei das gebildete Chlornatrium sich auflöst, und das Kupferoxydul zurückbleibt. Von hellerer, schönerer ziegelrother Farbe erhält man es, wenn man Zucker in einer Auflösung von Kupfervitriol löst, hierauf kaustisches Kali im Ueberschusse zusetzt, und nun zum Sieden erhitzt. Durch die reducirende Wirkung der kalischen Zuckerlösung wird dabei dem Kupferoxyd ein Theil seines Sauerstoffs entzogen, und es wird Kupferoxydul als schön rothes Pulver ausgeschieden. Zuweilen erhält man durch dieses Verfahren Kupferoxydulhydrat.

#### Kupferoxyd: $\text{CuO}$ .

Kupferoxyd.

Auch das Kupferoxyd kommt im Mineralreiche, wengleich selten vollkommen rein, als sogenannte Kupferschwärze vor. Künstlich dargestellt ist es ein schweres sammetschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches aus der Luft begierig Wasser anzieht, und erst in der stärksten Hitze schmilzt. Durch Kohle und Wasserstoffgas wird es in der Hitze ausserordentlich leicht zu Metall reducirt; wenn man daher organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verwandelt der Sauerstoff des Kupferoxyds den Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure, und ihren Wasserstoff in Wasser. Ist genug Kupferoxyd vorhanden, so kann auf diese Weise die organische Substanz vollkommen verbrannt, d. h. in Kohlensäure und Wasser verwandelt werden. Hierauf beruht die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse organischer Körper, zur sogenannten Elementaranalyse.

Das Kupferoxyd ist eine Salzbasis, und bildet mit Säuren die Kupferoxydsalze. In jenen Säuren, mit denen es lösliche Salze bildet, löst es sich ohne Schwierigkeit auf.

Man erhält das Kupferoxyd am einfachsten durch Glühen des salpetersauren Kupferoxyds, auch wohl durch Glühen von Kupferdrehspähnen an der Luft oder im Sauerstoffgase.

Kupferoxydhydrat.

Kupferoxydhydrat:  $\text{CuO, HO}$ , wird durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Kali in Gestalt eines blaugrünen Niederschlags erhalten, der bei mässiger Wärme getrocknet ein blass blaugrünes Pulver darstellt, das als Malerfarbe Anwendung findet. Bis über  $100^{\circ}$  C. erhitzt, verliert es sein Hydratwasser, und wird zu schwarzem Oxyd.

Auch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in der der Niederschlag von Kupferoxydhydrat suspendirt ist, geht es in schwarzes Kupferoxyd über. War aber das Kupferoxydhydrat aus einer Lösung durch Kali oder Natron ge-

fällt worden, der man vorher etwas Ammoniak oder ein Ammoniaksalz zugesetzt hatte, so geht es beim Kochen mit Wasser nicht in schwarzes Kupferoxyd über. Das Kupferoxydhydrat löst sich sehr leicht in jenen Säuren, mit welchen das Kupferoxyd lösliche Salze bildet, auch in Ammoniak löst es sich mit sehr schön blauer Farbe auf. Das Kupferoxyd färbt die Gläser grün.

### Verbindungen des Kupferoxyds mit Säuren. Kupferoxydsalze.

Die Kupferoxydsalze sind im wasserfreien Zustande meist weiss, dagegen im wasserhaltenden sehr charakteristisch blau oder grün gefärbt, und diese Färbung zeigen auch ihre Lösungen bis zu einem bedeutenden Grade der Verdünnung.

Die meisten sind in Wasser löslich, ihre Lösungen röthen Lackmus, schmecken unangenehm metallisch, und sind heftig wirkende Gifte. Beim Glühen zersetzen sie sich und verlieren ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist.

Aus ihren Auflösungen reduciren Eisen, Zink und Phosphor metallisches Kupfer. Auch durch Glühen mit Kohle werden sie zu Metall reducirt. Die Kupferoxydsalze haben besondere Neigung, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden.

Mehrere Kupfersalze kommen im Mineralreiche mehr oder weniger rein vor. Auch in Pflanzenaschen und in der Asche gewisser Thiere und thierischer Organe hat man geringe Spuren von Kupfer gefunden, namentlich in der Leber, der Galle und Gallensteinen, in der Leber einiger wirbelloser Thiere und im Blute von *Limulus Cyclops*. Die wichtigeren Kupferoxydsalze sind folgende:

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd:  $2 \text{CuO}, \text{CO}_2 + \text{aq.}$

Eine neutrale Verbindung des Kupferoxyds mit Kohlensäure kann nicht künstlich dargestellt werden. Das basisch-kohlensaure Kupferoxyd von obiger Formel bildet ein sehr werthvolles, und von vorzüglicher Schönheit am Ural und Altai vorkommendes Mineral: den Malachit, welcher im klinorhombischen Systeme krystallisirt, aber meist faserige und derbe Massen von schön smaragdgrüner Farbe darstellt, und zu Schmuckgegenständen: Vasen, Dosen u. s. w., vielfach verarbeitet wird. Auch in Sibirien findet sich der Malachit, und zwar in so grosser Menge, dass er dort als Kupfererz zur Ausbringung des Kupfers verwendet wird.

Künstlich erhält man das basisch-kohlensaure Kupferoxyd durch Fällung eines löslichen Kupfersalzes mit kohlensaurem Kali in Gestalt eines hellblaugrünen Niederschlags, der sich beim Trocknen in ein hellgrünes Pulver verwandelt, welches als Malerfarbe unter dem Namen Mi-

Kupferoxydsalze.

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd bildet den Malachit.

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd findet künstlich dargestellt unter dem Namen Mineralgrün als Malerfarbe Anwendung.

neralgrün Anwendung findet. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Verlust seines Wassergehaltes schwarzbraun.

Man kann dieses Salz auch betrachten als eine Verbindung von neutralem kohlen-saurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, wo dann seine Formel  $\text{CuO}, \text{CO}_2 \cdot \text{CuO}, \text{HO}$  geschrieben werden müsste.

Eine andere basische Verbindung des Kupferoxyds mit Kohlensäure ist der Kupferlasur, ein in tief lasurblauen Krystallen des klinorhombischen Systems oder ebenso gefärbten derben Massen vorkommendes Mineral.

Die Formel dieser Verbindung ist:  $2(\text{CuO}, \text{CO}_2) \cdot \text{CuO}, \text{HO}$ ; es unterscheidet sich sonach dieses Salz von dem vorigen dadurch, dass darin 2 Aeq. neutrales kohlen-saures Kupferoxyd mit 1 Aeq. Kupferoxydhydrat vereinigt gedacht werden können. Es findet unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe Anwendung. Es kann künstlich dargestellt werden, indem man salpetersaures Kupferoxyd mit Kreide und wenig Wasser in Glasröhren einschmilzt, und längere Zeit sich selbst überlässt.

Schwefelsaures Kupferoxyd:  $\text{CuO}, \text{SO}_3 + 5 \text{ aq.}$

Kupfervitriol. Blauer Vitriol.

Dieses Salz ist von allen Kupfersalzen das wichtigste.

Das schwefelsaure Kupferoxyd stellt meist grosse, wohlausgebildete, hellblaue, durchsichtige glänzende Krystalle des klinorhomboidischen Systems dar, die 5 Aeq. Krystallwasser enthalten, und an der Luft, wobei sie weiss werden, oberflächlich verwittern. Vorsichtig erhitzt, verliert der Kupfervitriol erst 4 Aeq. Krystallwasser, dann bei stärkerem Erhitzen auch das fünfte, und ist dann in ein weisses Pulver verwandelt, welches aber an der Luft, indem es daraus allmählich Wasser aufnimmt, wieder blau wird. Auch in wasserhaltigem Weingeist wird es blau, und es beruht hierauf eine Methode, den Weingeist auf einen etwaigen Wassergehalt zu prüfen.

Beim starken Glühen wird der Kupfervitriol vollständig zersetzt, es entweicht schweflige Säure und Sauerstoff, und Kupferoxyd bleibt zurück. Der Kupfervitriol ist in Wasser leicht und mit blauer Farbe löslich.

Geringe Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd finden sich in der Natur durch Oxydation von Kupferkiesen, namentlich in alten Grubenbauten als secundäres Erzeugniss entstanden. Wegen der vielfachen Anwendung des Salzes in der Technik, der Medicin u. s. w. aber wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die dabei in Anwendung kommenden Methoden sind verschieden. In Gruben, welche schwefelkupfer-haltige Erze führen, bildet sich durch Oxydation der letzteren an der Luft schwefelsaures Kupferoxyd, welches von dem Grubenwasser aufgelöst wird. Solches mit Kupfervitriol mehr oder weniger gesättigtes Wasser führt den Namen Caementwasser, und wird zum Theil dazu verwendet, me-

Kupfer-  
lasur :  
2 (Cu O,  
CO<sub>2</sub>),  
Cu O,  
HO,

ist die  
unter dem  
Namen  
Bergblau  
bekannte  
Maler-  
farbe.

Schwefel-  
saures  
Kupfer-  
oxyd.

tallisches Kupfer dadurch zu gewinnen, dass man in dieses Wasser altes Eisen legt, wodurch das Kupfer als sogenanntes Caementkupfer ausgeschieden wird. Ein Theil des Caementwassers aber wird durch Abdampfen und Krystallisirenlassen auf Kupfervitriol verarbeitet.

Caementwasser und Caementkupfer.

Nach einer anderen Methode gewinnt man den Kupfervitriol durch Rösten der schwefelkupferhaltigen Erze, wobei sie zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt werden, Auslaugen der gerösteten Erze und Krystallisirenlassen. Auch durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kupferblech bei Gegenwart von Luft wird Kupfervitriol dargestellt. Da alle Schwefelkupfer haltenden Erze Schwefeleisen enthalten, so ist der fabrikmässig dargestellte und in den Handel kommende Kupfervitriol stets eisenhaltig. Der gelbe Absatz, der sich in Lösungen des käuflichen Kupfervitriols bildet, ist basisch-schwefelsaures Eisenoxyd. Reines schwefelsaures Kupferoxyd erhält man im Kleinen durch Auflösen von chemisch reinem Kupfer in Schwefelsäure und Krystallisation.

Unter dem Namen gemischter Vitriol oder Adlervitriol kommt ein Vitriol in den Handel, der ein Gemenge von Kupfervitriol und Eisenvitriol (bis zu 80 Proc. des letzteren) ist.

Gemischter Vitriol.

Auch als Nebenproduct bei anderen Processen wird das schwefelsaure Kupferoxyd häufig gewonnen, so bei dem Affinirungsprocess: einer in den Münzwerkstätten üblichen Scheidung des Silbers vom Golde.

### Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

*Cuprum ammoniacale.* Kupfersalmiak.

Löst man neutrales schwefelsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak auf, so erhält man eine tief lasurblau gefärbte Lösung, aus der beim Vermischen derselben mit Weingeist allmählich dunkelblaue säulenförmige Krystalle herausfallen, deren Formel sie als eine Verbindung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 2 Aeq. Ammoniak erscheinen lässt. Ihre Formel ist nämlich:  $\text{CuO}, \text{SO}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{aq.}$

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

### Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol mit so viel Kali versetzt, dass der entstehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, die Flüssigkeit aber noch nicht alkalisch reagirt, so erhält man basisch-schwefelsaures Kupferoxyd als blaugrünen Niederschlag, der getrocknet ein apfelgrünes Pulver darstellt, und nach der Formel:  $8\text{CuO}, \text{SO}_3 + 12\text{aq.}$  zusammengesetzt ist. Dieses Salz in Ammoniak aufgelöst, giebt damit basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, und die ammoniakalische Lösung desselben hat die merkwürdige Eigenschaft, Pflanzenzellstoff, Baumwolle, Papier, Leinwand, zu einer schleimigen blauen Flüssigkeit zu lösen. Dieselbe Eigenschaft besitzt übrigens auch eine

Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak

löst Pflanzenzellstoff auf.

Auflösung des Kupferoxydhydrats in Ammoniak (Kupferoxyd-Ammoniak), und am wirksamsten in dieser Beziehung ist eine Auflösung jenes Hydrats, welches aus einer vorher mit Ammoniak versetzten Kupferlösung gefällt war.

Salpetersaures Kupferoxyd:  $\text{CuO}, \text{NO}_5 + 5 \text{ aq.}$

Salpetersaures  
Kupferoxyd.

Bildet blaue säulenförmige, an der Luft sehr zerfliessliche Krystalle. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Verliert beim Erhitzen die Salpetersäure vollständig, und lässt Kupferoxyd zurück.

Wird durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation gewonnen.

Salpetrigsaures Kupferoxyd:  $\text{CuO}, \text{NO}_3.$

Salpetrigsaures  
Kupferoxyd.

Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer bildet sich salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak:  $\text{CuO}, \text{NO}_3, \text{NH}_4\text{O} + \text{aq.}$ , welches in blauvioletten Prismen krystallisirt, und beim Trocknen in salpetrigsaures Kupferoxyd übergeht. Durch Schlag und Stoss detonirt es.

Phosphorsaures Kupferoxyd.

Phosphorsaures  
Kupferoxyd.

Die Phosphorsäure verbindet sich mit Kupferoxyd in mehreren Verhältnissen. Einige dieser Verbindungen kommen im Mineralreiche krystallisirt vor. So der

Libethenit	$4 \text{ CuO}, \text{PO}_5 + 2 \text{ aq.}$
Phosphorocalcit	$5 \text{ CuO}, \text{PO}_5 + 5 \text{ aq.}$
Trombolith	$3 \text{ CuO}, 2 \text{ PO}_5 + 6 \text{ aq.}$

Der Olivenit ist eine Verbindung von phosphorsaurem Kupferoxyd mit arsensaurem Kupferoxyd.

Durch Fällung eines löslichen Kupferoxydsalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhält man das phosphorsaure Kupferoxyd als blaugrünes Pulver.

Arsenigsaures Kupferoxyd.

Arsenigsaures  
Kupferoxyd.

Eine Verbindung von arseniger Säure mit Kupferoxyd kommt unter dem Namen Scheel'sches Grün in den Handel, und wird in der Oelmalerei als Farbe gebraucht. Es wird durch Vermischen der Auflösungen von arsenigsaurem Kali und Kupfervitriol erhalten, und fabrikmässig dargestellt.

## Kieselsaures Kupferoxyd

bildet den Dioptas oder Kupfersmaragd, ein sehr seltenes, in Sibirien vorkommendes, in smaragdgrünen Rhomboëdern krystallisirtes Mineral, welches nach der Formel  $\text{CuO, SiO}_2 + \text{aq.}$  zusammengesetzt ist, und den Kiesel-Malachit:  $\text{CuO, SiO}_2 + 2 \text{aq.}$ , ein derbes Mineral.

Kieselsaures  
Kupfer-  
oxyd.

Verbindungen des Kupfers mit Salzbildnern.  
Haloidsalze des Kupfers.

## Kupfer und Chlor.

Mit Chlor verbindet sich das Kupfer in zwei Verhältnissen, nämlich:

	Kupfer	Chlor
$\text{Cu}_2 \text{Cl} = \text{Kupferchlorür}$ . . . .	63,4	: 35,5
$\text{Cu Cl} = \text{Kupferchlorid}$ . . . .	31,7	: 35,5

Kupferchlorür:  $\text{Cu}_2 \text{Cl}$ .

Dasselbe stellt ein weisses Krystallpulver dar, welches sich im Sonnenlichte schmutzig violett färbt, oder aus Salzsäure krystallisirt, weisse wohlausgebildete Tetraëder. Etwas unter der Glühhitze schmilzt es, und gesteht beim Erkalten zu einer bräunlich gelben Masse. Noch stärker erhitzt, verflüchtigt es sich. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in concentrirter Salzsäure. An der Luft wird es allmählich grün und feucht. Verbindet sich mit Kupferoxyd.

Kupfer-  
chlorür.

Das Kupferchlorür kann auf verschiedene Weise erhalten werden, durch Glühen von Kupferdraht in Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas, durch Reduction einer Kupferchloridlösung mittelst metallischen Kupfers oder Zinnchlorür, endlich durch Sättigen der gemischten Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium mit schwefliger Säure.

Kupferchlorid:  $\text{CuCl}$ .

Im wasserfreien Zustande ist das Kupferchlorid eine braungelbe, schmelzbare, ätzend metallisch schmeckende Masse, welche sich beim Glühen unter Entweichen von Chlor in Kupferchlorür verwandelt. An der Luft wird es, indem es Wasser anzieht, grün, und zerfliesst zu einer grünen Flüssigkeit. Es ist in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich, und krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in langen rechtwinkligen vierseitigen Säulen mit 2 Aeq. Krystallwasser:  $(\text{CuCl} + 2 \text{aq.})$ . Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Wasser und werden braun.

Kupfer-  
chlorid.

Das Kupferchlorid löst sich auch in Weingeist und Aether. Am einfachsten erhält man es durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure, oder von Kupfer in Königswasser.

Atakamit:  
Cu Cl  
3 Cu O  
+ 4 aq.

Mit Kupferoxyd verbindet sich das Kupferchlorid in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen, zusammengesetzt nach der Formel  $\text{Cu Cl}$ ,  $3 \text{ Cu O}$  + 4 aq., ist der Atakamit, ein namentlich in Chili und Peru vorkommendes seltenes Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen von ausserordentlicher Schönheit, bildet. Auch künstlich wird es dargestellt durch Befeuchten von der Luft dargebotenem Kupferblech mit wässriger Salzsäure oder Salmiaklösung, und als die unter dem Namen Braunschweiger Grün bekannte Malerfarbe in den Handel gebracht.

Braun-  
schweiger  
Grün.

### Kupfer und Jod.

Es ist nur eine Verbindung des Kupfers mit Jod bekannt, das

Kupferjodür:  $\text{Cu}_2 \text{ J}$ .

Kupfer-  
jodür.

Dasselbe stellt ein bräunlich weisses Pulver dar, welches in der Hitze zu einer braunen Masse schmilzt.

Am einfachsten erhält man diese Verbindung, indem man ein lösliches Kupferoxydsalz mit schwefliger Säure vermischt, und unter Erhitzen eine Auflösung von Jodkalium zusetzt:



Die Verbindungen des Kupfers mit Brom sind denen des Kupfers mit Chlor analog.

### Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Kupfers mit Schwefel bekannt, nämlich:

$\text{Cu}_2 \text{ S}$  . . . . . Halb-Schwefelkupfer,

$\text{Cu S}$  . . . . . Einfach-Schwefelkupfer.

Halb-  
Schwefel-  
kupfer:  
 $\text{Cu}_2 \text{ S}$ ;  
Kupfer-  
glanz.

Kupfer-  
kies und  
Bunt-  
kupfererz.

Das Halb-Schwefelkupfer findet sich in der Natur als Kupferglanz in blauschwarzen, metallglänzenden Krystallen des rhombischen Systems. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf. Verbindungen des Halb-Schwefelkupfers mit Anderthalb-Schwefeleisen sind der Kupferkies, ein in messinggelben Tetraëdern krystallisirendes, oder auch wohl derbes, sehr häufig vorkommendes Mineral von der Formel:  $\text{Cu}_2 \text{ S}$ ,  $\text{Fe}_2 \text{ S}_3$ , und das Buntkupfererz, welches kupferrothe bis tombackgelbe, zuweilen bunt angelaufene Krystalle des regulären Systems bildet, und nach der Formel  $3 \text{ Cu}_2 \text{ S}$ ,  $\text{Fe}_2 \text{ S}_3$  zusammengesetzt ist.

Das Einfach-Schwefelkupfer findet sich ebenfalls im Mineralreiche als Kupferindig, in indigo- bis schwarzblauen Krystallen des hexagonalen Systems. Künstlich als schwarzen Niederschlag erhält man es durch Fällen einer Kupferoxydlösung mit Schwefelwasserstoff. Dieser Niederschlag oxydirt sich an der Luft sehr rasch, beim Erhitzen geht er in Halb-Schwefelkupfer über.

Einfach-Schwefelkupfer:  
Cu S:  
Kupferindig.

### Verbindungen des Kupfers mit Phosphor.

Mit Phosphor scheint sich das Kupfer in mehreren Verhältnissen verbinden zu können. Diese Verbindungen entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung, theils durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Knochenkohle, Sand und Kohle, theils endlich durch Kochen von Phosphor mit Kupfervitriollösung. Eine dieser Verbindungen, auf ersterem Wege dargestellt, ist eine spröde, metallglänzende, bleigraue Masse, eine andere, durch Kochen von reinem Phosphor mit Kupfervitriollösung, und Behandlung des grauschwarzen Niederschlags mit einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppelt chromsaurem Kali erhalten, ist nach der Formel  $Cu_3P$  zusammengesetzt, und erscheint als ein grauschwarzes Pulver. Mit Salzsäure gekocht, entwickelt es nicht-selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, mit Cyankalium gemischt und mit Wasser benetzt, liefert es selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, welche Zersetzung man zu einer gefahrlosen und leicht ausführbaren Darstellung dieser Gase benutzen kann.

Phosphorkupfer.

### Legirungen des Kupfers.

Das Kupfer legirt sich mit den meisten Metallen, und viele dieser Legirungen finden technische Anwendung, ja die meisten gebräuchlichen Legirungen sind Kupferlegirungen.

Die wichtigsten Kupferlegirungen sind folgende:

Messing, . . . . .	bestehend aus	Kupfer und Zink,
Kanonenmetall, . . . . .	" "	Kupfer und Zinn,
Glockenmetall, . . . . .	" "	ebenso, jedoch doppelt so viel Zinn,
Spiegelmetall, . . . . .	" "	} desgleichen,
Gongons, . . . . .	" "	
Medaillenbronze, . . . . .	" "	} Kupfer, Zinn und Zink,
Mannheimer Gold, . . . . .	" "	
Bronze zu Statuen, . . . . .	" "	desgleichen,
Argentan, . . . . .	" "	Kupfer, Zinn und Nickel,
Britanniametall . . . . .	" "	Kupfer, Zinn und Antimon

(zuweilen auch noch Zinn und Wismuth enthaltend),

ferner verschiedene gold- und silberhaltige Legirungen, zu welcher letztere

Wichtigere Legirungen des Kupfers.

ren unsere Silbermünzen und das verarbeitete Silber überhaupt gehören. Unter der Bezeichnung Spiegelmetall versteht man übrigens auch Legirungen, die Arsen enthalten: Kupfer, Zinn, Zink, Arsen, — Kupfer, Zinn, Zink, Arsen und Platin, oder auch wohl Kupfer, Blei und Antimon. Das Britanniametall besteht zuweilen nur aus Zinn und Antimon.

### U r a n.

Symb. U. Aeq. 60. Specif. Gewicht 18,4?

Eigen-  
schaften.

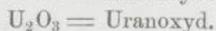
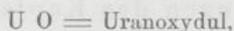
Das Uran ist ein sehr hartes, aber etwas schiedebares Metall von der Farbe und dem Glanze des Nickels oder Eisens, und läuft an der Luft gelblich an. Im fein vertheilten Zustande stellt es ein schwarzes Pulver dar. In der Weissgluth schmilzt es, an der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit grossem Glanze zu Oxyd.

Das Uran gehört zu den seltensten Metallen, gediegen findet es sich in der Natur gar nicht, und auch seine Verbindungen sind sehr selten.

Man erhält das Uran durch Zersetzung des Uranchlorürs mittelst Natrium oder Aluminium.

### Verbindungen des Urans.

Die Verbindungen des Urans sind noch unvollkommen studirt. Seine Sauerstoffverbindungen sind:



Uranoxy-  
dul und  
Uran-  
oxydul-  
salze.

Das Uranoxydul ist ein eisengraues, oder auch wohl rothbraunes krystallinisches Pulver, welches eine Salzbasis darstellt, die sich mit Säuren zu den Uranoxydulsalzen verbindet. Man erhält sie durch Auflösen des Urans in den betreffenden Säuren. Die Uranoxydulsalze sind grün oder grünweiss gefärbt, ihre Auflösungen sind grün, und verwandeln sich an der Luft in Oxydsalze. Alkalien fällen daraus braunes Uranoxydulhydrat. Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran.

Das Uranoxydul färbt Glasflüsse schwarz, und wird daher als schwarze Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht.

Uranoxyd  
und Uran-  
oxydsalze.

Das Uranoxyd ist im isolirten Zustande wenig gekannt, sein Hydrat, welches in der Natur als Uranocker vorkommt, ist ein sehr schön gelbes Pulver, welches beim Erhitzen zuerst sein Wasser verliert, und hierauf unter Sauerstoffverlust in grünes Uranoxyduloxyd übergeht. Das Uranoxyd verbindet sich mit Säuren und mit Basen. mit ersteren bildet es die Uranoxydsalze. Dieselben sind schön gelb gefärbt, meist in Wasser

löslich, und werden durch reducirende Agentien in Uranoxydsalze verwandelt. Alkalien fällen daraus Uranoxydhydrat, welches in kohlensaurem Ammoniak löslich ist. Von den Uranoxydsalzen kommen einige in der Natur vor, so enthält der Uranit phosphorsaures, der Uranvitriol basisch-schwefelsaures Uranoxyd. Die Verbindungen des Uranoxyds mit Basen werden auch wohl uransaure Salze genannt.

Unreines Uranoxyd wird als Urangeib in den Handel gebracht, und wegen seiner Eigenschaft, Glasflüsse gelb mit grünem Reflex zu färben, in der Glasfabrikation angewendet.

Uranoxydul-Oxyd:  $U_3O_4$ , eine Verbindung der beiden vorhergehenden Oxyde, sonach rationell  $U_2O_3$ , ist die in der Natur noch am häufigsten vorkommende Uranverbindung, sie bildet das unter dem Namen Uranpecherz oder Pechblende bekannte Mineral: derbe, graulich- bis pechschwarze Massen von metallähnlichem Glanze. Von Salpetersäure wird es leicht zu salpetersaurem Uranoxyd aufgelöst. Letzteres erhält man in grünen Krystallen, indem man ein Gemenge von phosphorsaurem Uranoxyd und schwefelsaurem Natron heftig glüht.

Uranoxydul-Oxyd bildet die Pechblende.

Von den übrigen Verbindungen des Urans ist das Uranchlorür:  $UCl_4$ , zu erwähnen. Man erhält dasselbe durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Uranoxyd mit Kohle im Chlorgasstrom. Es stellt dann glänzende, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle dar, die in der Glühhitze sich verflüchtigen, und in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. Beim Kochen der Lösung wird es in Uranoxyd und Salzsäure zersetzt. Es dient zur Isolirung des Urans.

Das Uran wurde 1789 von Klaproth als eigenthümliches Metall erkannt, im metallischen Zustande wurde es aber erst 1841 von Péligot dargestellt; im compacten Zustande erhielt er es 1856.

## II. Edle Metalle.

Quecksilber, Hg. Silber, Ag. Platin, Pt. Palladium, Pd. Iridium, Ir. Ruthenium, Ru. Rhodium, R. Osmium, Os. Gold, Au.

Allgemeiner Charakter. Die edlen Metalle sind vor Allem durch ihr seltenes Vorkommen und ihre geringen Affinitäten zum Sauerstoff ausgezeichnet. Die meisten zeigen einen hohen Grad von Metallglanz und Politurfähigkeit, sie sind sehr strengflüssig, erst in den höchsten Hitzegraden etwas flüchtig, wenigstens zehnmal schwerer wie Wasser, einige davon zu den schwersten bekannten Körpern zählend, und die meisten schmiedebare und von grosser Zähigkeit. Sie verändern sich an der Luft nicht, auch beim Erhitzen nur wenig oder gar nicht, und haben

Allgemeiner Charakter.

überhaupt eine geringe Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Sie zersetzen daher auch das Wasser weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren.

Ihre Oxyde sind entweder schwache Basen oder auch wohl Säuren, sie sind in Wasser unlöslich, und verlieren meist schon durch blosses Glühen ihren Sauerstoff sehr leicht. Auch die Salze dieser Oxyde sind im Allgemeinen wenig beständig, und es werden aus ihren Auflösungen die Metalle durch reducirende Agentien leicht regulinisch gefällt.

### Quecksilber.

Symb. Hg. Aeq. 100. Specif. Gewicht 13,59.

Eigen-  
schaften.

Das Quecksilber macht durch seinen Aggregatzustand von allen übrigen bekannten Metallen eine Ausnahme. Es stellt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar. Seine Farbe ist silberweiss, es besitzt einen ausgezeichneten Metallganz und ist, wie obige Zahl zeigt,  $13\frac{1}{2}$  mal schwerer wie Wasser. Reines Quecksilber fliesst über glatte Flächen in runden Tropfen, wenn es aber fremde Metalle enthält, so bildet es beim Fliessen einen sogenannten Schweif, d. h. es bildet längliche, thränenartige Tröpfchen, und lässt auf Glas und Porzellan eine graue Haut. Reines Quecksilber verändert ferner beim Schütteln mit Luft seine Oberfläche nicht, unreines dagegen bedeckt sich dabei ebenfalls mit einer grauen Haut.

Das Quecksilber kann übrigens leicht alle drei Aggregatzustände annehmen; es verdunstet nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft merklich, noch rascher mit Wasserdämpfen; wird es erhitzt, so fängt es bei  $360^{\circ}\text{C.}$  an zu sieden und verwandelt sich in ein farbloses Gas, dessen specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) 6,7 gefunden wurde. Es lässt sich demnach destilliren. Es ist für den Arzt ganz besonders wichtig, zu wissen, dass das Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas verflüchtigt, da die Quecksilberdämpfe für die Gesundheit sehr nachtheilig sind, und sich hieraus die Vergiftungserscheinungen bei Individuen wie Barometermachern, Spiegelbelegern, Bergleuten erklären, die den Quecksilberdämpfen sehr ausgesetzt sind. Bei einer Temperatur von  $-39^{\circ}\text{C.}$  gefriert das Quecksilber, d. h. es wird fest, und stellt dann ein dehnbares, geschmeidiges, mit dem Hammer leicht platt zu schlagendes Metall dar.

Wegen der Gleichförmigkeit der Ausdehnung des Quecksilbers beim Erwärmen wird es bekanntlich zu Thermometern gebraucht; da es aber schon bei  $-39^{\circ}\text{C.}$  fest wird, so können Quecksilberthermometer zur Messung sehr niederer Temperaturen keine Anwendung finden, ja schon in Polargegenden bei Polarreisen sind aus dem erwähnten Grunde Quecksilberthermometer unbrauchbar. Ebensowenig eignen sich Quecksilber-

thermometer zur Messung von Temperaturen, die über 350° C. liegen, da bei einer nur wenig höheren Temperatur das Quecksilber siedet.

Wird das Quecksilber stark und anhaltend mit Wasser geschüttelt, oder wird es innig mit Fett verrieben, so wird es in ein feines graues Pulver verwandelt. In solcher Vertheilung befindet es sich in der sogenannten grauen Quecksilbersalbe: *Unguentum cinereum*, mit Schweinefett innig verriebenes Quecksilber.

Graue  
Queck-  
silbersalbe.

Das Quecksilber hält sich an der Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich allmählich mit rothen Krystallen von Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es auch schon in der Kälte, indem es sich oxydirt, gelöst, ebenso von heisser Schwefelsäure, von Chlorwasserstoffsäure aber und von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Die Verbindungen des Quecksilbers sind in der Hitze alle entweder als solche flüchtig oder werden dabei zersetzt; beim Erhitzen mit kohlen-saurem Natron geben sie metallisches Quecksilber.

Vorkommen. Gediegen kommt das Quecksilber in der Natur als sogenanntes Jungfernquecksilber nur spärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenräumen anderer Quecksilbererze, im Thonschiefer und Kohlendstein etc. Von den Quecksilbererzen ist das gewöhnlichste der Zinnober: Schwefelquecksilber. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke sind die bei Idria in Krain, und bei Almaden in Spanien, in jüngster Zeit sind aber auch in Californien reiche Quecksilberminen entdeckt.

Vorkom-  
men.

Gewinnung. Das zur Ausbringung des Quecksilbers im Quecksilberhüttenbetriebe hauptsächlich angewandte Quecksilbererz ist der Zinnober. Dieser, eine Schwefelverbindung des Quecksilbers, wird in Flammenöfen erhitzt, die mit einer Reihe von Verdichtungskammern in Verbindung sind. Der Schwefel des Zinnobers verbrennt dabei zu schwefliger Säure, und das frei werdende Quecksilber verflüchtigt sich ebenfalls und verdichtet sich in den Verdichtungskammern. Auch durch Destillation von Zinnober mit Kalk oder Eisen in eisernen Retorten wird es gewonnen. Das so gewonnene Quecksilber ist aber nicht rein, sondern enthält geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Blei, Zinn und Wismuth. Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelquecksilber mit Eisenfeilspähnen, und das käufliche reinigt man, indem man es durch Leder presst, und hierauf destillirt, oder indem man es mit verdünnter Salpetersäure in mässiger Wärme behandelt, wobei sich die fremden Metalle oxydiren und auflösen, ebenso freilich auch ein Theil des Quecksilbers selbst, der sonach verloren geht. Der grösste Theil bleibt aber ungelöst, und wird durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salpetersäure befreit.

Gewinnung.

Geschichtliches. Das Quecksilber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewandt.

Von den übrigen Verbindungen des Quecksilbers sind Sublimat und Calomel die am längsten gekannt.

### Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Quecksilbers gekannt, nämlich:

	Quecksilber	Sauerstoff.
$\text{Hg}_2\text{O} =$ Quecksilberoxydul . . . . .	200	: 8
$\text{Hg O} =$ Quecksilberoxyd . . . . .	100	: 8

Beide Oxyde sind Salzbasen und verlieren schon durch blosses Erhitzen ihren Sauerstoff vollständig.

### Quecksilberoxydul: $\text{Hg}_2\text{O}$ .

Quecksilberoxydul.

Das Quecksilberoxydul ist ein grünlich schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt ( $\text{Hg}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{HgO}$ ). Auch durch gelindes Erwärmen oder durch Reiben in einem Mörser erfolgt diese Zerlegung. Man erhält es durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit caustischem Kali und Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlags bei möglichst abgehaltenem Lichte.

### Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Säuren. Quecksilberoxydulsalze.

Quecksilberoxydulsalze.

Die Quecksilberoxydulsalze sind grösstentheils farblos, krystallisirbar, haben ein hohes specifisches Gewicht, sind in Wasser als neutrale Salze löslich, und besitzen in Lösung die Fähigkeit Lackmus zu röthen. Mit viel Wasser zerfallen einige in sich abscheidende gelbe basische Salze, und in gelöst bleibende saure. Alle schmecken unangenehm metallisch, und sind sehr heftige, gefährliche Gifte. Aus ihren Auflösungen wird durch sehr viele reducirende Agentien, wie schweflige, phosphorige Säure, Kupfer und andere regulinische Metalle, durch Phosphor, Kohle, Zinnchlorür, Eisenvitriol und manche organische Verbindungen das Quecksilber gefällt.

Kali und Ammoniak fallen daraus Quecksilberoxydul, Salzsäure und lösliche Chlormetalle Quecksilberchlorür, Jodkalium Quecksilberjodür, Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber.

In der Natur finden sich Quecksilberoxydulsalze nicht; man erhält

sie durch Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxydul in den betreffenden Säuren, oder auch wohl durch doppelte Zersetzung.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Salpetersaures Quecksilberoxydul:  $\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_5 + 2 \text{aq.}$

Grosse, wasserhelle, durchsichtige rhombische Tafeln, in Wasser löslich; zerfällt mit viel Wasser in ein saures Salz, welches gelöst bleibt, und gelbe basische Salze, die niederfallen:  $3\text{Hg}_2\text{O}, 2\text{NO}_5 + 3 \text{aq.}$ , und bei noch mehr Wasser  $3\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_5 + \text{aq.}$  Auch basische gelbe Salze von der Formel  $4\text{Hg}_2\text{O}, 3\text{NO}_5 + \text{aq.}$  und  $5\text{Hg}_2\text{O}, 3\text{NO}_5 + 2 \text{aq.}$  existiren.

Salpetersaures  
Quecksilberoxydul.

Aus der Auflösung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls fällt Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der in der Medicin und Pharmacie unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* bekannt ist. Dieses Präparat besteht im Wesentlichen aus Quecksilberoxydul, scheint aber auch noch eine Verbindung von basischem Salz mit Ammoniak zu enthalten, wenigstens enthält es Ammoniak und Salpetersäure, die darin chemisch gebunden zu sein scheinen.

Mercurius  
solubilis  
Hahnemanni.

Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul erhält man durch Behandlung von Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte. Beim Erwärmen findet die Bildung basischer Salze statt.

Quecksilberoxyd:  $\text{HgO.}$

Das Quecksilberoxyd stellt entweder ein schön hochrothes, schweres, krystallinisches, bröckliches Pulver oder grössere Stücke dar, die beim Zerreiben sich in ein rothgelbes Pulver verwandeln, oder er bildet, durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalz dargestellt, ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird es dunkelroth und zerfällt beim Glühen geradeauf in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Hierauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung reinen Sauerstoffgases. Auch durch das Sonnenlicht wird es theilweise zersetzt, indem es sich dabei schwarz färbt. Viele reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff ganz oder zum Theil, zuweilen unter Explosion. In Wasser ist das Quecksilberoxyd etwas löslich, und sehr giftig. In der Medicin findet es unter dem Namen *Mercurius praecipitatus ruber* als äusserliches und innerliches Heilmittel Anwendung. Das Quecksilberoxyd ist eine ziemlich starke Salzbasis.

Quecksilberoxyd.

Man erhält das Quecksilberoxyd durch längeres Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, wobei sich die Oberfläche desselben allmählich mit rothem krystallinischem Quecksilberoxyd bedeckt; es wird aber dabei nur wenig Quecksilberoxyd gebildet. Vortheilhafter erhält man es durch

vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Quecksilberoxydes, oder durch Fällen einer Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kali.

### Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Säuren. Quecksilberoxydsalze.

Quecksilberoxydsalze.

Die Quecksilberoxydsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, mit Ausnahme einiger basischer Salze, die eine gelbe Farbe zeigen. Die neutralen sind grösstentheils in Wasser löslich, reagiren in ihren Lösungen sauer, schmecken widrig metallisch, und sind sehr heftige Gifte. Auch von den Oxydsalzen werden einige durch viel Wasser in saure und basische Salze zersetzt, von denen erstere gelöst bleiben, letztere aber niederfallen. Beim Glühen verflüchtigen sie sich unter Zersetzung. Ihre wässrigen Lösungen werden grösstentheils durch dieselben Stoffe metallisch gefällt, wie die der Quecksilberoxydsalze; zuweilen geht der Reduction zu Metall jene zu Oxydul voraus. Die in Wasser nicht löslichen Quecksilberoxydsalze lösen sich fast alle in Salzsäure oder Salpetersäure.

Mit Ammoniak bilden einige davon Doppelsalze, und andere haben grosse Neigung, sich mit Amidverbindungen zu vereinigen, die zuweilen beim Vermischen derselben mit Ammoniak niederfallen. Kali fällt aus den Auflösungen der Quecksilberoxydsalze gelbes Quecksilberoxyd, schwefelsaure Salze gelbes basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, Jodkalium rothes Quecksilberjodid, Schwefelwasserstoff erzeugt anfänglich einen weisslich gelben, dann einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber.

Man erhält die Quecksilberoxydsalze durch Auflösen des Oxyds oder des Metalls in Säuren unter Erwärmen, oder endlich durch reciproke Affinität.

Besondere Erwähnung verdienen folgende:

#### Schwefelsaures Quecksilberoxyd: $\text{HgO}, \text{SO}_3$ .

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Schwere, weisse Masse, beim Erhitzen sich gelb und roth färbend, beim Glühen in schweflige Säure, Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul zerfallend. Mit viel Wasser zerfällt es in saures und basisches Salz, welches letzteres sich als gelbes Pulver abscheidet. Mit Chlornatrium erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Natron und sublimirendes Quecksilberchlorid, dieselbe Zersetzung findet bei der Einwirkung der Lösungen dieser Verbindungen auf einander statt:  $\text{HgO}, \text{SO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{HgCl}$ . Man verwendet dieses Salz daher auch zur Darstellung des Quecksilberchlorids im Grossen, und stellt es fabrikmässig durch Kochen von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure dar.

Basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd:  $3\text{HgO}, \text{SO}_3$ .

Dieses in der Pharmacie auch unter dem Namen *Turpethum minerale* bekannte, früher als Heilmittel angewandte Salz wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als lebhaft citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natron in der Hitze.

Basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd. Turpethum minerale.

Salpetersaures Quecksilberoxyd:  $\text{HgO}, \text{NO}_5 + 8 \text{aq.}$ 

Dieses Salz wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger concentrirter Salpetersäure, und Abkühlen der concentrirten Lösung auf  $-15^\circ \text{C.}$  in grossen farblosen rhombischen Krystallen erhalten.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Das neutrale Salz geht aber sehr leicht in verschiedene basische Salze über. Durch starkes Eindampfen der Lösung des Quecksilbers in heisser Salpetersäure erhält man ein basisches Salz von der Formel  $2\text{HgO}, \text{NO}_5 + 2 \text{aq.}$  in wasserhellen Krystallen, die bei der Behandlung mit Wasser in ein noch basischeres Salz:  $3\text{HgO}, \text{NO}_5 + \text{aq.}$ , ein gelbes Pulver, übergehen.

Verbindungen des Quecksilbers mit Salzbildnern.  
Haloidsalze des Quecksilbers.

Zu den Salzbildnern hat das Quecksilber eine sehr grosse Affinität, und verbindet sich zum Theil direct damit. Die Haloidsalze des Quecksilbers sind den Oxyden desselben proportional zusammengesetzt.

Haloidsalze des Quecksilbers.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor sind folgende:

	Quecksilber	Chlor.
$\text{Hg}_2 \text{Cl} =$ Quecksilberchlorür . .	200	: 35,5
$\text{Hg Cl} =$ Quecksilberchlorid . .	100	: 35,5

Quecksilberchlorür:  $\text{Hg}_2 \text{Cl.}$ 

Syn. Calomel. *Hydrargyrum muriaticum mite.*

Diese als Arzneimittel wichtigste aller Quecksilberverbindungen findet sich als sehr seltenes Mineral unter dem Namen Quecksilber-Hornorz in der Natur. Auf künstlichem Wege erhalten, stellt es entweder (durch Sublimation dargestellt) eine schwere, glänzendweisse, faserig krystallinische, durchscheinende Masse, oder Krystalle des tetra-

Quecksilberchlorür findet sich in der Natur als Quecksilber-Hornorz.

gonalen Systems, oder (durch Fällung erhalten) ein schweres, gelblich weisses Pulver dar. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, kann daher sublimirt werden, färbt sich am Lichte gelbbraun bis schwarzbraun, ist geschmack- und geruchlos, und in Wasser so gut wie unlöslich. Durch reducirende Agentien wird es im Allgemeinen leicht zu Metall reducirt. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, dass Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewandten Chlormetallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von grosser Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige Gifte sind, und daher neben Calomel niemals eines der genannten Chlormetalle, und namentlich nicht Salmiak verordnet werden sollte. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien auf Calomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen. Es scheint dabei der im Körper jedenfalls vorhandene active Sauerstoff, durch welchen eine Oxydation des Chlornatriums zu Natron und eine Uebertragung des freiwerdenden Chlors auf das Chlorür bewirkt wird. ( $\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{O} = 2\text{HgCl} + \text{NaO}$ ), sowie auch das Albumin des Blutes, durch welches das Calomel in Sublimat und Quecksilber verwandelt wird, eine Rolle zu spielen.

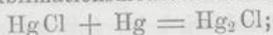
Darstellung  
des Calomels  
a. auf nassem  
Wege.

Das Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmacie unterscheidet man die Darstellung desselben auf nassem und auf trockenem Wege. a. Auf nassem Wege erhält man das Calomel durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalzlösung, und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlags, der getrocknet ein schweres, sehr feines gelblichweisses Pulver darstellt. Der Vorgang bei dieser Darstellung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



Das auf diesem Wege dargestellte Präparat übt erfahrungsgemäss eine viel heftigere arzneiliche Wirkung aus, wie das auf trockenem Wege bereitete, wovon der Grund in seiner feinen Vertheilung und der dadurch bedingten rascheren und reichlicheren Umwandlung in Quecksilberchlorid zu suchen sein dürfte. — b. Auf trockenem Wege erhält man das Calomel durch Sublimation eines innigen Gemisches von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber, und sorgfältiges Auswaschen des sublimirten faserig krystallinischen oder krystallisirten Chlorürs, nachdem es vorher fein gepulvert worden, mit Wasser, um sämmtliches etwa noch beigemengte Quecksilberchlorid zu entfernen. Das auf dem Wege der Sublimation bereitete Calomel wirkt milder, als das auf nassem Wege bereitete. Auch durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilber-

oxyd und Quecksilber mit Kochsalz wird Calomel fabrikmässig dargestellt. Bei der gewöhnlichen Sublimationsmethode ist der Vorgang:



und bei der letzteren:  $\text{HgO}, \text{SO}_3 + \text{Hg} + \text{NaCl} = \text{Hg}_2\text{Cl} + \text{NaO}, \text{SO}_3$ . Auch auf nassem Wege kann man das Calomel nach einer anderen Methode, und zwar krystallisirt erhalten, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die bis auf 50 bis 60° C. erwärmt ist, schwefel-saures Gas leitet:  $2\text{HgCl} + \text{SO}_2 + \text{HO} = \text{SO}_3 + \text{HCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}$ .

Das Quecksilberchlorür ist eines der wichtigsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel des ganzen Arzneischatzes, und namentlich auch unter den Quecksilberpräparaten selbst das in medicinischer Beziehung wichtigste.

#### Quecksilberchlorid: Hg Cl.

Syn. Aetzsublimat. *Mercurius sublimatus corrosivus*.

Aus einer wässrigen Lösung krystallisirend, bildet das Quecksilberchlorid lange weisse, glänzende Prismen des rhombischen Systems, das durch Sublimation dargestellte: weisse durchscheinende schwere Massen von grobkörnigem Bruche. Das Quecksilberchlorid schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich schon bei etwa 300° C. unzersetzt: es kann daher sublimirt werden. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässrige Lösung röthet Lackmus, und schmeckt scharf, ätzend, metallisch. Es wirkt innerlich als sehr heftiges Gift, äusserlich schwach ätzend. Seine wässrige Lösung verhält sich im Allgemeinen wie die eines Oxydsalzes. Viele Metalle und andere reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberchlorid Chlor, und verwandeln es in Chlorür oder metallisches Quecksilber. Mit metallischem Quecksilber zusammengerieben, wird es unmittelbar in Quecksilberchlorür verwandelt.

Quecksilberchlorid.

Das Quecksilberchlorid geht mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und namentlich anderen Chlormetallen chemische Verbindungen in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Kaustisches Ammoniak fällt aus der Auflösung des Quecksilberchlorids einen weissen Niederschlag, der als eine Verbindung von Quecksilberamid mit Quecksilberchlorid betrachtet werden kann:  $\text{Hg}, \text{NH}_2 . \text{HgCl}$ . Beim Erhitzen zerfällt er, ohne zu schmelzen, in Calomel, Stickstoffgas und Ammoniakgas.

Das unter dem Namen *Mercurius praecipitatus albus* oder weisser Quecksilber-Präcipitat bekannte pharmaceutische Präparat ist ein weisser Niederschlag, der durch Fällung eines Gemisches von Sublimat und Salmiaklösung durch kohlenaures Natron erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt. Auch haben die neueren Pharmacopöen dieses Präparat nicht mehr auf-

Mercurius praecipitatus albus

genommen, und verstehen unter weissem Präcipitat das aus Sublimatlösung durch kaustisches Ammoniak gefällte Präparat.

**Darstellung.** Das Quecksilberchlorid wird im Grossen durch Sublimation eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Chlornatrium dargestellt:  $\text{HgO}, \text{SO}_3 + \text{NaCl} = \text{HgCl} + \text{NaO}, \text{SO}_3$ . Auch durch Auflösen des Quecksilberoxyds in Chlorwasserstoffsäure, sowie durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser kann es erhalten werden.

**Anwendung.** Das Quecksilberchlorid ist ein innerlich und äusserlich angewandtes Arzneimittel; ausserdem wird es gebraucht, um anatomische Präparate, ausgestopfte Thiere u. dgl. in naturwissenschaftlichen Sammlungen vor der Fäulniss zu schützen, was dadurch geschieht, dass man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet. Eine sehr interessante Anwendung hat ferner der Sublimat zum Conserviren des Bauholzes, namentlich der Eisenbahnschwellen gefunden, indem man derartiges Holz mit Sublimatlösung tränkt, ein Verfahren, welches unter dem Namen „Kyanisiren“ bekannt, seinem Zwecke vollkommen entspricht, aber in seiner Anwendung im Grossen am Kostenpunkte gescheitert ist. Wie in allen diesen Fällen der Sublimat wirkt, wird erst in der organischen Chemie bei den Gährungstheorien erörtert werden. Auch zur Vertreibung der Wanzen aus Betten wird der Sublimat angewendet.

#### Quecksilber und Jod. — Quecksilber und Brom.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Jod sind denen mit Chlor proportional zusammengesetzt. Dasselbe gilt von den Bromverbindungen des Quecksilbers. Die mit Jod sollen wegen ihrer Anwendung in der Medicin besondere Erwähnung finden.

#### Quecksilberjodür: $\text{Hg}_2\text{J}$ .

Quecksilberjodür.

Schweres, schmutzig grünes Pulver, beim Erhitzen sich in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzend, in Wasser und Weingeist so gut wie unlöslich. Schwärzt sich am Lichte. Wird durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod, und auf nassem Wege durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Jodkalium erhalten.

#### Quecksilberjodid: $\text{HgJ}$ .

Quecksilberjodid;

Diese Verbindung bietet eines der interessantesten Beispiele der Allotropie und Dimorphie dar.

merkwürdige Dimorphie desselben.

In der einen Modification bildet es ein prächtig scharlachrothes Pulver oder so gefärbte wohlausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems. Wird diese Modification erhitzt, so schmilzt sie zu einem gelben Liquidum,

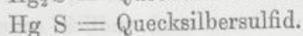
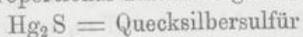
und sublimirt endlich in gelben Krystallen des rhombischen Systems, die aber bei der geringsten Erschütterung oder Berührung mit einer Nadel, Federfahne oder dgl. unter Bewegung gleichsam ruckweise roth werden, und in die tetragonalen Krystalle der rothen Modification übergehen. Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem starken Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelverbindungen bildet.

Beim Erkalten einer heiss bereiteten Auflösung in Jodkalium scheidet sich ein Theil desselben in schönen rothen Quadratocäedern ab. Es wird am Lichte zersetzt. Man erhält das Quecksilberjodid durch Fällung einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium, oder durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber im richtigen stöchiometrischen Verhältnisse (1 Aeq. Quecksilber auf 1 Aeq. Jod, oder 100 Thle. Quecksilber auf 127 Thle. Jod). Das Quecksilberjodid ist in Mexico als Mineral aufgefunden.

Es findet als Arzneimittel und als Farbe Anwendung. Die Verbindungen des Quecksilbers mit Brom sind denen mit Chlor sehr ähnlich. Von den Verbindungen mit Fluor ist das Quecksilberfluorür:  $\text{Hg, Fl}$ , dargestellt.

#### Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und Selen.

Es sind zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel bekannt; sie sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:



Das Quecksilbersulfür, Quecksilbersubsulfuret oder Halb-Schwefelquecksilber, erhält man durch Fällung einer Auflösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Behandlung von Quecksilberchlorür mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium als schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen sich in Quecksilber und Quecksilbersulfid zersetzt.

Quecksilbersulfür.

Das Quecksilbersulfid oder Sulfuret kann in einer schwarzen und in einer rothen krystallisirten Modification erhalten werden.

Quecksilbersulfid.

In der schwarzen amorphen Modification erhält man es durch Zusammenreiben oder Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber als sogenannten *Aethiops mineralis*, ein als Arzneimittel angewandtes Präparat, ferner durch Fällung einer Quecksilberoxydlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas.

Aethiops mineralis.

In der rothen Modification bildet es den Zinnober. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe, körnige, schwere Massen von dunkelrother Farbe, oder mehr oder weniger ausgebildete Krystalle des hexagonalen Systems.

Zinnober.

Künstlich dargestellt, bildet er faserig-krystallinische dunkelrothe Massen, die zerrieben ein prächtig-rothes Pulver geben.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Quecksilbersulfid mit blauer Flamme, indem schweflige Säure entweicht, und das freiwerdende Quecksilber sich verflüchtigt. Hierauf beruht die Gewinnung des Quecksilbers aus dem natürlich vorkommenden Zinnober. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle wie Eisen wird es zersetzt, von Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht aufgelöst.

Man kann den Zinnober auf mehrfache Weise künstlich darstellen, so durch Sublimation der schwarzen Modification, durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel und 6 Thln. Quecksilber, endlich auf nassem Wege durch Digestion der schwarzen Modification mit Fünffach-Schwefelkalium, oder Behandlung eines Gemenges von Schwefel und Quecksilber mit Kalilauge in gelinder Wärme.

Der Zinnober ist eine sehr geschätzte Malerfarbe und wird auch als Arzneimittel angewendet. Der zu diesen Zwecken gebrauchte künstlich bereitete Zinnober führt in der Pharmacie die Bezeichnung *Cinnabaris facticia*.

Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen.

Das Quecksilbersulfid geht mit Quecksilberchlorid, mit Quecksilberoxydsalzen und mit Selenquecksilber Verbindungen ein. Die Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen erhält man, wenn man die Auflösungen derselben mit wenig Schwefelwasserstoffgas zusammenbringt; man erhält dann einen weissen Niederschlag, der bei einer Quecksilberoxydlösung, z. B. salpetersaurem Quecksilberoxyd, nach der Formel  $2\text{HgS} \cdot \text{HgO}$ ,  $\text{NO}_5$ , und bei Anwendung von Quecksilberchlorid nach der Formel  $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}$  zusammengesetzt ist.

Setzt man mehr Schwefelwasserstoff zu, so wird der anfänglich weisse Niederschlag gelb, dann braun und endlich schwarz, indem die obigen Verbindungen allmählich vollständig in Quecksilbersulfid übergehen. Dieses Verhalten zu Schwefelwasserstoff ist für die Quecksilberoxydsalze charakteristisch, und dient namentlich zur Erkennung des Quecksilberoxyds und zur Unterscheidung desselben vom Oxydul, in dessen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff sogleich ein schwarzer Niederschlag entsteht.

Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber.

Eine Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber findet sich in der Natur als ein sehr seltenes Quecksilbererz: das Selenquecksilber, dessen Formel  $4\text{HgS}$ ,  $\text{HgSe}$  zu sein scheint und eine grauschwarze, metallglänzende, derbe Masse darstellt. Findet sich vorzugsweise in Mexico.

### Verbindung des Quecksilbers mit Stickstoff.

Stickstoffquecksilber:  $\text{Hg}_3\text{N}$ .

Stickstoff-Quecksilber.

Roth- bis schwarzbraunes Pulver, beim Erhitzen mit grosser Gewalt und Feuererscheinung explodirend. Auch schon durch heftigen Stoss ex-

plodirt es. Man erhält es durch Erwärmen von Quecksilberoxyd in Ammoniakgas bis auf höchstens 150° C.

### Legirungen des Quecksilbers. Amalgame.

Das Quecksilber legirt sich sehr leicht mit den meisten Metallen; Amalgame. man nennt die Quecksilberlegirungen Amalgame.

Die Eigenschaften und namentlich der Aggregatzustand dieser Amalgame sind abhängig von ihrem Gehalte an Quecksilber. Bei sehr vorwaltendem Quecksilber sind sie flüssig oder breiartig; bei Vorwiegen der anderen Metalle sind sie fest. In überschüssigem Quecksilber aber sind sie alle löslich.

Sehr häufig werden die Amalgame auf directem Wege durch blosses Zusammenbringen der Metalle dargestellt.

Natriumamalgam, durch Zusammenreiben von 30 Thln. Quecksilber mit 1 Thl. Natrium erhalten, ist ein silberweisses, festes Amalgam, welches gegenwärtig in der organischen Chemie zur Hervorrufung gewisser Zersetzungen, z. B. zur Elimination des Broms aus organischen Verbindungen und zur Einführung des Wasserstoffs (bei Gegenwart von Wasser) in solche, mehrfach angewendet wird. Natriumamalgam.

Ein Kupferamalgam ist eine plastische, fest-weiche Masse, die von Zahnärzten zum Plombiren der Zähne angewandt wird; dasselbe gilt vom Cadmiumamalgam. Die Spiegelfolie, d. h. die Masse, die man zum Belegen unserer Spiegel anwendet, ist ein Zinnamalgam. Ein Silberamalgam kommt natürlich als ein seltenes Silbererz vor.

### S i l b e r .

Symb. Ag. Aeq. 108. Specif. Gewicht 10,47.

Das Silber in compactem Zustande ist bekanntlich ein schön weisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, grosser Politurfähigkeit und schönem Klange. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer, und gehört zu den dehnbarsten Metallen. Es ist hämmerbar, lässt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Ein Gran Silber giebt einen 400 Fuss langen Draht; zugleich besitzt es eine grosse Zähigkeit, denn ein 2 Millimeter dicker Silberdraht reisst erst bei einer Belastung von 85 Kilogrammes = 170 Zollvereinspfunden. Das Silber gehört zu den strengflüssigen Metallen; es schmilzt erst bei einer Temperatur, welche man auf etwa 1000° C. des hunderttheiligen Thermometers schätzt. Eigenschaften.

An der Luft, auch an feuchter, vorausgesetzt, dass sie nicht schwefelwasserstoffhaltig ist, verändert sich das Silber nicht und behält seinen

Glanz unverändert bei; auch beim Erhitzen und Schmelzen an der Luft oxydirt es sich nicht. Wird es an der Luft geschmolzen, so absorbirt es eine beträchtliche Menge Sauerstoff, welche es aber beim Erkalten unter einem eigenthümlichen Geräusch: dem sogenannten Spratzen des Silbers, vollständig wieder abgiebt. Auch das Wasser vermag das Silber, wie alle edlen Metalle, weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren zu zersetzen. Von den Hydraten der Alkalien und von salpetersauren Alkalien wird es in der Hitze nicht angegriffen, und deshalb wendet man in der praktischen Chemie Silbertiegel und Silberkessel an, wenn man Körper mit Kali oder Salpeter, oder einem Gemisch von beiden zu schmelzen hat, da Platingefässe durch diese Substanzen stark angegriffen werden.

Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es ebenfalls nicht angegriffen, von Salpetersäure aber schon in der Kälte und von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme zu Oxydsalzen aufgelöst.

So gering die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff ist, so grosse Affinitäten zeigt es zu Chlor, Brom, Jod und Schwefel. Mit den Salzbildnern verbindet es sich direct schon bei gewöhnlicher Temperatur, und Schwefelwasserstoffgas zersetzt es ebenfalls schon ohne alle Anwendung von Wärme, indem es sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber überzieht. Hierauf beruht die Thatsache, dass Silbergeräthe sich in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Nähe von Latrinen, in chemischen Laboratorien, an Orten, wo schwefelwasserstoffhaltige Quellen dem Erdboden entströmen, schwärzen.

Aus seinen Verbindungen im feinvertheilten Zustande reducirt, ist das Silber ein graues oder auch wohl schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Solches Silber wird von Chlorwasserstoffsäure etwas angegriffen.

Das Silber kann auch in Würfeln und Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Silber findet sich in der Natur gediegen, zuweilen in Würfeln und anderen Formen des tesseralen Systems, ausserdem vererzt: an Gold, Quecksilber, Blei, Antimon, Arsen, Schwefel etc. gebunden, ist aber noch nicht als Oxyd gefunden.

Gewinnung.

Gewinnung. Die Gewinnung des Silbers im Grossen durch den Silberhüttenbetrieb ist eine nach der Natur der silberhaltigen Erze sehr verschiedene, und es sind die dabei in Anwendung kommenden Methoden ziemlich verwickelter Art. Wie man aus silberhaltigem Bleiglanz es durch das sogenannte Abtreiben gewinnt, wurde bereits Seite 518 auseinandergesetzt. Auch andere arme Silbererze werden durch die sogenannte Bleiarbeit absichtlich mit geröstetem Bleiglanz zusammengesmolzen, und dadurch silberhaltiges Blei erhalten, welches dann wie oben weiter behandelt wird.

Eine andere Methode, welche bei bleifreien und reichen Silbererzen in Anwendung kommt, ist das Amalgamationsverfahren, dessen we-

sentlic  
mit  
wande  
und l  
in der  
men v  
samme  
das Q  
kann,  
gens r  
Für  
genüg  
(  
bekan

Erhit  
cirt w  
sie sel  
und d  
sehr v

schma  
tallisc  
und d  
Silber  
ganisc  
Salzba  
ihnen  
I  
salzes  
auf le

sentliche Momente folgende sind: Durch Rösten der feingemahlene Erze mit Chlornatrium wird das darin enthaltene Silber in Chlorsilber verwandelt. Dieses wird durch Eisen zu fein vertheiltem Silber reducirt, und letzteres durch Quecksilber unter heftiger Bewegung und Rotation in den Amalgamirtonnen, wobei alles Silber vom Quecksilber aufgenommen wird, in Silber-Amalgam verwandelt. Letzteres, nachdem es gesammelt und ausgewaschen ist, wird der Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber in die Vorlagen übergeht, und wieder benutzt werden kann, während das Silber zurückbleibt (Tellersilber). Es werden übrigens noch mehrere andere Methoden zur Ausbringung des Silbers benutzt. Für den Zweck dieses Werkes wird aber die Erwähnung der obigen genügen.

Geschichtliches. Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Geschichtliches.

### Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Silbers bekannt, nämlich:

	Silber	Sauerstoff.
$Ag_2O$ = Silberoxydul . . . . .	216	: 8
$Ag O$ = Silberoxyd . . . . .	108	: 8
$Ag O_2$ = Silbersuperoxyd . . . . .	108	: 16

Alle diese Oxyde sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch blosses Erhitzen schon ihren Sauerstoff vollständig verlieren und zu Metall reducirt werden. Auch durch das Licht und reducirende Agentien werden sie sehr leicht zersetzt. Besondere Erwähnung verdienen das Silberoxyd und das Silbersuperoxyd. Das Silberoxydul, ein schwarzes Pulver, ist sehr wenig gekannt.

### Silberoxyd: $AgO$ .

Das Silberoxyd ist ein dunkelbraunes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser etwas löslich ist, und ihm metallischen Geschmack und alkalische Reaction ertheilt. Durch Erhitzen, und durch das Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur, zerfällt es in Silber und Sauerstoff, auch durch viele organische Substanzen und anorganische Reductionsmittel wird es reducirt. Das Silberoxyd ist eine starke Salzbasis, und neutralisirt die stärksten Säuren vollständig, indem es mit ihnen neutral reagierende Salze bildet.

Man erhält das Silberoxyd durch Fällen eines löslichen Silberoxydsalzes mit Kali, oder auch wohl durch Kochen von Chlorsilber mit Kali; auf letztere Weise erhält man es schwarz und krystallinisch. Beim Ver-

und  
des s

undsten einer Aetzkali enthaltenden ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd kann es in violetten Krystallen erhalten werden.

### Verbindungen des Silberoxyds mit Säuren. Silberoxydsalze.

Silber-  
oxydsalze.

Die meisten Silberoxydsalze sind, wenn die Säure ungefärbt ist, farblos (c. phosphorsaures Silberoxyd ist gelb), sie sind zum Theil in Wasser löslich und krystallisirbar, die wässrigen Auflösungen röthen Lackmus, wenn die Salze neutral sind, nicht, schmecken unangenehm metallisch, und sind giftig. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist, und lassen metallisches Silber zurück. Die Silberoxydsalze sind ganz besonders durch die Leichtigkeit charakterisirt, mit der sie unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden. Schon das Licht bewirkt unter Schwärzung theilweise Reduction; ferner werden sie durch phosphorige, schweflige Säure, Phosphor, Zink, Kupfer, Cadmium, Quecksilber und andere Metalle, durch schwefelsaures Eisenoxydul und andere Oxydulsalze und durch viele organische Verbindungen aus ihren Auflösungen unter Abscheidung von metallischem Silber reducirt. Kali und Natron fallen daraus Silberoxyd, Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle Chlorsilber. Jod- und Brommetalle Jod- und Bromsilber, Schwefelwasserstoff Schwefelsilber, Ammoniak fällt, in geringer Menge zugesetzt, aus neutralen Auflösungen Silberoxyd, löslich in überschüssigem Ammoniak, in sauren Auflösungen bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, da sich dann lösliche Doppelsalze bilden. Man erhält die Silbersalze durch Auflösen des Metalls oder Oxyds in den betreffenden Säuren, oder durch doppelte Affinität.

In der Natur sind Silberoxydsalze noch nicht aufgefunden. Namentliche nähere Erwähnung verdienen hier folgende:

#### Kohlensaures Silberoxyd: $\text{AgO}, \text{CO}_2$ .

Kohlen-  
saurer  
Silber-  
oxyd.

Blassgelbes, am Lichte, und bei gelindem Erwärmen durch Reduction sich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver oder citronengelbe Nadeln. Geglüht hinterlässt es metallisches Silber.

Wird durch Fällung eines löslichen Silberoxydsalzes mit kohlen-saurem Natron oder Kali dargestellt.

#### Schwefelsaures Silberoxyd: $\text{AgO}, \text{SO}_3$ .

Schwefel-  
saurer  
Silberoxyd.

Weisse, kleine, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, in Wasser ziemlich schwierig löslich. Wird erst in sehr starker Hitze zersetzt, wobei geschmolzenes Silber zurückbleibt.

ger  
Pul  
dur  
rüh

Wird durch Auflösen des Silbers in kochend heisser Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt, auch durch Abdampfen des salpetersauren Silberoxyds mit Schwefelsäure.

Salpetersaures Silberoxyd:  $\text{AgO}, \text{NO}_3$ .

Silbersalpeter. Höllenstein. *Lapis infernalis*.

Das salpetersaure Silberoxyd bildet farblose, grosse, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems, die sich am Lichte, namentlich im Sonnenlichte und bei Gegenwart organischer Substanzen durch Reduction schwärzen. Das salpetersaure Silberoxyd ist in Wasser leicht löslich, und löst sich auch in Weingeist auf. Seine Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die thierischen Gewebe eindringende Salz durch dieselben reducirt wird, und metallisches Silber sich ausscheidet. Aus demselben Grunde schwärzt es auch bei innerlichem Gebrauche die Haut allmählich und gleichmässig, was in ärztlicher Beziehung wohl zu beachten ist. Die Eigenschaft des salpetersauren Silberoxyds, organische Gewebe dauernd zu schwärzen, benutzt man, um mittelst der sogenannten chemischen Dinte: einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, Wäsche und Leinen zu zeichnen.

Salpetersaures Silberoxyd.

Chemische Dinte.

Beim Erwärmen schmilzt das salpetersaure Silberoxyd leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Geschmolzen und in Stängelchenform gegossen findet es unter dem Namen Höllenstein, *Lapis infernalis*, in der Chirurgie als Aetzmittel häufige Anwendung. Wird es noch stärker erhitzt, so zersetzt es sich, indem es sich zuerst in salpetrigsaures Silberoxyd verwandelt, und dann unter Entweichen allen Sauerstoffs und Stickstoffs in metallisches Silber übergeht.

Lapis infernalis.

Man erhält das salpetersaure Silberoxyd durch Auflösen von chemisch reinem Silber in concentrirter Salpetersäure, und Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation. Dieses Salz findet gegenwärtig eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Photographie und in der Silberspiegel-fabrikation.

Verbindung des Silberoxyds mit Ammoniak.

Silberoxyd-Ammoniak:  $\text{AgO}, \text{NH}_3$ ?

Knallsilber.

Wenn man Silberoxyd mit concentrirtem, caustischem Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist, und durch blosse Reibung, durch Stoss u. dgl., im trockenen Zustande schon durch die blosse Berührung mit einer Federfahne explodirt, dabei die Gefässe, in denen es

Knallsilber.

enthalten ist, zerschmetternd. Man muss deshalb bei seiner Bereitung mit grosser Vorsicht verfahren. Seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen, ist, wie dies leicht zu erklären ist, bisher noch nicht gelungen, und obige Formel ist daher eine hypothetische.

Man erhält das Knallsilber auch durch Auflösen von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak, und Zusatz von reinem caustischen Kali. Das sich auf die eine oder andere Weise ausscheidende Pulver muss auf kleine Filter vertheilt werden.

#### Silbersuperoxyd: $\text{AgO}_2$ .

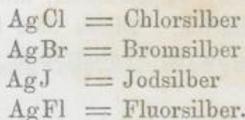
Silbersuperoxyd.

Das Silbersuperoxyd stellt schwarze, metallglänzende Octaëder, oder ein schwarzes krystallinisches Pulver dar, welches beim gelinden Erwärmen allen Sauerstoff verliert, und mit brennbaren Körpern, wie Schwefel und Phosphor, explodirt. Ist in Salpetersäure ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löslich, welche sehr energisch oxydirende Eigenschaften zeigt.

Im reinen Zustande erhält man das Silbersuperoxyd durch Einwirkung von activem Sauerstoff oder Ozon auf feuchtes Silber. Auch durch Zersetzung einer Silberlösung durch den galvanischen Strom erhält man Silbersuperoxyd, welches sich am positiven Pole abscheidet, allein dieses Silbersuperoxyd enthält etwas Salpetersäure.

#### Verbindungen des Silbers mit Salzbildnern. Haloidsalze des Silbers.

Diese Verbindungen sind dem Oxyde proportional zusammengesetzt, nämlich:



#### Chlorsilber: $\text{AgCl}$ .

Chlorsilber.

Das Chlorsilber kommt im Mineralreiche als ein sehr seltenes Silbererz unter dem Namen Hornsilber oder Silberhornerz in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, oder bildet auch wohl derbe, durchscheinende, perlgraue bis blassblaue Massen. Künstlich durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weisser Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weisses Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch theilweise Reduction schnell violett und endlich schwarz.

Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht hat man in der Photographie Nutzen gezogen. Erhitzt, schmilzt das Chlorsilber leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt.

Das Chlorsilber ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht in kaustischem Ammoniak auf; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in octaëdrischen Krystallen ab, auch durch Salpetersäure wird es aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen, da es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Von concentrirter Salzsäure wird es beim Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen, auch in Kochsalz- und Salmiaklösung ist es etwas löslich. Es ist ferner in unterschwefligsaurem Natron leicht löslich, indem es sich dabei in ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxyd-Natron und Chlornatrium umsetzt. Diese Auflösung kann man zur Versilberung von Eisen, Kupfer und Messing anwenden.

Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser leicht reducirt, ebenso durch Schmelzen mit kohlenensaurem Kali, und im frischgefällten Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker oder Milchsücker.

Da das Chlorsilber in verdünnte Salpetersäure haltenden Flüssigkeiten vollkommen unlöslich ist, so erhält man auch aus den verdünntesten mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösungen durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle noch einen Niederschlag, der sämmtliches Silber als Chlorsilber enthält. Man benutzt diese Thatsache zur Entdeckung und quantitativen Bestimmung des Silbers, und umgekehrt auch des Chlors.

Das Chlorsilber ist wegen seiner leichten Reducirbarkeit der Ausgangspunkt für die Darstellung reinen, d. h. chemisch-reinen Silbers. Das gewöhnliche verarbeitete Silber ist nämlich stets mit Kupfer legirt. Wird solches kupferhaltiges Silber in Salpetersäure gelöst, und die Auflösung so lange mit Kochsalzlösung versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, so fällt alles in der Lösung enthalten gewesene Silber als Chlorsilber nieder, während alles Kupfer aufgelöst bleibt. Wird das gut ausgewaschene Chlorsilber dann mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen, und ein Zinkstab hineingestellt, so erhält man durch Reduction chemisch-reines Silber in feinvertheiltem Zustande als grauschwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt. Auch nach einer der übrigen obenerwähnten Methoden kann das Chlorsilber reducirt werden.

In der jüngsten Zeit will man Spuren von Chlorsilber im Meerwasser aufgefunden haben. Sein Aufgelöstsein würde hier durch den Kochsalzgehalt des Seewassers vermittelt sein.

Man erhält das Chlorsilber durch Erhitzen von Silber im Chlorgasstrom, somit durch directe Vereinigung, oder einfacher durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit verdünnter Salzsäure, und Auswaschen und Trocknen des Niederschlags bei abgehaltenem Lichte.

Das Chlorsilber dient zur Darstellung von chemisch-reinem Silber.

Chlorsilber soll im Meerwasser vorkommen.

## Bromsilber: AgBr.

Bromsilber.

Das Bromsilber wurde in Mexico als Mineral aufgefunden, welches den Namen *Plata verde* oder grünes Silber erhielt. Es bildet kleine Krystalle des tesseralen Systems oder krystallinische Körner von blassolivengrüner Farbe.

Künstlich, durch Fällung eines Silberoxydsalzes mit Bromkalium dargestellt, bildet es einen gelblichen Niederschlag, der sehr leicht zu einer gelben Masse schmelzbar ist. Das Bromsilber ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, leicht löslich aber in Ammoniak und unterschwefligsauren Alkalien. Am Lichte wird es durch Reduction violett, durch Chlor wird es unter Freiwerden des Broms in Chlorsilber verwandelt.

## Jodsilber: AgJ.

Jodsilber.

Auch das Jodsilber ist natürlich krystallisiert in mehreren Silbererzen Mexicos aufgefunden. Es bildet dünne, biegsame, perlgraue Blättchen. Künstlich, durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Jodkalium, erhalten, stellt es einen gelblich-weißen Niederschlag dar, der in Wasser unlöslich und auch in verdünnter Salpetersäure wenig löslich ist, aber auch in Ammoniak sich sehr wenig auflöst, wodurch man das Jodsilber vom Chlor- und Bromsilber unterscheiden und trennen kann. Es ist leicht schmelzbar, verändert sich am Lichte, aber nicht so rasch wie Chlorsilber, und wird durch Chlor und Salzsäure in Chlorsilber umgesetzt. In Jodkalium löst es sich zu einem Doppelsalze auf.

Das Fluorsilber, AgFl, im geschmolzenen,  $\text{AgFl} + 4 \text{aq.}$  im krystallisirten Zustande ist eine sehr leicht lösliche, unbeständige Verbindung.

## Verbindungen des Silbers mit Schwefel.

Es ist nur eine Verbindung des Silbers mit Schwefel bekannt; sie ist dem Oxyde proportional zusammengesetzt.

## Schwefelsilber: AgS.

Schwefel-  
silber findet  
sich natür-  
lich als  
Silberglanz.

Das Schwefelsilber findet sich natürlich als Silberglanz, ein im tesseralen System krystallisirendes Mineral von vollkommenem Metallglanz und schwärzlich grauer Farbe; kommt übrigens auch amorph als Silberschwärze vor.

Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silberoxydsalzes durch Schwefelwasserstoffgas.

Auch metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte, hierauf beruht die Schwärzung des Silbers in schwefelwasserstoffhaltiger Luft, und beim Kochen von schwefelhaltigen Speisen, z. B. Eiern in Silbergefäßen. Das Schwefelsilber verbindet sich mit mehreren anderen Schwefelmetallen und mit Schwefelarsen und Schwefelantimon. Die Rothgültigerze sind derartige natürlich vorkommende Verbindungen.

#### Silber und Antimon.

Eine natürlich vorkommende Legirung des Silbers mit Antimon ist das Spiessglanzsilber.

#### Legirungen des Silbers.

Das zu Essgeräthen, Schmucksachen, Münzen u. dgl. verarbeitete Silber ist nie chemisch rein, da das reine Silber zu weich ist, und leicht abgegriffen und abgenutzt würde, sondern stets mit Kupfer legirt, wodurch es einen höheren Härtegrad erlangt. Legirungen  
des Silbers.

Unser verarbeitetes Silber ist daher eine Legirung von Silber und Kupfer. Nächst diesen Legirungen des Silbers sind die mit Gold zu erwähnen, von denen beim Golde die Rede sein wird.

Mit Kupfer lässt sich das Silber in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legirungen sind bis zu  $\frac{1}{8}$  Kupfergehalt weiss, bei mehr Kupfer aber röthlich. Die für Münzen und Silbergeräthe angewendeten Legirungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Culturländern gesetzlich geregelt ist.

In Deutschland wird dieser Gehalt durch das Wort Löthigkeit ausgedrückt. Dieser Ausdruck bezieht sich auf eine gedachte Einheit: auf das Münzgewicht: eine Mark, welche 16 Lothen entspricht. Unter einer feinen Mark versteht man 16 Loth Feinsilber, oder chemisch reines Silber. Jedes Loth der feinen Mark ist in 18 Gran eingetheilt. Unter beschickter Mark versteht man 16 Loth mit Kupfer legirtes Silber, und der Gehalt einer solchen beschickten Mark an Silber ist eben die Löthigkeit. 15löthiges Silber ist also solches, welches in je 16 Loth 15 Loth Silber und 1 Loth Kupfer enthält, 12löthiges solches, welches in je 16 Lothen 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer enthält, 8löthiges eine Legirung von 8 Loth Kupfer und 8 Loth Silber.

In verschiedenen Ländern ist die gesetzliche Löthigkeit verschieden. In Preussen wird 12löthiges Silber verarbeitet, in Süddeutschland und Oesterreich 13löthiges. In Frankreich wird der Feingehalt der Legirungen durch pro mille ausgedrückt, d. h. es wird angegeben, wie viel Silber in 1000 Thln. der Legirung Silber enthalten ist. Silber von  $\frac{950}{1000}$  Feingehalt ist demnach solches, welches in 1000 Gewichtstheilen 950 Gewichtstheile Silber und 50 Gewichtstheile Kupfer enthält u. s. w.

Bei den Silbermünzen wird der Feingehalt das Korn genannt. Er ist ebenfalls gesetzlich geregelt. In Frankreich und den Zollvereinsstaaten beträgt der Feingehalt der grossen Silbermünzen  $\frac{900}{1000}$ , d. h. 10 Gewichtstheile derselben enthalten 9 Gewichtstheile Silber. Der sogenannte Münzfuss ist der Gehalt der Münzen an Feinsilber, durch die Anzahl der Münzstücke ausgedrückt, in welchen eine Mark Feinsilber, d. h. 16 Loth chemisch reines Silber, enthalten ist. Der Vierzehnthalersfuss z. B., wie er in Preussen, Sachsen u. s. w. eingeführt ist, ist daher so zu verstehen, dass die groben Münzen dieses Münzgebietes in der Weise legirt ausgeprägt sind, dass 14 Thaler eine Mark Feinsilber, d. h. 16 Loth reines Silber enthalten. Im Gebiete des Zwanzigguldenfusses sind in 20 Guldenstücken, im Gebiete des  $24\frac{1}{2}$ -Guldenfusses in  $24\frac{1}{2}$  Guldenstücken 16 Loth reines Silber enthalten, u. s. w.

Man ertheilt den Kupferlegirungen das Ansehen reinen Silbers und einen höheren Glanz durch das sogenannte Weissieden. Dieses besteht darin, dass man die Legirung bis zur Rothgluth erhitzt, wobei sich das Kupfer oberflächlich oxydirt, und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, wobei das Kupferoxyd sich auflöst. Die matte Silberfläche wird dann durch Poliren wieder glänzend gemacht.

Alle älteren Silbermünzen, wie Brabanter-, sogenannte Laubthaler, Kronenthaler, enthalten Gold und Platin, wie überhaupt alles im Verkehr befindliche Silber, welches nicht aus Scheidereien stammt.

Gold und Platin werden in den Münzscheidereien durch Behandlung des alten verarbeiteten Silbers mit heisser concentrirter Schwefelsäure als sogenanntes Scheidegold, welches dabei ungelöst bleibt, abgeschieden, während Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze in Lösung gehen. Aus dieser Lösung wird durch hineingestelltes Kupfer das Silber niedergeschlagen, und aus der nun nur noch Kupfervitriol enthaltenden Lösung dieser durch Abdampfen als Nebenproduct gewonnen.

Eine Legirung des Silbers mit Quecksilber findet sich als sogenanntes Silberamalgam in Krystallformen des tesseralen Systems krystallisirt. Dieses Mineral besitzt eine silberweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Seine Zusammensetzung scheint eine wechselnde zu sein. Auch künstlich können Silberamalgame leicht dargestellt werden.

#### Versilberung.

Unedle Metalle, wie Kupfer, Messing u. a., werden zuweilen versilbert, d. h. mit einer Schicht von Silber überzogen, um ihnen Ansehen und Eigenschaften des Silbers zu geben.

Bei den sogenannten silberplattirten Waaren geschieht dies auf mechanischem Wege, indem der Ueberzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen in Glühhitze bewerkstelligt wird.

Bei der eigentlichen Versilberung unterscheidet man die Feuerversilberung, die kalte Versilberung und die galvanische Versil-

Silber-  
amalgam.

Versil-  
berung.

berung. Die Feuerversilberung besteht darin, dass auf die zu versilbernden Metalle ein Silberamalgam aufgetragen wird, und dieselben dann bis zur vollständigen Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden, wo dann das Silber darauf zurückbleibt. Die kalte Versilberung kann auf trockenem oder auf nassem Wege bewerkstelligt werden. Erstere besteht darin, auf die gereinigten Metallflächen ein Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Pottasche und Kreide einzureiben; bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Metalle mit der Versilberungsflüssigkeit: eine Auflösung eines Gemenges von Chlorsilber, Chlornatrium und Weinstein, gekocht. Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man als Elektrolyten eine Auflösung von Cyansilber in Cyankalium.

Auch Glas kann versilbert werden. Die dazu dienende Versilberungsflüssigkeit ist eine ammoniakalische, mit kaustischem Kali oder Natron vermischte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, die, mit einer Lösung von Milchzucker oder gewissen anderen organischen Substanzen in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, das Silber auf sorgfältig gereinigte Glasflächen als Spiegel absetzt. Man benutzt dieses Verhalten zur Herstellung der Silberspiegel, Spiegel, die statt mit Zinnfolie mit einer Silberschicht belegt werden, und deren Fabrikation bereits eine ziemliche Ausdehnung erreicht hat. Ganz besonders werthvoll sind derartige Spiegel für optische Zwecke.

Versilberung von Glas.

## Platin.

Symb. Pt. Aeq. 99. Specif. Gewicht 21,5.

Das Platin kann in vier verschiedenen Zuständen erhalten werden: geschweisst, geschmolzen, als sogenannter Platinmohr und als Platinschwamm.

Eigenschaften

Die Eigenschaften des compacten Platins sind folgende:

Das compacte Platin hat eine weisse, etwas ins Bläuliche ziehende Farbe, vollkommenen Metallglanz, und im geschweissten Zustande eine bedeutende Härte; im geschmolzenen Zustande aber ist es weisser und weicher, ebenso weich als es das reine Kupfer ist. Es ist im hohen Grade geschmeidig, hämmerbar, schweisssbar, und lässt sich zu sehr dünnen Drähten ausziehen. Eine nur sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen beeinträchtigt seine Geschmeidigkeit aber bedeutend, so dass das käufliche, gewöhnlich iridiumhaltige Platin viel spröder ist, als vollkommen reines.

a. des compacten Platins,

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen, es schmilzt nicht in der Hitze des Schmiedeeisenfeuers, eine Eigenschaft, die es als Material für Tiegel zu chemischem Gebrauche so ausserordentlich werthvoll macht. Es schmilzt aber mit Leichtigkeit in der Flamme des Knallgasgebläses und über der Deville'schen Gebläselampe, in welcher Leucht-

gas durch Sauerstoff verbrannt wird, im Kalktiegel; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich. In der Weissglühhitze, bei der es noch lange nicht schmilzt, lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweißen. Das geschmolzene Platin zeigt im Augenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung des Spratzens.

An der Luft verändert sich das Platin nicht, und hat überhaupt eine sehr geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Auch in der stärksten Hitze oxydirt es sich an der Luft nicht, vermag auch das Wasser in keiner Weise zu zersetzen, und wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure, noch endlich von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure im Geringsten angegriffen.

Dies ist ein weiterer Grund für den hohen Werth von Platingefäßen für die praktische Chemie, und deshalb dampft man z. B. die englische Schwefelsäure in Platinkesseln ein, verwendet solche Kessel bei der Scheidung des Silbers in den Münzscheidereien, u. s. w.

Von Königswasser aber wird das Platin leicht und vollständig aufgelöst.

Von Kali-, Natron- und Lithionhydrat, sowie von Chlorlithium wird das Platin ziemlich stark angegriffen, noch mehr von einem Gemenge von Salpeter und Kalihydrat. Auch eine Mischung von Kiesel-erde und Kohle greift Platingefäße stark an, indem sich dabei sprödes Kieselplatin bildet. Das in Kohlentiegeln geschmolzene Platin nimmt aus diesen Kohlenstoff und Silicium auf, und wird dadurch sehr spröde. Es ist dies wegen der Vorsicht beim Gebrauch der Platintiegel wichtig zu wissen, und man darf aus diesem Grunde Platin nicht zwischen Kohlen erhitzen.

Mit dem Namen Platinmohr bezeichnet man Platin im Zustande ausserordentlich feiner Vertheilung, wie man es durch Reduction gewisser Verbindungen desselben auf nassem Wege erhält. Der Platinmohr ist ein kohlschwarzes schweres Pulver, welches stark abfärbt und durch Druck weisse Farbe und Metallglanz annimmt. Es giebt verschiedene Methoden seiner Darstellung. Eine der am häufigsten angewandten besteht darin, eine Lösung von Platinchlorür in Kalilauge mit Alkohol zu vermischen. Auch durch Reduction von Platinchlorid mittelst Zinks, metallischen Eisens oder mittelst Zuckers und kohlsauren Natrons wird es nicht selten dargestellt.

b. des fein  
vertheilten  
Platins.  
Platinmohr.

Platin-  
schwamm.

In der Form von Platinschwamm stellt das Platin eine graue, schwammige, weiche Masse dar, welche in Weissglühhitze und bei starkem Druck sich zu einer compacten Masse zusammenschweißen lässt, und unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Man erhält das Platin in dieser Form durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid.

Das Platin im feinvertheilten Zustande, als Platinmohr und als Platinschwamm, besitzt ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Gase, und namentlich für Sauerstoff. 1 Volumen Platinmohr kann mehrere 100 Volumina Sauerstoff in seinen Poren verdichten. — Diese Absorption scheint

aber zugleich von einer wenigstens theilweisen Verwandlung dieses Sauerstoffs in die allotropische Modification desselben, welche wir Ozon oder activen Sauerstoff nennen, begleitet zu sein, denn das feinzerteilte Platin besitzt die Fähigkeit, Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei gewöhnlicher Temperatur hervorzurufen. So bewirkt es die Verbrennung des Wasserstoffs, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, in letzterem Falle nicht selten unter Entflammung. Aber auch dem Platin im compacten Zustande, als Blech oder Draht, kommt, wenngleich nicht in dem hohen Grade, diese Fähigkeit zu. So kann man z. B. Ammoniak, welches sich in einer Flasche; den Boden derselben gerade bedeckend, befindet, dadurch sehr rasch in salpetrigsaures Ammoniak verwandeln, dass man in die Flasche einen zu einer Spirale aufgewickelten dicken erhitzten Platindraht wiederholt einführt, und ebenso kann man Aether auf diese Weise nicht allein allmählich oxydiren, sondern auch nachweisen, dass in diesem Falle der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft wirklich activ wird, denn es wird dabei bei Gegenwart von Wasser Wasserstoffsperoxyd gebildet. Giebt man auf den Boden der Flasche etwas Wasser und Aether, führt wiederholt die glühende Platinspirale ein, und schüttelt, so nimmt alsbald auch das Wasser die Fähigkeit an, Jodkaliumstärke zu bläuen. Auf der gleichen Ursache beruht das Phänomen, welches die Davy'sche Glühlampe darbietet.

Davy's  
Glühlampe.

Bringt man in der in Fig. 161 versinnlichten Weise über dem Dochte einer gewöhnlichen mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gespeisten Weingeistlampe eine Spirale von sehr dünnem Platindraht an, zündet hierauf die Lampe an, und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch aus, so fährt letztere fort zu glühen, indem sich dabei das Gemenge von Alkohol und Aether fortwährend oxydirt, und zwar unter einer Wärmeentwicklung, die hinreicht, um das Platin glühend zu erhalten.



Man kann diesen Versuch auch in der Fig. 162 versinnlichten Weise modificiren. Am Boden des Kelchglases befindet sich etwas Aether. Die an einer Pappscheibe befestigte Platinspirale wird zum Rothglühen erhitzt, und dann mittelst der Pappscheibe, die nicht luftdicht schliessen darf, auf das Glas aufgesetzt. Die Spirale fährt fort zu glühen.

Alle diese Erscheinungen zeigen, dass der Grund der energisch oxydirenden Wirkungen des Platins, wobei es selbst keine Veränderung erleidet, nicht allein in der sauerstoffabsorbirenden Kraft desselben im feinvertheilten Zustande liegen könne, da auch dichtes Platin ähnliche Wirkungen ausübt, und überdies eine blosse Verdichtung des Sauerstoffs seine so sehr gesteigerten Affinitäten nicht genügend zu erklären vermöchte. Die wichtigen Beobachtungen, die von Schönbein

über die Bildungsweisen des Ozons gemacht wurden, lassen keinem Zweifel Raum, dass das Platin in der That die Fähigkeit besitze, den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln; sie ergeben aber ferner noch, dass er als Platinmohr mit anderen Körpern die Eigenschaft theilt, bereits vorhandenen activen Sauerstoff in seiner Wirkung zu steigern.

Man hat früher diese merkwürdigen Wirkungen des Platins, bei welchen es selbst nicht verändert wird, als durch seine blossе Gegenwart hervorgerufen angesehen, und sie katalytische oder Contactwirkungen genannt. Was nun seine oxydirenden Wirkungen anbetrifft, so ist durch die Entdeckung einer allotropischen Modification des Sauerstoffs und das Studium seiner Bildungsweisen der Schleier etwas gelüftet. Noch zu erklären bleibt aber eine andere Wirkung des Platins, die, bei höherer Temperatur die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoff zu vermitteln. Platinmohr und Platinschwamm verlieren mit der Zeit ihre Wirksamkeit, sie können sie aber, ersterer durch Reinigung mit Salpetersäure und letzterer durch Ausglühen, wieder erlangen.

Vorkommen.

Das Platin gehört zu den sehr seltenen Metallen. Es findet sich in der Natur nur gediegen, aber gewöhnlich nicht rein, sondern mit Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium, welche Metalle stete Begleiter des Platins sind und daher auch Platinerzmetalle genannt werden, zuweilen auch mit Eisen und Kupfer gemengt vor. Es stellt meist kleine stahlgraue, metallglänzende Körner dar, ist aber auch schon in Stücken von der Grösse eines Taubeneies und darüber und von einem Gewichte von 10 und 20 Pfund aufgefunden. Die Hauptplatinlager sind in Russland am Ural, in Nord- und Südamerika (Californien und Brasilien namentlich), ferner auf Borneo und Domingo. In den Platinsandlagern findet es sich gewöhnlich auch noch von Gold, Silber und anderen Mineralien, wie Chromeisen, Titaneisen, begleitet.

Der Goldsand der Flüsse, auch Europas, ist ebenfalls meist platinhaltig; wie überdies Pettenkofer gezeigt hat, ist auch alles nicht aus Scheidereien stammende Silber (vergl. S. 564) platinhaltig, so dass also das Platin, obgleich spärlich vorkommend, ein sehr weit verbreitetes Metall ist. Der Platingehalt der Platinerze schwankt zwischen 73 bis 86 Proc.

Gewinnung.

Man konnte das Platin bis vor Kurzem nur auf nassem Wege im Grossen von den selbes begleitenden Metallen trennen. Die auf mechanischem Wege möglichst gereinigten Erze wurden nämlich mit Königswasser behandelt, wobei ein grosser Theil der fremden Metalle ungelöst zurückblieb, während das Platin in Lösung ging. Die gesättigte Platinlösung wurde mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt, wodurch der grösste Theil des Platins als Ammoniumplatinchlorid gefällt wurde. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag hinterliess gegläht das Platin als Platinschwamm. Der Platinschwamm wurde unter Wasser fein zerrieben, unter einer starken Presse zu einem Kuchen zusammengespreßt und dieser, bis zur Weissgluth erhitzt, durch Hämmern in compac-

tes Platin verwandelt. Gegenwärtig aber wird das Platin aus den Platinerzen auf trockenem Wege nach übrigens ziemlich umständlichen Methoden abgeschieden, und dabei in einem Zustande der Reinheit erhalten, der für die gewöhnlichen Anwendungen dieses Metalls ein genügender ist. Es wird ferner das Platin nun in grossen Massen geschmolzen (man hat durch Schmelzen Platinbarren von 100 Kilogr. Gewicht hergestellt), und die Platingeräthe können durch Formenguss erhalten werden.

Geschichtliches. Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina, von dem Spanischen *plata*, Silber, genannt. Wood brachte es 1741 nach Europa. Als eigenthümliches Metall wurde es zuerst von Wollaston und Scheffer erkannt und beschrieben. Um das nähere Studium desselben und seiner Verbindungen haben sich vorzugsweise Tennant, Wollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht, während H. St. Claire Deville und Debray Apparate zum Schmelzen des Platins im Grossen und Methoden zur Ausbringung des Platins aus seinen Erzen auf trockenem Wege erdacht haben.

Geschichtliches.

Das Platin ist ein für den Chemiker unentbehrliches Metall. Es wird für chemische Zwecke in der Form von Blechen, Drähten, Schmelztiegeln, Retorten, Schalen, Löffeln, Spateln u. s. w. gebraucht, und konnte in seiner Anwendung wegen seiner Strengflüssigkeit, seiner Festigkeit und seiner Fähigkeit, von den stärksten einfachen Säuren nicht angegriffen zu werden, bisher durch kein anderes Metall ersetzt werden. Seines Werthes als edlen Metalls halber wurden in Russland daraus Münzen geprägt, und wird es noch gegenwärtig zu Schmuck- und Galanteriewaaren verarbeitet. In der Form von Platinschwamm ist es bekanntlich der wesentlichste Bestandtheil der Döbereiner'schen Feuerzeuge (vergl. S. 105). Sein Preis liegt zwischen dem des Goldes und Silbers. Zu chemischen Geräthen wird es vorzugsweise in Paris verarbeitet. Zu den bekanntesten Fabriken gehören die von Desmoutis et Chapuis in Paris, Matthey in London und Heräus in Hanau.

Anwendungen des Platins.

### Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Platins bekannt. Keines von ihnen kann aber auf directem Wege erhalten werden.

Diese Oxyde sind:

	Platin	Sauerstoff
PtO = Platinoxydul . . . .	99	: 8
PtO <sub>2</sub> = Platinoxyd . . . .	99	: 16

Sie sind ebenso wie ihre Verbindungen in der Hitze und durch reducirende Agentien leicht zersetzbar.

Platinoxydul:  $PtO$ .

Platinoxydul und Platinoxydulsalze.

Graues bis dunkelviolette Pulver. Sein Hydrat:  $PtO,HO$ , schwarz, in Kali mit brauner Farbe löslich. Mit Säuren die Platinoxydulsalze bildend, die noch wenig studirt sind. Beim Glühen werden sie in metallisches Platin verwandelt.

Das Platinoxydul erhält man durch Reduction des Platinchlorürs durch Kali, seine Salze durch Auflösen des Hydrats in den betreffenden Säuren.

Platinoxyd:  $PtO_2$ .

Platinoxyd und Platinoxydulsalze.

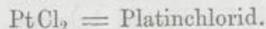
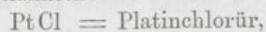
Schwarzes Pulver. Das Platinoxydhydrat:  $PtO_2, 2HO$ , rostfarben und dem Eisenoxydhydrat ähnlich. Bildet mit Säuren die Platinoxydulsalze. Dieselben sind gelb oder braun, röthen Lackmus, schmecken schrumpfend und lassen beim Glühen metallisches Platin zurück. Durch reducirende Agentien wird aus ihren Auflösungen metallisches Platin in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihnen schwarzes Schwefelplatin.

Das Platinoxyd stellt man durch Glühen des Platinoxydhydrats dar, und dieses erhält man durch Fällung des salpetersauren Platinoxyds durch Kali. Die Platinoxydulsalze werden durch Zersetzung des Platinchlorids durch gewisse Salze der betreffenden Säuren mittelst doppelter Affinität dargestellt.

Die Verbindungen des Platins mit Sauerstoff bieten wenig Interesse dar und sind auch noch wenig studirt. Die Veränderung, welche Platingefäße durch Einwirkung von kaustischen Alkalien in Rothglühhitze erleiden, rührt von einer oberflächlichen Bildung von Oxyd her.

Verbindungen des Platins mit Chlor.  
Haloidsalze des Platins.

Die Verbindungen des Platins mit Chlor sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

Platinchlorür:  $PtCl$ .

Platinchlorür.

Dunkelgraugrünes, in Wasser unlösliches Pulver, in Salzsäure löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Chlorgas und Platin und giebt, in Kali gelöst und mit Alkohol vermischt, Platinmohr. Wird durch Königswasser in Platinchlorid verwandelt.

Man erhält das Platinchlorür durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids.

Platinchlorid:  $PtCl_2$ .

Das Platinchlorid stellt eine zerfliessliche, dunkelrothbraune Masse dar, welche sich in Wasser mit schön rothgelber Farbe löst. Die Lösung röthet Lackmus, schmeckt adstringirend und färbt die Haut braunschwarz. Auch in Alkohol und Aether ist das Platinchlorid löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen verwandelt es sich in Platinchlorür, stärker erhitzt, zerfällt es in Chlor und Platin.

Platinchlorid.

Man erhält das Platinchlorid durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne. Die Auflösung des Platinchlorids ist die in den Laboratorien zur Nachweisung und Bestimmung des Kalis und Ammoniaks angewendete Platinlösung.

## Verbindungen des Chlorplatins mit anderen Chlormetallen. — Chlorplatin-Doppelsalze.

Platinchlorür und Platinchlorid vereinigen sich leicht mit anderen Chlormetallen, namentlich aber mit Chlorkalium, Chlorrubidium, Chlorcaesium, Chlornatrium und Chlorammonium zu Doppelverbindungen, von denen die des Platinchlorids mit Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium eine besondere Erwähnung verdienen.

Kaliumplatinchlorid:  $PtCl_2, KCl$ .

Diese Verbindung fällt aus einer concentrirten Platinchloridauflösung auf Zusatz eines Kalisalzes in Gestalt eines schön citronengelben, schweren krystallinischen Pulvers nieder, welches unter dem Mikroskop sich aus kleinen Octaëdern bestehend erweist. Ist in Wasser, wengleich schwierig, löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in pomeranzengelben Octaëdern. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Platin. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung bedient man sich des Platinchlorids zur Nachweisung des Kalis. Wenn aber die Kalilösungen sehr verdünnt sind, so bewirkt Platinchlorid darin keinen Niederschlag, da eben das Kaliumplatinchlorid in vielem Wasser löslich ist. Werden aber die mit Platinchlorid versetzten Kalilösungen im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so bleibt alles Kali als Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück. Diese Verhältnisse benutzt man auch zur quantitativen Bestimmung des Kalis.

Kaliumplatinchlorid.

Rubidium- und Caesiumplatinchlorid gleichen mit Ausnahme der Löslichkeit in Wasser dem Kaliumplatinchlorid in allen Stücken. Sie sind aber viel schwieriger löslich in Wasser als letzteres.

Rubidium- und Caesiumplatinchlorid.

Das Natriumplatinchlorid,  $\text{PtCl}_2, \text{NaCl}$ , ist in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Aus einem Gemenge von Kali- und Natronsalzen fällt daher Platinchlorid nur das Kali. Dieses Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kali und Natron.

#### Ammoniumplatinchlorid: $\text{PtCl}_2, \text{NH}_4 \text{Cl}$ .

##### Platinsalmiak.

Ammoniumplatinchlorid.

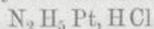
Diese Verbindung wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniaksalze als schön gelber krystallinischer schwerer Niederschlag gefällt, der mit Ausnahme einer etwas helleren Farbe von dem Kaliumplatinchlorid durch seine Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist; wie letzteres krystallisirt das Ammoniumplatinchlorid in Octaedern und ist in Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platin als sogenannten Platinschwamm, und es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins auf nassem Wege.

Man benutzt das Verhalten der Ammoniaksalze gegen Platinchlorid zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Ammoniaks.

##### Platinbasen.

Platinbasen.

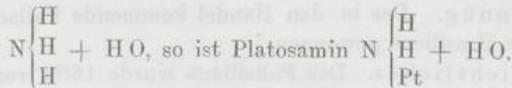
Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige, Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke Basen darstellen, und in ihrem ganzen Charakter, und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren, die grösste Analogie mit Ammoniak zeigen. Ueber ihre Constitution sind die Ansichten unter den Chemikern noch sehr getheilt. Eine der hierher gehörigen Verbindungen erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten eine Verbindung in blassgelben Krystallen ab, deren empirische Formel



ist. Man hat sie chlorwasserstoffsäures Diplatosamin genannt. Durch Digestion mit Silberoxyd bildet sich Chlorsilber und Diplatosamin:  $\text{N}_2 \text{H}_5 \text{Pt}, 2\text{HO}$ .

Das Diplatosamin ist eine starke dem Ammoniak höchst ähnliche Base, welche in Wasser leicht löslich und fast so ätzend wie Kali ist. Mit Säuren bildet es wohlcharakterisirte, in ihrem Typus und Verhalten den Ammoniaksalzen ähnliche Salze.

Wird das Diplatosamin erhitzt, so verliert es 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak und verwandelt sich in eine neue Base: das Platiniak oder Platosamin,  $\text{NH}_2 \text{Pt} + \text{HO}$ , die mit Säuren ebenfalls krystallisirte Salze bildet. Diese Verbindung kann man als Ammoniumoxyd betrachten, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Pt ersetzt ist. Schreiben wir die Formel des Ammoniumoxyds



Dieser Schreibweise der Formeln liegt die typische Betrachtungsweise zu Grunde, die wir in der organischen Chemie näher kennen lernen werden.

#### Platin und Schwefel.

Die Verbindungen des Platins mit Schwefel sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:



Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

#### Legirungen des Platins.

Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht; die meisten dieser Legirungen sind leicht schmelzbar und man darf daher in Platingefäßen Metalle, oder Verbindungen, woraus sich Metalle leicht reduciren können, nicht zum Glühen erhitzen. Eine Legirung von Platin und Rhodium ist sehr geschmeidig, höchst strengflüssig, und wird von Königswasser nicht angegriffen; sie eignet sich daher sehr zur Anfertigung chemischer Geräthschaften.

Platinlegirungen.

#### Palladium.

Symb. Pd. Aeq. 53. Specif. Gewicht 11,4.

Dem Platin in Farbe und Geschmeidigkeit sehr ähnliches Metall. Wie dieses sehr strengflüssig, doch unter den Platinmetallen das am leichtesten schmelzbare. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich unter Ausstossung grünlicher Dämpfe. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an.

Eigen-schalten.

In Bezug auf Oxydationsfähigkeit steht es dem Silber sehr nahe, doch ist es leichter oxydirbar. Es löst sich in Salpetersäure auf, in Jodwasserstoffsäure und in Königswasser. Auch von erhitzter Schwefelsäure wird es angegriffen.

Vorkommen. Steter Begleiter des Platins in den Platinerzen. Auch in einem Golderze Brasiliens, *Oure poudre* (faules Gold), kommt es vor. In Europa ist es bis jetzt nur bei Tilkerode im Harze mit Gold und Selenblei gefunden worden.

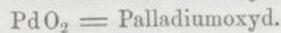
Vorkommen.

- Gewinnung. Gewinnung. Das in den Handel kommende Palladium wird aus dem Golderze Brasiliens gewonnen.
- Geschichtliches. Geschichtliches. Das Palladium wurde 1803 von Wollaston im Platinerz entdeckt, später von H. St. Claire Deville und Debray, mit Bezug auf seine Schmelzbarkeit und Gewinnung näher studirt.

### Verbindungen des Palladiums.

Die Verbindungen des Palladiums sind den Platinverbindungen sehr ähnlich.

Seine Oxyde sind:



Beide für sich durch Erhitzen reducirbar.

Palladiumoxydul.

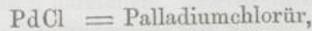
Das Palladiumoxydul ist eine schwarze, metallglänzende Masse; verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat, mit Säuren zu den Palladiumoxydulsalzen. Sie sind braun oder roth gefärbt, ebenso ihre Auflösungen, und aus letzteren wird das Palladium leicht reducirt. Das salpetersaure Palladiumoxydul wird als Reagens auf Jodmetalle, aus welchen es schwarzes Palladiumjodür fällt, angewendet.

Palladiumoxyd.

Das Palladiumoxyd ist ebenfalls schwarz, bildet mit Säuren keine bestimmten Salze und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Palladium und Chlor.

Die Verbindungen des Palladiums mit Chlor sind den Oxyden proportional:



Das Chlorid erhält man durch Auflösen des Metalls in Königswasser, das Chlorür durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids; Chlorür und Chlorid vereinigen sich mit anderen Chlormetallen, namentlich mit Chloralkalimetallen, zu Doppelverbindungen, die den correspondirenden Platinverbindungen analog sind (Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid).

Palladiumchlorür ist ein empfindliches Reagens auf Leuchtgas.

Das Palladiumchlorür ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Leuchtgas; mit Palladiumchlorür getränkte Leinwandstreifen in einen Luftraum gebracht, der nur geringe Mengen von Leuchtgas enthält, färben sich braun bis schwarz in Folge der Reduction des Palladiums. Aehnlich wie Leuchtgas wirken Kohlenoxydgas, Grubengas, ölbildendes Gas und Wasserstoffgas.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumchlorür entstehen den Platinbasen analoge basische Verbindungen: die Pallamine.

## I r i d i u m.

Symb. Ir. Aeq. 99. Specif. Gewicht 21,15.

• Graues, unter dem Polirstahl Metall ganz annehmendes Pulver oder zusammengesinterte Masse. Ist sehr strengflüssig und kann nur mittelst des Deville'schen Gebläses, und auch da nur schwierig, geschmolzen werden. Geschmolzen dem Platin ähnlich, jedoch spröde, rein weiss, polirtem Stahl ähnlich sehend, bei Rothgluth etwas hämmerbar.

Eigen-  
schaften.

Das Iridium ist in allen Säuren und selbst in Königswasser unlöslich, es oxydirt sich aber beim Glühen an der Luft, und namentlich beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Mit Chlornatrium gemengt und in Chlorgas geglüht, verwandelt es sich in Chlorid.

Das Iridium ist stets Begleiter des Platins in den Platinerzen, findet sich ferner mit Osmium legirt als Osmium-Iridium in zinnweissen, metallglänzenden Körnern, und endlich als gediegenes, aber immer platinhaltiges Iridium in tesseralen Krystallen oder Körnern von einem specif. Gewicht = 23. Platin und Iridium legiren sich leicht mit einander, und es ist das in den Handel gebrachte Platin meist iridiumhaltig. Die Platin-Iridiumlegirungen sind spröder wie Platin, aber bei 20 Proc. Iridiumgehalt noch hämmerbar.

Das natürlich vorkommende platinhaltige unreine Iridium ist der schwerste aller bekannten Körper.

Man gewinnt es aus den Platinrückständen.

Es wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Das natür-  
lich vor-  
kommende  
unreine Iri-  
dium ist  
der  
schwerste  
Körper.

## Verbindungen des Iridiums.

Dieselben sind im Ganzen noch wenig studirt, und bieten auch für den Zweck dieses Lehrbuches kein Interesse dar.

Verbindun-  
gen des  
Iridiums.

Die Oxyde des Iridiums sind:

$\text{IrO}$  = Iridiumoxydul,

$\text{Ir}_2\text{O}_3$  = Iridiums sesquioxyd,

$\text{IrO}_2$  = Iridiumoxyd.

Die Chlorverbindungen sind den Oxyden proportional zusammengesetzt. Die Lösungen seiner Verbindungen sind schwarzbraun, oder dunkelpurpurroth.

Aus den Lösungen des Chloriridiums fällt Salmiak Iridiumplatinchlorid als dunkelrothen Niederschlag.

## Ruthenium und Rhodium.

Symb. Ru und Rh. Aeq. 52 u. 52. Specif. Gewicht vom Ruthenium 11 bis 11,4, vom Rhodium = 12,1.

Eigen-  
schaften.

Das 1843 von Claus entdeckte Ruthenium ist dem Iridium sehr ähnlich, seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist aber bedeutender. Nach dem Osmium ist es das strengflüssigste Metall. Es hat vier Oxydationsstufen.

Kommt in den Platinerzen vor.

Das Rhodium, 1804 von Wollaston entdeckt, ist dem Platin in vielen Beziehungen ähnlich, es ist aber strengflüssiger als dieses, etwas weniger weiss als Silber, vollkommen metallglänzend und ebenso dehnbar und hämmerbar wie Silber. In Säuren und Königswasser ist es unlöslich, oxydirt sich aber beim Erhitzen an der Luft.

Seine Verbindungen bieten kein besonderes Interesse dar.

Die Auflösung des Rhodiumchlorids ist rosenroth.

Kommt im rohen Platin vor.

Eine Legirung des Platins mit Rhodium mit etwa 30 Proc. des letzteren dürfte in der nächsten Zukunft zu chemischen Gefässen Anwendung finden.

## O s m i u m.

Symb. Os. Aeq. 100. Specif. Gewicht = 21,4.

Eigen-  
schaften.

Das Osmium stellt eine bläulichweisse metallisch-glänzende poröse oder eine dichte eisenschwarze Masse dar, welche Glas ritzt. Das Osmium ist vollkommen unerschmelzbar, da es bei sehr hoher Temperatur, bevor es noch schmilzt, sich verflüchtigt. Die Temperatur, bei welcher sich das Osmium verflüchtigt, ist etwa die, bei der das Platin verdampft. An der Luft erhitzt, verbrennt es schon in schwacher Glühhitze zu Osmiumsäure, ein sehr flüchtiger Körper von charakteristischem Geruch. Auch von Salpetersäure und Königswasser wird das Osmium zu Osmiumsäure oxydirt.

Das Osmium ist ein steter Begleiter des Platins, kommt namentlich auch als Osmium-Iridium vor, wird aus diesem oder den Platinrückständen gewonnen, und wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Verbin-  
dungen.

Von den Verbindungen des Osmiums sind zunächst die mit Sauerstoff erwähnenswerth. Das Osmium hat drei Oxyde:

$\text{OsO}$  = Osmiumoxydul,

$\text{OsO}_2$  = Osmiumoxyd,

$\text{OsO}_4$  = Osmiumsäure.

Die Osmiumsäure:  $\text{OsO}_4$ , bildet farblose, glänzende Nadeln, die erhitzt schmelzen und sich verflüchtigen. Sie besitzt im dampfförmigen Zustande einen durchdringenden Geruch, und greift die Respirationsorgane so wie die Augen heftig an. In Wasser ist sie löslich, und aus ihrer Auflösung fällt metallisches Osmium bei Einwirkung der meisten reducirenden Agentien nieder.

Osmiumsäure.

Das Osmium bildet ferner mit Chlor dem Oxydul und Oxyd proportionale Verbindungen.

## G o l d.

Symb. Au. Aeq. 197. Specif. Gewicht 19,5.

Das Gold besitzt im compacten Zustande eine charakteristisch gelbe Farbe, ausgezeichneten Glanz, einen hohen Grad von Politurfähigkeit, ist ziemlich weich, und von allen bekannten Metallen das geschmeidigste. Es ist zu Blättchen auszuschlagen, deren Dicke nur  $\frac{1}{20000}$  Linie beträgt, und die Licht mit grüner Farbe durchlassen, und es lässt sich zu so feinen Drähten ausziehen, dass ein 500 Fuss langer feinsten Golddraht nur einen Gran wiegt. Das Gold ist strengflüssig, aber viel weniger wie Platin. Es schmilzt etwas schwerer wie Kupfer, über seinen Schmelzpunkt aber erhitzt, verflüchtigt es sich merklich.

Eigenschaften.

Das Gold kann in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten werden, wenn man es geschmolzen langsam abkühlen lässt.

Im feinvertheilten Zustande stellt es ein braunes Pulver dar.

Das Gold hat zum Sauerstoff sehr geringe Affinität, es verbindet sich bei keiner Temperatur direct damit, und vermag auch das Wasser nicht zu zersetzen. An der Luft, wenn es rein ist, verändert es sich in keiner Weise, es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure und Schwefelsäure angegriffen, von Königswasser aber leicht zu Chlorid gelöst. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen, und daher auch von Salzsäure bei Gegenwart von Mangansuperoxyd aufgelöst. Auch von Flusssäure und schmelzenden Alkalien wird es nicht angegriffen.

Vorkommen. Das Gold kommt meist gediegen in der Natur vor, doch findet es sich auch in Verbindung mit anderen Metallen. Die wichtigsten und reichhaltigsten Lager von gediegenem Golde sind in Südamerika, Sibirien (am Ural- und Altaigebirge), Californien und Australien. Von diesen sind die australischen wohl die reichhaltigsten. Das Gold kommt hier im Quarzsande vor, und zwar in kleinen Blättchen oder abgerundeten Körnern, doch hat man am Ural ein Mal einen 72 Pfund schweren Goldklumpen gefunden.

Vorkommen.

Auch der Sand sehr vieler Flüsse ist goldhaltig, so unter anderen der Sand des Rheins, der Donau, der Isar, des Inns. Natürlich vorkom-

mendes gediegenes Gold ist gewöhnlich etwas silberhaltig. Ausserdem kommt es namentlich mit Tellur in Siebenbürgen, und mit Silber und Palladium legirt in Brasilien vor. Es ist endlich in geringeren Mengen in gewissen hüttenmännisch verarbeiteten Schwefelmetallen, im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies u. dgl. enthalten. Dass es einen constanten Bestandtheil alter grober Silbermünzen ausmacht, wurde bereits weiter oben erwähnt.

**Gewinnung.** Gewinnung. Die Gewinnung des Goldes ist, insofern sie sich auf gediegenes, in Blättchen und Körnern vorkommendes Gold bezieht, eine rein mechanische Operation. Das in Bleierzen immer gleichzeitig mit Silber vorkommende Gold wird gleichzeitig mit ersterem abgetrieben. Aus goldhaltigem Silber gewinnt man ersteres durch den bereits oben beim Silber beschriebenen Affinirungsprocess, indem man nämlich das goldhaltige Silber in concentrirter heisser Schwefelsäure löst, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt, oder durch die Quartation oder die Quartscheidung: Silber von mindestens  $\frac{1}{4}$  Goldgehalt (daher der Name Quartscheidung) wird in heisser Salpetersäure aufgelöst, wobei ebenfalls das Gold zurückbleibt, und das Silber als salpetersaures Silberoxyd sich auflöst. Silberhaltiges Gold, d. h. Silber mit sehr vorwaltendem Gold, wird in Königswasser gelöst, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Aus der Auflösung wird das Gold durch Eisenvitriol niedergeschlagen.

Bei sehr goldarmen Erzen, den goldhaltigen Arsenikabbränden u. dgl., hat man mit Erfolg versucht, das Gold durch Chlorwasser oder eine Mischung von Chlorkalk und Salzsäure auszuziehen.

**Geschichtliches.** Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Die künstliche Darstellung dieses Metalls war das Hauptziel der Alchymisten. Sie kannten schon das Knallgold und das Goldchlorid, und im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts schon wurde der Goldpurpur zur Darstellung des rothen Glases angewendet.

### Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Goldes bekannt, nämlich:

	Gold	Sauerstoff
$\text{AuO} = \text{Goldoxydul}$	. . . . . 197	: 8
$\text{AuO}_2 = \text{Goldoxyd}$	. . . . . 197	: 24.

Keines dieser Oxyde kann auf directe Weise dargestellt werden, und beide sind für sich in der Hitze reducirbar.

**Goldoxydul.** Goldoxydul:  $\text{AuO}$ , ist ein dunkelviolettes Pulver, welches durch Erhitzen reducirt wird, Salzsäure zerlegt es in metallisches Gold und Goldchlorid. Mit Säuren bildet es keine wohlcharakterisirten Salze.

Das Goldoxydul entsteht bei der Zersetzung des Goldchlorürs mit Kalilauge.

Goldoxyd:  $AuO_3$ , ist ein braunes Pulver, sich in der Hitze und theilweise schon am Lichte reducirend, ebenso durch viele andere reducirende Agentien. Mit Säuren verbindet es sich nur schwierig, leichter mit Basen. In letzteren Verbindungen spielt es die Rolle einer Säure. Man erhält es durch Vermischen einer Auflösung von Goldchlorid mit kohlensaurem Natron bis zur Neutralisation und Kochen. Goldoxyd.

### Verbindungen des Goldes mit Chlor.

Sie sind den Oxyden proportional zusammengesetzt.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist das

Goldchlorid:  $AuCl_3$ . Diese Chlorverbindung ist in der gewöhnlichen durch Auflösung des Metalls in Königswasser erhaltenen Goldauflösung enthalten. Das Goldchlorid ist eine zerfliessliche, gelbbraune Masse, die in Wasser mit charakteristischer gelbrother Farbe und auch in Alkohol und Aether löslich ist. Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man lange, gelbe, nadelförmige Krystalle, wie es scheint eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure. Goldchlorid.

Beim vorsichtigen Erhitzen verliert das Goldchlorid einen Theil des Chlors, und verwandelt sich in das gelblichweisse Goldchlorür:  $AuCl$ , bei stärkerer Hitze zerfällt es in Gold und Chlorgas.

Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkelpurpurfarben, und es wird aus ihr durch die meisten reducirenden Agentien das Gold als braunes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, gefällt, so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure, Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und organische Substanzen. Auf der Reduction des Goldes aus seinen Auflösungen durch Eisenvitriol beruht die Darstellung chemisch reinen Goldes aus kupferhaltigem. Man löst das käufliche Gold in Königswasser auf, dampft ab, nimmt in Wasser auf und setzt Eisenvitriollösung zu, wodurch alles Gold als braunes Pulver gefällt wird. Mit den meisten übrigen Chlormetallen bildet das Goldchlorid Doppelhaloidsalze, die löslich, von gelber Farbe und krystallisirbar sind.

Das Goldchlorid bildet sich bei Einwirkung des Chlorgases auf Gold, und beim Auflösen des Metalls in Königswasser. Letztere Darstellungsweise ist die gewöhnliche.

Von den Verbindungen des Goldes sind noch besonders zu erwähnen:

Schwefelgold, ein in Schwefelkalium leicht lösliches schwarzes Pulver, welches durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas erhalten wird. Schwefelgold.

**Tellurgold.** Tellurgold findet sich in Verbindung mit Tellursilber im Mineralreiche als Schrifterz, nach der Formel  $\text{AgTe}$ ,  $2 \text{AuTe}_3$  zusammengesetzt, vorzugsweise in Siebenbürgen. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weisstellurerz ( $\text{Au, Ag, Pb, Te}$  und  $\text{S}$ ) und das Blättertellur ( $\text{Au, Ag, Cu, Pb, Te}$  und  $\text{S}$ ), beide ebenfalls in Siebenbürgen vorkommend.

**Knallgold.** Knallgold stellt ein olivengrünes Pulver dar, welches man durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid oder Goldoxyd erhält. Es explodirt durch Stoss, Reibung oder Erhitzen mit grosser Gewalt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Nach Einigen wäre das Knallgold  $\text{AuO}_3$ ,  $2 \text{NH}_3$ , nach Anderen enthielte es Stickstoffgold.

**Goldpurpur.** Goldpurpur. Man versteht unter dieser Bezeichnung ein, Gold, Zinn und Sauerstoff enthaltendes Präparat, welches in der Porzellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben und zur Darstellung des schönen Rubinglases Anwendung findet. Ueber die Constitution dieses Körpers ist man, da er nach verschiedenen Bereitungsweisen von verschiedener Zusammensetzung erhalten wird, noch nicht im Klaren. Er stellt ein violettfarbenedes Pulver dar, und wird durch Fällung der Goldchloridlösung mittelst Zinnchlorür, oder durch Behandlung einer Legirung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt.

### Legirungen des Goldes.

**Goldlegirungen.** Das Gold legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht, und bildet namentlich auch mit Quecksilber bei directer Einwirkung Amalgame. Die praktisch wichtigsten Legirungen des Goldes sind aber die mit Silber und Kupfer.

Das Gold findet nämlich in reinem Zustande keine Verwendung zur Anfertigung von Geräthen, Münzen, Schmucksachen u. dgl., und zwar deshalb, weil reines Gold zu weich ist und sich sehr bald abnutzen würde. Das verarbeitete Gold ist meist mit Kupfer, oder Silber, oder auch wohl mit beiden Metallen legirt, wodurch es eine grössere Härte gewinnt, und gleichzeitig leichter schmelzbar wird.

So wie dies beim Silber der Fall ist, ist auch der Gehalt des verarbeiteten Goldes gesetzlich geregelt, und namentlich gilt dies von den Goldmünzen. In Deutschland wird der Gehalt der Goldlegirungen an Gold durch das Wort „karätig“ ausgedrückt. Die Einheit ist nämlich 1 Mark Gold, welche in 24 Karate (1 Karat = 12 Gran) eingetheilt ist. Eine beschickte Mark ist eine Mark legirtes Gold. Einundzwanzigkarätiges Gold ist demnach solches, in welchem in einer Mark 21 Karate Gold und 3 Karate Silber oder Kupfer etc. enthalten sind. Darnach verstehen sich die Ausdrücke zwanzigkarätig, sechzehnkarätig etc. von selbst. In Frankreich wird der Gehalt des verarbeiteten Goldes durch  $\frac{1000}{1000}$  ausgedrückt.  $\frac{750}{1000}$  Goldgehalt einer Legirung ist ein solcher,

dass in 1000 Gewichtstheilen der Legirung 750 Gewichtstheile Gold und 250 Theile Silber oder Kupfer enthalten sind.

Die Goldmünzen sind mit Silber oder Kupfer, oder auch wohl mit beiden zugleich legirt. Der Gehalt der wichtigeren derselben ist folgender:

- Französische Goldmünzen enthalten  $\frac{900}{1000}$  Gold,
- Oesterreichische und holländische Ducaten enthalten über 23 Karat Gold,
- Preussische Friedrichsd'or 21 Karat 8 Grän,
- Englische Sovereigns 22 Karat.

Ausser zu Münzen u. dgl. findet das Gold auch als sogenanntes Blattgold Anwendung. Blattgold ist zu ausserordentlich feinen Folien Blattgold. ausgeschlagenes Gold, und man verwendet dazu beinahe chemisch reines nur sehr wenig legirtes Gold. Das sogenannte unächte Blattgold ist eine zu dünnen Blättern ausgeschlagene Legirung von Zink und Kupfer.

### Vergoldung.

Die Methoden zur Vergoldung unedler Metalle sind ähnliche, wie Vergoldung. die der Versilberung. Nämlich:

1. Vergoldung durch Blattgold. 2. Feuervergoldung, durch Auftragen von Goldamalgam und Erhitzen. 3. Kalte Vergoldung, durch Einreiben von fein vertheiltem Gold, oder Niederschlagen des Goldes aus seinen Lösungen auf den zu vergoldenden Gegenstand. Zur Vergoldung von Stahl dient eine Lösung von Goldchlorid in Aether, in welche der Stahl eingetaucht wird. 4. Galvanische Vergoldung. Als Vergoldungsflüssigkeit benutzt man eine Lösung von Goldchlorid in Cyankaliumlösung.

Zur Vergoldung von Glas verwendet man eine mit Natronlauge versetzte Auflösung von Goldchlorid-Chlornatrium, die man in das zu vergoldende Glasgefäss, in welchem sich eine Mischung von Alkohol und Aether befindet, giesst.

### III. Elektronegative Metalle.

Zinn, Sn. Titan, Ti. Tantal, Ta. Niobium, Nb. Wolfram, W.  
Molybdän, Mo. Vanad, V. Chrom, Cr.

Allgemeiner Charakter. Die in diese Gruppe gehörigen Metalle sind zum Theil noch wenig gekannt und studirt. Die besser gekannten und im compacten Zustande dargestellten besitzen vollkommenen Metall-

glanz, und sind meist spröde und strengflüssig. Ihr spezifisches Gewicht ist mit Ausnahme des Wolframs geringer wie das der edlen Metalle, und von diesen unterscheiden sie sich auch dadurch, dass sie das Wasser bei Rothgluth zersetzen. Ihre höheren Oxydationsstufen sind mehr oder weniger wohlcharakterisirte Säuren, verhalten sich demnach elektronegativ, und verbinden sich mit Basen zu meist unlöslichen Salzen.

### Z i n n .

Symb. Sn. Aeq. 59. Specif. Gewicht 7,29.

Eigen-  
schaften.

Das Zinn ist ein Metall von silberweisser, etwas ins Bläuliche ziehender Farbe, und von ausgezeichnetem Metallglanze. Es besitzt eine krystallinische Textur, und kann auch in wohlausgebildeten Krystallen des tetragonalen Systems erhalten werden. Von dieser krystallinischen Textur scheint es herzurühren, dass das Zinn beim Biegen ein eigenes knirschendes Geräusch: das Zinngeschrei, vernehmen lässt. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold, und ist auch sehr dehnbar, man kann es zu den dünnsten Blättern: der sogenannten Zinnfolie oder Stanniol, ausschlagen, und es ist überhaupt im hohen Grade, namentlich bis auf 100° C. erwärmt, hämmerbar. Allein es ist keineswegs das, was man ductil nennt, in besonderem Grade. Es lässt sich nämlich zwar zu Draht ausziehen, allein ein 2 Millimeter dicker Zinn Draht reisst schon bei einer Belastung von 48 Zollvereinspfunden.

Von den übrigen Metallen dieser Gruppe unterscheidet sich das Zinn durch seine leichte Schmelzbarkeit. Es schmilzt nämlich bei 228° C., es kann deshalb ein Zinnlöffel schon über einer Kerzenflamme geschmolzen werden. In der Weissglühhitze verflüchtigt es sich merklich.

Geschmolzenes Zinn erstarrt beim Erkalten stets krystallinisch. Das Zinn verändert sich an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht; wird es aber an der Luft längere Zeit geschmolzen, so oxydirt es sich an der Oberfläche, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) bedeckt. In der Weissgluth verbrennt es bei Zutritt der Luft mit weisser Flamme. Auch auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers vermag es sich, aber erst in der Rothgluth, zu oxydiren. Bei Gegenwart von Säuren zersetzt es das Wasser, es wird daher von verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung allmählich oxydirt. Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn zu Zinnchlorür, Salpetersäure oxydirt es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen, von concentrirter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Zinnoxidul gelöst.

Von Alkalien wird das Zinn unter Wasserzersetzung aufgelöst.

Vorkommen. Das Zinn findet sich in der Natur im gediegenen Zustande nicht, und gehört überhaupt zu den weniger verbreiteten Metallen. Es kommt an Sauerstoff gebunden als das gewöhnlichste Zinnerz, als Zinnstein, und ausserdem mit Schwefel als Zinnkies vor. Die wichtigsten Zinnbergwerke sind in Sachsen, Böhmen, England (Cornwallis) und Ostindien (Malacka- und Banka-Zinn).

Vorkommen.

Gewinnung. Die hüttenmännische Gewinnung des Zinns ist ein Reductionsprocess mittelst Kohle. Das gewöhnlichste Zinnerz: der Zinnstein, wird nämlich nach vorgängiger mechanischer Behandlung, Röstung u. dergl. mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen, und das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen gereinigt. Das ostindische und englische Kornzinn ist das reinste.

Gewinnung.

Geschichtliches. Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Geschichtliches.

### Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff

Das Zinn hat drei Oxyde, nämlich:

	Zinn	Sauerstoff
$\text{Sn O} = \text{Zinnoxidul}$ . . . . .	59	: 8
$\text{Sn}_2 \text{O}_3 = \text{Zinnsesquioxid}$ . . . . .	118	: 24
$\text{Sn O}_2 = \text{Zinnsäure}$ . . . . .	59	: 16

Das Zinnoxidul ist eine schwache Salzbase, die Zinnsäure, wie ihr Name sagt, eine Säure. Durch Kohle und Wasserstoff werden bei hoher Temperatur alle reducirt.

#### Zinnoxidul: $\text{SnO}$ .

Das Zinnoxidul, durch Erwärmen von Zinnoxidulhydrat mit concentrirter Kalilauge dargestellt, ist ein schwarzes krystallinisches Pulver, welches bei mässigem Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Zinnsäure verbrennt. Das Zinnoxidulhydrat erhält man durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natron als weissen Niederschlag. Das Zinnoxidul ist eine Salzbase, und verbindet sich mit Säuren zu den Zinnoxidulsalzen.

Zinnoxidul.

#### Verbindungen des Zinnoxiduls mit Säuren.

##### Zinnoxidulsalze.

Die Zinnoxidulsalze sind farblos, röthen Lackmus, schmecken widrig metallisch, und sind zum Theil in Wasser löslich. An der Luft ziehen sie begierig Sauerstoff an, und gehen beim Glühen unter Verlust ihrer Säure, wenn dieselbe flüchtig ist, in Zinnsäure über. Aus ihren Auflö-

Zinnoxidulsalze.

sungen wird durch Zink und Kadmium das Zinn metallisch und krystallinisch als sogenannter Zinnbaum gefällt. Schwefelwasserstoff erzeugt in ihren Auflösungen einen schwarzbraunen Niederschlag von Zinnsulfür.

Die Zinnoxidulsalze werden durch Auflösen des Zinns, des Zinnoxiduls, oder des Zinnoxidulhydrats in Säuren dargestellt. Sie sind im Ganzen noch wenig studirt.

#### Zinnsesquioxid: $\text{Sn}_2\text{O}_3$ .

Zinnsesquioxid.

Diese Verbindung, welche von einigen Chemikern nicht als ein eigenthümliches Oxyd, sondern als ein Salz, als zinnsaures Zinnoxidul:  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , betrachtet wird, erhält man beim Kochen von Zinnchlorür mit Eisenoxydhydrat als gelblich weissen, schleimigen Niederschlag, der getrocknet eine gelbliche, körnige, durchscheinende Masse darstellt.

#### Zinnsäure: $\text{SnO}_2$ .

Zinnsäure.

Die Zinnsäure kommt in der Natur als Zinnstein vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reine Zinnsäure darstellt. Dasselbe bildet theils wohlausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems von bräunlicher bis schwarzer Farbe, theils derbe ebenso gefärbte Massen von körniger Textur.

Die künstlich dargestellte Zinnsäure wird je nach ihrer Bereitungsweise in zwei verschiedenen Modificationen erhalten, von welchen die eine mit dem Zinnstein in den Eigenschaften übereinstimmt, die andere sich aber davon unterscheidet. Erstere kann in mit denen des Zinnsteins übereinstimmenden Krystallen als künstlicher Zinnstein erhalten werden, indem man über amorphe künstlich dargestellte Zinnsäure bei Glühhitze einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Letztere nennt man gewöhnliche oder a. Zinnsäure, erstere aber b- oder Metazinnsäure.

a- oder gewöhnliche Zinnsäure.

a. Zinnsäure. Wird durch Vermischen von Zinnchlorid mit Wasser und Kochen als ein voluminöser weisser Niederschlag erhalten, der sich beim Trocknen im luftleeren Raume in ein seidenglänzendes weisses Pulver verwandelt.

In diesem Zustande hat die Zinnsäure die Formel  $\text{SnO}_2 \cdot \text{HO}$ . Beim Erwärmen geht sie, ohne ihr Wasser zu verlieren, in Metazinnsäure über.

Die a- oder gewöhnliche Zinnsäure löst sich in Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure auf, aus diesen Auflösungen wird sie aber beim Kochen wieder gefällt.

b Zinnsäure. Metazinnsäure.

b. Zinnsäure. Metazinnsäure. Wird durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure als weisses Pulver erhalten, welches in Salpetersäure vollkommen unlöslich ist. Beim Erhitzen wird es vorübergehend gelb.

Die Zinnsäure ist mit der Kiesel- und Zirkonerde isomorph.

### Verbindungen der Zinnsäure mit Basen. Zinnsaure Salze.

Dieselben sind im Ganzen noch wenig studirt. Man erhält sie durch Zinnsaure Salze.  
Auflösen der beiden Modificationen der Zinnsäure in wässrigen Alkalien als zinnsaure Alkalien, und aus diesen durch reciproke Affinität die übrigen Salze. Sie sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph. Die a. zinnsauren Salze enthalten auf 1 Aeq. Zinnsäure 1 Aeq. Basis.

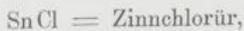
Zinnsaures Kali erhält man krystallisirt durch Erhitzen von Bleioxyd mit Kalilauge und Zinn; durch Auflösen von a. Zinnsäure in Kalilauge, und Verdampfen der Lösung im luftleeren Raume erhält man farblose Säulen des Salzes  $\text{KO, SnO}_2 + 3\text{aq.}$

### Verbindungen der Zinnsäure mit Säuren. Zinnoxysalze.

Gegen starke Säuren verhält sich die a. Zinnsäure als Basis, und bildet damit die Zinnoxysalze, die in den Auflösungen der a. Zinnsäure in Säuren enthalten sind. Zinnoxysalze. Auch durch Oxydation der Zinnoxysalze an der Luft bilden sie sich. Sie sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen noch wenig studirt. Beim Kochen werden sie unter Abscheidung der Zinnsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihren Auflösungen gelbes Zinnsulfid. Alkalien fällen daraus Zinnsäurehydrat; dieses hat, sowie das Thonerdehydrat, die Eigenschaft, mit gewissen organischen Farbstoffen schön gefärbte unlösliche Verbindungen einzugehen, eine Eigenschaft, von der man in der Färberei Nutzen zieht. Glasflüsse macht die Zinnsäure weiss und undurchsichtig, man benutzt sie daher auch in der Glasfabrikation zur Darstellung des Milchglases und Emails.

### Verbindungen des Zinns mit Chlor.

Sie sind dem Oxydul und der Zinnsäure proportional zusammengesetzt.



Zinnchlorür:  $\text{SnCl}$ .

Im wasserfreien Zustande stellt das Zinnchlorür eine feste, weisse, Zinnchlorür.  
durchscheinende Masse dar, welche bei  $250^\circ\text{C.}$  schmilzt, und bei stärkerer Hitze sich sublimiren lässt. Man erhält das wasserfreie Zinnchlorür.

rür durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgas, oder durch Sublimation des geschmolzenen wasserhaltigen.

Zinnsalz  
der Färber.

Durch Auflösen von Zinn in Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung erhält man wasserhaltiges Zinnchlorür, zusammengesetzt nach der Formel:  $\text{SnCl} + 2 \text{aq}$ . Dasselbe bildet grosse, klare Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind, und wegen ihrer Anwendung in der Färberei im Grossen bereitet, und unter dem Namen Zinnsalz in den Handel gebracht werden.

Die wässrige Auflösung des Zinnchlorürs zersetzt sich an der Luft, unter Abscheidung eines weissen Pulvers, und ist überhaupt nur dann klar, wenn sie mit luftfreiem Wasser bereitet wurde. Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reductionsmittel, und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Theil, so z. B. wird Silber und Quecksilber aus den Salzen durch Zinnchlorür reducirt.

#### Zinnchlorid: $\text{SnCl}_2$ .

Zinnchlorid.

Das Zinnchlorid ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,28 specif. Gewicht, welche bei  $120^\circ \text{C}$ . siedet, und sich daher destilliren lässt. Mit wenig Wasser vermischt, erstarrt sie zu einem krystallisirten Hydrat, mit viel Wasser vermischt und gekocht, setzt sich das Zinnchlorid in Chlorwasserstoffsäure und sich ausscheidende Zinnsäure um:  $\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 2 \text{HCl}$ .

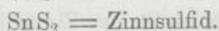
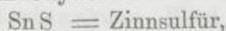
Das Zinnchlorid bildet sich durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Zinn. Zinnfolie in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu Zinnchlorid, auch durch Destillation eines Gemenges von Zinnfeile und Quecksilberchlorid wird es erhalten. Behandelt man Zinnchlorür mit Chromsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der Zinnchlorid mit 3 Aeq. Krystallwasser anschießt. In Lösung erhält man es durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von Zinnchlorür, oder durch Auflösen von Zinn in Königswasser.

Mit Chlormetallen der Alkalien bildet das Zinnchlorid krystallisirbare Doppel-Haloidsalze. Das Doppelsalz, Zinnchlorid-Chlorammonium:  $\text{SnCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$ , wird in der Kattendruckerei gebraucht.

Mit Brom und Jod vereinigt sich das Zinn zu Verbindungen, die den Chlorverbindungen dieses Metalls analog sind.

#### Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

Sie entsprechen dem Oxydul und der Zinnsäure, nämlich:



Zinnsulfür.

Das Zinnsulfür:  $\text{SnS}$ , erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür, oder einem Zinnoxydulsalz durch Schwe-

felwasserstoff; durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blättrig-krystallinische Masse.

Das Zinnsulfid:  $\text{SnS}_2$ , entsteht als hellgelber Niederschlag durch Fällung einer Zinnchlorid- oder Zinnsäurelösung mittelst Schwefelwasserstoff. In glänzenden goldgelben Krystallblättern erhält man diese Verbindung, indem man durch eine bis zur Rothgluth erhitzte Röhre gleichzeitig den Dampf von Zinnchlorid und Schwefelwasserstoffgas streichen lässt. Im Grossen fabrikmässig durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt, führt es den Namen Musivgold, und wird zum Bronziren angewendet.

Das Zinnsulfid ist eine Sulfosäure, und bildet mit den Schwefelalkalimetallen leicht lösliche krystallisirbare Sulfosalze.

Das Zinnsulfid ist ein Bestandtheil des Zinnkieses, eines meist derb, zuweilen aber auch in tesseralen Krystallen vorkommenden Minerals von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, welches ausserdem noch Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält.

### Legirungen des Zinns.

Das Zinn legirt sich mit vielen Metallen sehr leicht, und ist ein Bestandtheil zahlreicher technisch angewandter Legirungen.

Legirungen  
des Zinns.

So sind das Glockenmetall, das Kanonenmetall und die Medaillen-Bronce Legirungen von Kupfer und Zinn. Mannheimer Gold ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Zink, ebenso die Statuen-Bronce.

Britanniametall ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Antimon.

Das Schnellloth der Klempner besteht aus Zinn und Blei.

Der Spiegelbeleg ist Zinnamalgam, d. h. eine Legirung von Zinn und Quecksilber, u. s. w.

Das gewöhnliche zu Geräthschaften verarbeitete Zinn ist stets mit etwas Blei legirt, und enthält etwa  $\frac{1}{6}$  des letzteren.

Die Anwendungen des Zinns sind bekannt, namentlich auch die zum Verzinnen des Kupfers und Eisenblechs, wobei es geschmolzen auf die reinen Metallflächen aufgetragen wird.

### T i t a n.

Symb. Ti. Aeq. 25. Specif. Gewicht?

Das Titan kennt man bis jetzt nur als graues, schweres, dem Eisen ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Glanze zu Titansäure verbrennt, schon bei  $100^\circ \text{C}$ . das Wasser zersetzt und von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird.

Eigen-  
schaften,  
Vorkom-  
men, Dar-  
stellung.

Das Titan findet sich in der Natur nicht gediegen, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in mehreren Mineralien. Die wichtigeren Mineralien, in welchen Titan enthalten ist, sind folgende: Anatas und Rutil, Titansäure enthaltend; auch der Brookit enthält fast reine Titansäure; — Titanit: Kieselsaurer Kalk mit Titansäure; — Perowskit: — Titansaure Kalk; — Aeschynit, Titansäure, Niobsäure, Cer- und Lanthanoxyde enthaltend, — und endlich Titaneisen: Titansaures Eisenoxydul.

Das Titan wurde bisher nur durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium erhalten.

Das Titan wurde 1791 von Gregor im Titaneisen entdeckt. Klaproth wies es bald darauf im Rutil nach, und studirte seine chemischen Verhältnisse genauer.

### Verbindungen des Titans.

Die wichtigeren sind:

Die Titansäure:  $TiO_2$ ,

Stickstoff-Titan:  $Ti_3N_2$ ,

Cyan-Stickstofftitan:  $TiCy, 3Ti_3N_2$ ,

Titanchlorid:  $TiCl_2$ .

Titansäure,

Die Titansäure kommt in der Natur mehr oder weniger rein als Rutil, Anatas und Brookit vor.

Als Rutil bildet sie gelblich- oder röthlichbraune, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems. Als Anatas bildet sie zwar ebenfalls quadratische Krystalle, welche sich aber nicht auf die des Rutils zurückführen lassen; als Brookit endlich krystallisirt sie im rhombischen Systeme, sie ist demnach trimorph.

sie ist  
trimorph.

Künstlich dargestellt, ist die Titansäure entweder ein weisses Pulver, welches beim Glühen gelb und braun wird, aber nicht schmilzt, oder sie stellt Krystalle dar, welche mit denen des natürlich vorkommenden Rutils übereinstimmen; in letzterer Form erhält man sie durch Glühen der amorphen Titansäure in einem Strome von Chlorwasserstoffgas, oder noch vollkommener dem Rutil gleichend durch Zersetzung des titansauren Zinnoxiduls durch Kieselerde in der Glühhitze. Die Titansäure ist, geglüht, in Säuren und Alkalien löslich. Die titansauren Salze kommen theils natürlich vor, wie im Sphen oder Titanit als titansaure Kalk, und im Titaneisen als titansaures Eisenoxydul, theils werden sie durch Zusammenschmelzen oder auch auf nassem Wege künstlich erhalten. In Wasser sind sie meistens unlöslich.

Die Titansäure bildet sich beim Verbrennen des Titans an der Luft, wird aber gewöhnlich aus Rutil auf einem ziemlich umständlichen Wege dargestellt.

Stickstofftitan erhält man durch Glühen von Titanchlorid-Ammoniak in einem Strome von Ammoniakgas in violett-kupferfarbenen Schüppchen von vollkommenem Metallglanz. Diese Verbindung ist  $Ti_3 N_2$ . Es bestehen aber auch Verbindungen  $TiN$  und  $Ti_5 N_3$  und kann sich das Titan auch direct mit dem Stickstoff vereinigen.

Stickstofftitan.

Cyanstickstofftitan, dessen Zusammensetzung erst in der organischen Chemie ihre Erläuterung findet, muss insofern besonders erwähnt werden, als sich diese Verbindung nicht selten in Hohöfenschlacken in kupferrothen, stark glänzenden Würfeln vorfindet.

Cyanstickstofftitan.

Titanchlorid erhält man durch Glühen von Rutilpulver und Kohle in trockenem Chlorgas. Es ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum.

Titanchlorid.

Das Titan und seine Verbindungen bieten bisher ausser ihrem theoretischen kein weiteres Interesse dar.

### Tantal. Niobium. Vanad.

Tantal Ta. Aeq. 68,8. Niobium Nb. Aeq. ? Vanad V. Aeq. 68,6.

Diese Metalle sind sehr selten, und ohne praktisches Interesse.

Tantal wurde von Hatchett, Niobium von H. Rose und Vanad von Sefström entdeckt.

Die beiden erstgenannten Metalle finden sich als Säuren, Tantal säure und Niobsäure, in Verbindung mit Basen in mehreren unter dem Namen Tantalite oder Columbite zusammengefassten Mineralien, die im Ganzen selten, vorzugsweise bei Bodenmais in Baiern, in Schweden und Nordamerika gefunden werden. Mit Sauerstoff bilden diese Metalle der Zinnsäure und Titansäure ähnliche Säuren.

Das Vanad oder Vanadin findet sich ebenfalls sehr selten als vanadsaures Bleioxyd und Kupferoxyd, und als Einmischung im Uranepecherz und gewissen schwedischen Eisensorten und Eisenerzen. Die Vanadsäure ist braunroth, und bildet mit Basen farblose, gelbe oder rothe Salze. Ihre Formel ist  $VO_3$ .

### Wolfram.

Symb. W. Aeq. 92. Specif. Gewicht 17.

Das Wolfram findet sich in der Natur nur sparsam und nie gediegen, sondern als Wolframsäure an Basen gebunden. Es ist ein stahlgraues, hartes, sprödes, höchst strengflüssiges Metall, welches an der Luft sich

Eigenschaften, Vorkommen, Darstellung.

nicht verändert, aber als Pulver beim Erhitzen an der Luft zu Wolframsäure verbrennt.

Man gewinnt es durch Reduction von Wolframsäure mittelst Kohle oder Wasserstoff in sehr hoher Hitze.

Von seinen Verbindungen ist die wichtigste die Wolframsäure:  $WO_3$ .

Wolfram-  
säure.

Die Wolframsäure stellt ein schön gelbes Pulver oder krystallisirt rechteckige Prismen von dunkelolivengrüner Farbe dar, und bildet mit Basen die wolframsauren Salze. Die Verbindungen mit den Alkalien, durch Auflösen der Wolframsäure in kaustischen Alkalien dargestellt, sind in Wasser löslich, und krystallisirbar. Säuren schlagen aus ihren Auflösungen unreine Wolframsäure nieder. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Wolframsäure zu reducirenden Agentien. Fällt man aus einem löslichen wolframsauren Salz die Wolframsäure, und bringt nun in die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Wolframsäure suspendirt ist, Zink und Salzsäure, so erhält man eine tief blau gefärbte Lösung von wolframsaurem Wolframoxyd:  $WO_2, WO_3$ ; behandelt man wolframsaures Natron mit Wasserstoffgas oder anderen Reductionsmitteln in der Hitze, so bildet sich wolframsaures Wolframoxyd-Natron:  $NaO, WO_3 \cdot WO_2, WO_3$ ; diese Verbindung stellt metallisch glänzende goldgelbe Blättchen dar (Wolframbronze).

Von den wolframsauren Salzen findet sich natürlich der wolframsaure Kalk als Scheelit, der auch künstlich dargestellt werden kann, und das wolframsaure Eisenoxydul-Manganoxydul als Wolfram. Letzteres Mineral ist das häufigste Wolframerz und kann ebenfalls auf künstlichem Wege in den Krystallformen des natürlichen erhalten werden.

Auch Verbindungen des Wolframs mit Schwefel, Chlor und Stickstoff sind bekannt.

Die Wolframsäure wurde von Scheele 1781 als eine eigenthümliche erkannt, das Metall selbst aber erst einige Jahre später von den Gebrüthern De-Lugart isolirt.

## M o l y b d ä n.

Symb. Mo. Aeq. 48. Specif. Gewicht 8,64.

Eigen-  
schaften.

Das Molybdän ist ein silberweisses, stark glänzendes, sprödes Metall. Es ist im höchsten Grade strengflüssig, läuft an der Luft allmählich an, und verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Molybdänsäure. In Salpetersäure und kochender Schwefelsäure löst es sich auf.

Man erhält das Molybdän am besten durch Reduction des Molybdänchlorids mittelst Wasserstoff in hoher Hitze.

Das Molybdän findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern vorzugsweise an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, ein dem äusseren

Ansehen nach dem Graphit sehr ähnliches und früher auch damit verwechseltes Mineral, und ausserdem als molybdänsaures Bleioxyd.

Das Molybdän wurde bereits 1778 von Scheele in der Molybdänsäure als eigenthümliches Metall erkannt. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isolirt.

### Verbindungen des Molybdäns.

Das Molybdän verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff.

Man kennt ein Molybdänoxydul:  $\text{MoO}$ , ein Molybdänoxyd:  $\text{MoO}_2$ , und eine Molybdänsäure:  $\text{MoO}_3$ . Letztere bietet praktisches Interesse dar.

Die Molybdänsäure stellt ein weisses, krystallinisches, stark glänzendes Pulver dar, welches in der Glühhitze schmilzt, und sich in offenen Gefässen als weisser Rauch verflüchtigt. In Wasser ist die Molybdänsäure kaum löslich; auch in Säuren löst sich die geglühte Molybdänsäure wenig auf; die nicht geglühte ist aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. So wie sie im festen Zustande durch Wasserstoff in hoher Temperatur zu Metall reducirt wird, so wird sie auch in ihren Auflösungen durch reducirende Agentien leicht in niedrigere Oxyde übergeführt. Mit Zink und Salzsäure versetzt, färbt sie sich blau, indem sie sich dabei in molybdänsaures Molybdänoxyd verwandelt; zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxydul nieder.

Molybdänsäure.

Mit den Basen bildet die Molybdänsäure wohlcharakterisirte Salze: die molybdänsauren Salze. Dieselben sind farblos oder gelb, meist krystallisirbar und meist in Wasser unlöslich. Nur die molybdänsauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Die Molybdänsäure ist eine ziemlich starke Säure; sie röthet Lackmus, und treibt die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Alkalien aus.

Molybdänsaure Salze.

Man stellt die Molybdänsäure durch Auflösen von Molybdän in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak dar, wobei das Ammoniak entweicht und die Molybdänsäure in Gestalt weisser Blättchen zurückbleibt.

Von den molybdänsauren Salzen sind folgende hier besonders zu erwähnen:

Molybdänsaures Ammoniumoxyd. Das neutrale Salz hat die Formel:  $\text{NH}_4\text{O}, \text{MoO}_3$ . Man erhält es durch Auflösen von Molybdänsäure in überschüssigem concentrirten Ammoniak und Fällen der in einem verschliessbaren Glase enthaltenen Auflösung mit Weingeist. Dieses Salz stellt rechtwinklige vierseitige Prismen dar. Wird seine Lösung abgedampft, so verliert es einen Theil seines Ammoniaks und verwandelt sich in saures molybdänsaures Ammoniak:  $\text{NH}_4\text{O}, 2 \text{MoO}_3$ , ein weisses krystallinisches Pulver.

Molybdänsaures Ammoniak

ist ein sehr empfindliches Reagens auf Phosphorsäure.

Die Auflösung des molybdänsauren Ammoniumoxyds durch Rösten von fein zerriebenem Molybdänglanz (Schwefelmolybdän) und Digestion mit Ammoniak dargestellt, verhält sich gegen Phosphorsäure in sehr charakteristischer Weise, und wird als das empfindlichste Reagens auf letztere Säure angewendet, besonders dann, wenn die Phosphorsäure in saurer Lösung nachgewiesen werden soll.

Setzt man nämlich zur Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks etwas Salzsäure, so bildet sich ein Niederschlag von Molybdänsäure, der von mehr Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Bringt man nun eine Phosphorsäure haltende Lösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und scheidet beim Erwärmen einen schön gelben Niederschlag ab, der Molybdänsäure, Ammoniak und sämtliche Phosphorsäure enthält. Man kann sich daher dieses Verhaltens auch zur Trennung der Phosphorsäure bedienen.

Molybdänsaures Bleioxyd. Gelbbleierz.

Molybdänsaures Bleioxyd. Dieses Salz findet sich in der Natur als Gelbbleierz:  $PbO, MoO_3$ , in schön gelben tetragonalen Krystallen, oder bräunlich gelben derben Massen.

Von den übrigen Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel, Chlor u. s. w. ist das Schwefelmolybdän:  $MoS_2$ , das verbreitetste Molybdänerz; der Molybdänglanz; das Sulfid  $MoS_3$  ist eine Sulfosäure. Mit Chlor bildet das Molybdän ein Chlorür und ein Chlorid; beide sind feste, sublimirbare Körper und werden durch Wasserstoff in starker Glühhitze zu Metall reducirt. Auch eine Stickstoffverbindung des Molybdäns ist dargestellt.

## C h r o m.

Symb. Cr. Aeq. 26,2. Specif. Gewicht 6,8.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Chroms zeigen, je nach seiner Darstellungsweise, einige Verschiedenheiten.

Durch Kohle bei sehr hoher Temperatur aus seinem Oxyde reducirt, ist es ein stahlgraues, ausserordentlich strengflüssiges, nur bei der Hitze der Deville'schen Gebläselampe, und zwar schwieriger wie Platin schmelzbares Metall, welches eine sehr bedeutende Härte besitzt und Glas schneidet. Auf diese Art reducirt, wird es von Salzsäure sehr leicht aufgelöst, von Schwefelsäure aber wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Durch Reduction des Chromchlorids mittelst schmelzenden Zinks gewonnen, ist es ein hellgraues aus kleinen rhomboëdrischen Chromkrystallen bestehendes Pulver, welches an der Luft erhitzt, gelb und blau wie Stahl anläuft, und allmählich sich mit einer grünen Schicht von Chromoxyd bedeckt, im reinen Sauerstoffgase aber unter Funkensprühen beim Erhitzen verbrennt; Salzsäure löst es leicht auf, ebenso Schwefel-

säure beim Erwärmen, Salpetersäure aber ist ohne Einwirkung. Aus dem Chromchlorid durch Reduction mit Natrium dargestellt, bildet das Chrom glänzende Krystalle des tesseralen Systems, welche der Einwirkung aller Säuren, und selbst der des Königswassers, widerstehen.

Vorkommen. Das Chrom findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff, hauptsächlich als Chrom-eisenstein. Vorkommen.

Gewinnung. Das Chrom hat noch keine Anwendung als Metall gefunden; es wird daher auch nicht im Grossen dargestellt. Im Kleinen erhält man es durch Reduction von Chromoxyd durch Kohle bei stärkster Weissgluth, oder durch Reduction von Chromchlorid durch Natrium oder Zink, ebenfalls in hoher Temperatur. Je nach der angewandten Methode der Darstellung besitzt es abweichende Eigenschaften. Gewinnung.

Geschichtliches. Es wurde 1797 von Vauquelin entdeckt. Geschichtliches.

### Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

Es sind drei Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

	Chrom	Sauerstoff
Cr O = Chromoxydul . . . . .	26,2	8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = Chromoxyd . . . . .	52,4	24
Cr O <sub>3</sub> = Chromsäure . . . . .	26,2	24

Diese Verbindungen sind, wie aus ihren Formeln erhellt, dem Eisenoxydul, dem Eisenoxyd und der Eisensäure proportional zusammengesetzt. In der That ist auch das Chromoxydul dem Eisenoxydul, und das Chromoxyd dem Eisenoxyd und der Thonerde isomorph. Auch eine dem Eisenoxyduloxyd entsprechende Verbindung des Chromoxyduls mit dem Chromoxyd existirt, nämlich Cr<sub>3</sub> O<sub>4</sub> oder CrO, Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, so wie es auch wahrscheinlich ist, dass ein Oxyd des Chroms existirt, welches der Uebermangansäure proportional zusammengesetzt ist, die Ueberchromsäure Cr<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, allein es ist noch nicht gelungen, dieses Oxyd, welches sich in Aether mit prachtvoll blauer Farbe löst, zu isoliren. Es bildet sich, wenn saures chromsaures Kali mit Schwefelsäure versetzt mit Wasserstoff-superoxyd behandelt wird. Dagegen erscheint die Existenz eines Chromsuperoxydes Cr O<sub>2</sub> noch zweifelhaft, und dürfte das dafür gehaltene Oxyd als chromsaures Chromoxydul CrO, CrO<sub>3</sub> (2 Cr O<sub>2</sub>) zu betrachten sein.

Das Chromoxydul und Chromoxyd sind Salzbasen. Die Oxyde des Chroms sind durch Wasserstoff nicht, durch Kohle nur schwierig zu Metall reducirbar.

Das Chromoxydul ist sehr wenig bekannt, da es so sehr oxydirbar ist, dass es das Wasser zersetzt.

Chromoxyd:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .Eigen-  
schaften.

Das Chromoxyd stellt ein dunkel grasgrünes, unschmelzbares Pulver dar, welches nach dem Glühen in allen Säuren fast unlöslich ist, oder es bildet grünschwarze, glänzende, sehr harte Krystalle, die mit Thonerde und Eisenoxyd isomorph sind. In Wasser ist das Chromoxyd vollkommen unlöslich, und ertheilt den Glasflüssen eine schön grüne Farbe. Es macht in der That den färbenden Bestandtheil des Smaragds aus, und wird auch als grüne Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht. Das Chromoxyd ist eine Salzbase; es verbindet sich aber auch mit Basen. Das Chromoxyd kann auf sehr verschiedene Weise dargestellt werden. Amorph als grünes Pulver erhält man es durch Glühen von saurem chromsauren Kali mit kohlen-saurem Natron und Salmiak, und Ausziehen der geglühten Masse, wobei das Chromoxyd zurückbleibt, — durch Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul, oder von saurem chromsauren Ammoniumoxyd, — endlich durch Erhitzen von Chromsäure, oder Reduction derselben in Ammoniakgas oder Alkoholdampf. Krystallisirt wird das Chromoxyd erhalten, indem man den Dampf der Chlorchromsäure durch ein zum Glühen erhitztes Rohr leitet, oder durch Glühen eines Gemisches von saurem chromsauren Kali und Kochsalz. Auf erstere Weise dargestellt, zeigt das krystallisirte Chromoxyd zuweilen stark magnetische Eigenschaften (magnetisches Chromoxyd), und eine andere Zusammensetzung, indem es mehr Sauerstoff enthält. Seine Formel aber ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt.

Chromoxyd-  
hydrat.

Chromoxydhydrat. Das Chromoxydhydrat stellt ein bläulich graugrünes Pulver dar, welches sich in Säuren leicht zu Chromoxydsalzen auflöst. Man kann es mit 9 und 3 Aequivalenten Wasser erhalten, welche aber beim Erhitzen weggehen. Das Chromoxydhydrat wird durch Fällung eines Chromoxydsalzes mittelst kaustischer Alkalien als bläulich-grüner Niederschlag erhalten.

Verbindungen des Chromoxyds mit Säuren.  
Chromoxydsalze.Chromoxyd-  
salze.

Die Chromoxydsalze sind schön grün oder violett gefärbt und lassen das Licht mit rother Farbe durch. Dieselben sind nur zum Theil in Wasser löslich; die in Wasser unlöslichen lösen sich meistens in Salzsäure. Ihre wässrigen Lösungen röthen Lackmus. Beim Erhitzen verlieren die Chromoxydsalze ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Einige Salze des Chromoxyds können in zwei verschiedenen gefärbten Modificationen erhalten werden: in einer grünen und in einer violetten Modification. Diese beiden Modificationen zeigen auch gegen Reagentien ein etwas abweichendes Verhalten.

Unter dem Namen Chromgrün kommt ein Chromoxydhydrat als Farbstoff in den Handel, welches durch Glühen eines Gemenges von zweifach chromsaurem Kali und krystallisirter Borsäure und Auswaschen der Schmelze mit Wasser dargestellt wird.

Das aus den violetten Salzen gefällte Chromoxydhydrat (Meta-chromoxydhydrat) bildet mit dem Ammoniak eigenthümliche Doppelverbindungen, die mit Säuren violett- oder rosa-gefärbte Salze geben. Die Lösungen der Chromoxydsalze sind aber immer grün.

Glasflüsse werden durch Chromoxydsalze grün gefärbt.

Die Chromoxydsalze bilden mit anderen Salzen gern Doppelsalze, und es kann das Chromoxyd, als mit der Thonerde und dem Eisenoxyd isomorph, im gewöhnlichen Alaun die Thonerde und im Eisenalaun das Eisenoxyd vertreten.

Die Chromoxydsalze bieten kein besonderes Interesse dar, es soll daher hier auch nur der Chromalaun, ein Chromoxyd-Doppelsalz, näher erwähnt werden.

Schwefelsaures Chromoxydkali:  $\text{KO}, \text{SO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$

#### Chromalaun.

Wenn man saures chromsaures Kali mit Schwefelsäure und Weingeist erwärmt, so wird die anfänglich rothe Auflösung durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd bald grün, und scheidet nach einiger Zeit grosse, tiefviolett bis schwarzroth gefärbte Octaëder aus, den sogenannten Chromalaun. Derselbe verhält sich, abgesehen von seiner Farbe, in allen übrigen Stücken dem gewöhnlichen Alaun vollkommen analog. In Wasser ist er mit grünlich violetter Farbe löslich. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so wird sie grün und enthält dann beide Salze getrennt.

So wie es einen Kali-Chromalaun giebt, so kann man auch einen Natron- und Ammoniak-Chromalaun darstellen.

#### Chromoxyd und Basen.

Da das Chromoxyd eine nur schwache Salzbasis ist, so verhält es sich gegen starke Säuren gewissermaassen als Säure. Daher rührt es, dass der in den Auflösungen der gewöhnlichen Chromoxydsalze durch kaustisches Kali erhaltene Niederschlag von Chromoxydhydrat sich in überschüssigem Kali wieder auflöst. In der Lösung ist ein Salz von Chromoxyd mit Kali enthalten, in welchem das Chromoxyd dieselbe Rolle spielt, wie die Thonerde in den sogenannten Aluminaten (vergl. S. 469). Das gewöhnlichste Chromerz: der Chromeisenstein, ist eine derartige Verbindung. Er ist:

Chromoxyd-Eisenoxydul:  $\text{FeO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ .Chrom-  
eisenstein.

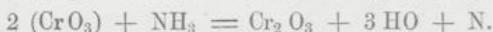
Der Chromeisenstein, ein vorzugsweise in Norwegen und Nordamerika vorkommendes Mineral, bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner oder auch wohl grauschwarzer Farbe, zuweilen aber reguläre Octaëder. Er ist das Material für die Darstellung der meisten Chrompräparate, da aus ihm das saure chromsaure Kali gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die meisten übrigen Chrompräparate ist.

Chromsäure:  $\text{CrO}_3$ .Eigen-  
schaften.

Die reine Chromsäure stellt prachtvoll carmoisinrothe, zuweilen sehr lange Prismen, oder ein schön rothes Krystallpulver dar, ist an der Luft sehr zerfliesslich, schmeckt sauer und ätzend, färbt die Haut braun und löst sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Auf manche thierische Gewebe wirkt sie schrumpfend und erhärtend, so dass davon sehr dünne Durchschnitte gemacht werden können, und sie wird deshalb in der Histologie zur Darstellung mikroskopischer Präparate angewendet. Die hervorragendste Eigenschaft der Chromsäure ist ihre eminente Unbeständigkeit, in Folge deren sie ausserordentlich leicht einen Theil ihres Sauerstoffs verliert, und sich in Chromoxyd verwandelt.

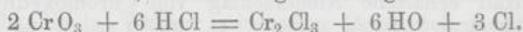
Die Chrom-  
säure ist  
ein ener-  
gisches  
Oxydations-  
mittel.

Bis über den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. Sie wird ferner zu Chromoxyd reducirt durch die meisten organischen Stoffe, so namentlich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Papier, weshalb sie nicht durch Papier filtrirt werden darf, — durch Zucker, Weingeist u. s. w.; leitet man in ein vollkommen trockenes abgestutztes Proberöhrchen, auf dessen Boden sich etwas vollkommen trockene Chromsäure befindet, einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so wird sie lebhaft glühend, und verwandelt sich in Chromoxyd:



Die Reduction der Chromsäure durch gewisse organische Substanzen ist zuweilen ebenfalls von so heftiger Erhitzung begleitet, dass letztere sich entzünden (Alkohol, Aether).

Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chromsäure beim Erhitzen in Chromchlorid verwandelt, wobei sich gleichzeitig Chlor entwickelt:



Die Chromsäure ist eine starke Säure, und bildet mit Säuren die chromsauren Salze.

Man erhält die Chromsäure durch Zersetzung von saurem chromsauren Kali mit concentrirter Schwefelsäure. Es wird hierbei saures schwefelsaures Kali gebildet, welches gelöst bleibt, während die Chromsäure sich allmählich in Krystallen ausscheidet.

Verbindungen der Chromsäure mit Basen.  
Chromsaure Salze.

Die chromsauren Salze sind alle roth oder gelb, zum Theil sehr schön gefärbt (daher der Name Chrom). In Wasser sind sie zum grossen Theil unlöslich, und werden meist beim Glühen zersetzt. Mit den Alkalien bildet die Chromsäure gut krystallisirte neutrale und saure den analogen schwefelsauren Verbindungen isomorphe Salze. Die neutralen chromsauren Alkalien sind schön gelb, die sauren prächtig orangeroth gefärbt, dieselben Färbungen zeigen ihre Lösungen. Die chromsauren Alkalien sind in Wasser löslich. In den Auflösungen derselben bewirken die meisten Metalloxyde sehr charakteristische Niederschläge von unlöslichen chromsauren Salzen. Essigsäures Bleioxyd einen schön gelben von chromsaurem Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd einen dunkelrothen von chromsaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydsalze endlich einen hellrothen von chromsaurem Quecksilberoxyd, Barytsalze ebenfalls einen gelben von chromsaurem Baryt, und Wismuthoxydsalze einen solchen von chromsaurem Wismuthoxyd.

Chromsaure Salze.

Durch reducirende Agentien werden die Auflösungen der chromsauren Salze bei Gegenwart einer stärkeren Säure, von Schwefelsäure z. B. zu Chromoxydsalzen reducirt, auch durch Schwefelwasserstoff erfolgt Reduction.

Von den chromsauren Salzen kommt das chromsaure Bleioxyd natürlich vor, alle übrigen werden künstlich dargestellt.

Besondere Erwähnung verdienen:

Neutrales chromsaures Kali:  $\text{KO, CrO}_3$ .

Schön hellgelbe, glänzende Krystalle von derselben Form wie die des neutralen schwefelsauren Kalis, in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Beim Erhitzen schmilzt es.

Neutrales chromsaures Kali.

Das neutrale chromsaure Kali geht auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu seiner Lösung sogleich in das saure Salz über.

Man erhält es fabrikmässig, indem man den fein gepulverten Chrom-eisenstein mit Pottasche und Salpeter zusammenschmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt. Im Kleinen, indem man eine Auflösung von saurem chromsauren Kali so lange mit kohlen-saurem Kali versetzt, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat.

Das neutrale chromsaure Kali ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen chromsauren Salze, und wird ausserdem in der Färberei angewendet.

Saures chromsaures Kali:  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$ .Saures  
chrom-  
saures  
Kali.

Dieses Salz bildet schöne dunkel-orangerothe grosse Krystalle: rechtwinklig-vierseitige Tafeln und Säulen, die sich zu einem gelbrothen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt leicht ohne sich zu zersetzen, schmeckt bitterlich-metallisch, röthet Lackmus, und löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe auf. Aus einer heissgesättigten Lösung des Salzes fällt Schwefelsäure die Chromsäure; mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Chromoxyd-Kali, Wasser und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Sauerstoffgases. Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird es theilweise zu Chromoxyd reducirt, mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt giebt es Chromalaun. Versetzt man eine Wasserstoffsperoxyd enthaltende Flüssigkeit mit Aether und einigen Tropfen einer Mischung von saurem chromsauren Kali und concentrirter Schwefelsäure, und schüttelt um, so bildet sich Ueberchromsäure, welche den Aether prachtvoll blau färbt, vergl. S. 117 und 593 (empfindliche Reaction auf Wasserstoffsperoxyd).

Das saure chromsaure Kali erhält man, indem man die Auflösung des neutralen Salzes mit Salpetersäure ansäuert und abdampft. Es ist in der Technik zur Herstellung mehrerer wichtiger gelber und rother Farben, in der Medicin als Heilmittel, und in der Mikroskopie zur Präparation mikroskopischer Objecte angewandt.

## Chromsaures Ammoniumoxyd.

Chrom-  
saures  
Ammoniak.

Es giebt ein neutrales und ein saures Salz. Ersteres bildet gelbe, letzteres granatrothe Krystalle. Das saure chromsaure Ammoniumoxyd verwandelt sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen in Chromoxyd.

Chromsaurer Baryt:  $\text{BaO}, \text{CrO}_3$ .Chrom-  
saurer  
Baryt.

wird durch Fällung von chromsaurem Kali mit einem löslichen Barytsalz erhalten, stellt ein hellgelbes, in Wasser schwerlösliches Pulver dar, und kommt als gelbe Farbe zuweilen unter dem Namen gelber Ultramarin in den Handel.

Chromsaures Bleioxyd:  $\text{PbO}, \text{CrO}_3$ .Chrom-  
saures  
Bleioxyd.  
Rothbleierz.

Das chromsaure Bleioxyd bildet das Rothbleierz, eines der selteneren Bleierze, und stellt als solches entweder sehr schön gelbrothe Krystalle des klinorhombischen Systems, oder derbe körnige Massen dar.

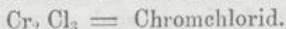
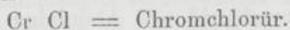
Künstlich durch Fällung von essigsauerm Bleioxyd mit saurem chromsauren Kali dargestellt, ist es ein sehr schön gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches als die schönste gelbe Malerfarbe unter

dem Namen Chromgelb oder Königsgelb bekannt ist. Beim Erhitzen schmilzt das chromsaure Bleioxyd ohne Zersetzung und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunrothen, strahligen Masse, welche sich zu einem braunrothen Pulver zerreiben lässt. Dergleichen geschmolzenes chromsaurer Bleioxyd findet zur Analyse organischer Körper: zur sogenannten Elementaranalyse, Anwendung.

Auch ein basisch-chromsaurer Bleioxyd:  $2 \text{PbO}, \text{CrO}_3$ , existirt. Es ist zinnoberroth, wird beim Glühen schwarz, und nimmt beim Erkalten eine prächtig rothe Farbe an. Man erhält es am besten durch Schmelzen des neutralen chromsauren Bleioxyds mit Salpeter. Es findet unter dem Namen Chromroth ebenfalls als Malerfarbe Anwendung. Chromroth.

### Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern.

Hier sind zunächst nur die Verbindungen des Chroms mit Chlor zu erwähnen. Sie sind:



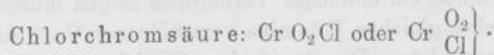
Eine der Chromsäure proportionale Verbindung konnte bisher noch nicht dargestellt werden.

Das Chromchlorür ist sehr wenig beständig, weiss und in Wasser mit blauer Farbe löslich. Man erhält es durch Glühen von Chromchlorid in Wasserstoffgas. Chromchlorür.

### Chromchlorid: $\text{Cr}_2 \text{Cl}_3$ .

In Auflösung erhält man das Chromchlorid durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure. Die grüne Lösung verhält sich wie ein Chromoxydsalz. Abgedampft, hinterlässt sie eine grüne zerfliessliche Masse: wasserhaltiges Chromchlorid:  $\text{Cr}_2 \text{Cl}_3 + 9 \text{aq}$ . Chromchlorid.

Wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in Chlorgas glüht, so erhält man ebenfalls Chromchlorid in Gestalt prächtiger pfirsichblüthrother glänzender Blätter und Krystallschuppen. Das so erhaltene Chromchlorid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber darin auf Zusatz einer Spur Chromchlorür sogleich unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit auf.



Diese merkwürdige Verbindung, auch wohl Chromaichlorid genannt, erhält man durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges von Kochsalz und neutralem chromsauren Kali mit Schwefelsäure. Chlorchromsäure.

Sie stellt eine blutrothe, bei  $120^\circ \text{C}$ . siedende und an der Luft dicke, erstickende gelbrothe Dämpfe ausstossende Flüssigkeit dar. Mit