

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 vorwiegender 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 wirken 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: 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: 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: FeO, 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 kohlensaure Eisenoxydul ein Bestandtheil vieler Eisensäuerlinge und Stahlquellen, zu deren bekanntesten die von Pyrmont, Bocklet, Schwalbach, Spaa, Steben u. a. m. zählen. In Folge der Zersetzung, welche auch hier das kohlensaure Eisenoxydul 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 Eisenoxydhydrat.

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°C. Dabei zerfallen sie zu einem weissen Pulver von wasserfreiem schwefelsauren 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 theilweise Oxydation zu schwefelsaurem Eisenoxyd statt, welches zum Theil, die Lösung gelbfärbend, gelöst bleibt, zum Theil aber als basisch-schwefelsaures 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°C. aus seinen Auflösungen krystallisiren lässt, so enthalten die sich ausscheidenden Krystalle nur 4 Aeq. Krystallwasser.

Vorkom-
men und
Darstellung.

Der Eisenvitriol findet sich als secundäres Erzeugniss, durch Oxydation 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 Würfelerz 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.

Kieselsau-
res Eisen-
oxydul.

Eisenoxyd: Fe_2O_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 Eisenoxysalzen.

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

Eiseno
Bei n
gebildeD
angewa
gehört
MV
gem E
braun
getroc
darste
findet
braun
von d
lich a
eisenI
so wie
haltig
finden
Luft
menI
reitet
hydr
nikve
unlös
mach

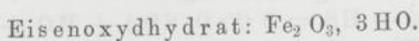
Eisen

oder
rothg
schma
wenn
1 Ae

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 kohleisuren Alkalien, so bildet sich ein gelbbrauner, 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 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*.

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 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-

Eisenoxydhydrat.

Brauneisenstein.

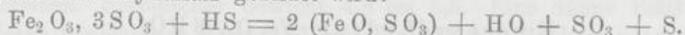
Der Rost ist Eisenoxydhydrat.

Das Eisenoxydhydrat ist das sicherste Gegengift bei Arsenikvergiftungen.

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

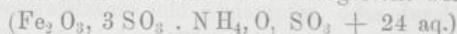
Eisenalaun.

Eisenalaun.

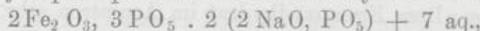
Dieses Salz, dessen schon bei dem Alaun Erwähnung geschah, bildet blass amethystfarbene Octaëder, von derselben Form wie die des Alauns. In Wasser löslich, aber sich schon bei einer Temperatur von 30° C. selbst in Auflösung zersetzend.

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: Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 , 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 6FeO , Fe_2O_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: 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: 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° 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: 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: Fe_2J_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
FeS = Einfach-Schwefeleisen	28	: 16
Fe_2S_3 = Anderthalb-Schwefeleisen	56	: 48
FeS_2 = Zweifach-Schwefeleisen	28	: 32

Einfach-Schwefeleisen: 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: Fe_2S_3 .

Anderthalb-Schwefeleisen.

Es ist im Kupferkies, einem Mineral enthalten, dessen Zusammensetzung durch die Formel Fe_2S_3 , 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°C . erwärmtes Eisen leitet.

Graugelbe, metallisch aussehende Masse.

Zweifach-Schwefeleisen: 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: FeS , Fe_2S_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°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 Fe_7S_8 ausgedrückt wird. Wahrscheinlich ist er eine Verbindung von Einfach-Schwefeleisen mit Anderthalb- oder Zweifach-Schwefeleisen: (5FeS , Fe_2S_3 , oder 6FeS , FeS_2). Der Magnetkies krystallisirt im hexagonalen Systeme, ist von bronzegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch.

Magnetkies Fe_7S_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, Fe_3N , 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 ₂ O ₃ = 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-
saures
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: Ni_2O_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: NiCl .

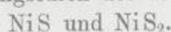
Chlor-
nickel.

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, 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, 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, Ni_2As , Rotharseniknickel und Weissarseniknickel, NiAs_2 . Der Kupfernickerl, das häufigste Nickelerz, ist ebenfalls Ni_2As .

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: 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: 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 phosphorsäure 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°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 kohlenaures 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.

Kieselsaures
Kobaltoxy-
dul.
Smalte.

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.

Kobaltoxyd: Co_2O_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: Co_3O_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 Co_3O_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
 Co_3O_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: 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.

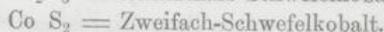
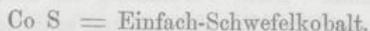
Die Auflösung des Kobaltchlorürs wird mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim jedesmaligen Erwärmen blau, dann aber wieder unsichtbar. Die sogenannte sympathetische Dinte, welche dieses Verhalten 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:



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 CoS_2 , 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, CoAs , das gewöhnlichste Kobalterz, ferner als Arsenik-
kobaltkies, CoAs_3 , und es gehört hierher auch der Glanzkobalt,
 CoS_2 , 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 ₂ O ₃ = Manganoxyd	55	24
Mn ₃ O ₄ = Manganoxyduloxyd	82,5	32
Mn O ₂ = Mangansuperoxyd	27,5	16
Mn O ₃ = Mangansäure	27,5	24
Mn ₂ O ₇ = Uebermangansäure	55	56

Auf 1 Aeq. Mangan kommen sonach in diesen Oxyden 1, 1^{1/3}, 1^{1/2}, 2, 3, 3^{1/2} 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.

Psilomelan.

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

Mangansäure: MnO_3 .

Mangan-
säure.

Die Mangansäure ist im freien Zustande nicht bekannt.

Mangan-
saurer Kali.

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,

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: Mn_2O_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, dunkelpurpurrothen 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 welchen 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: $3H + SO_2 = 2HO + HS$; der Schwefelwasserstoff aber setzt sich mit unzersetzter schwefliger Säure in Pentathionsäure und Wasser um: $5HS + 10SO_2 = 3S_5O_5 + 5HO$.

Eigen-
schaften.

Vorkommen. Gediegenes 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: Zn O.

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.

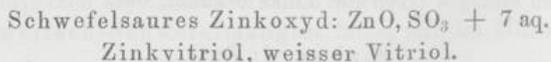
Verbindungen des Zinkoxyds mit Säuren. Zinkoxydsalze.

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.

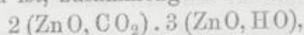
Kohlensaures Zinkoxyd: ZnO, CO_2 ,

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 Rhomboedern 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.

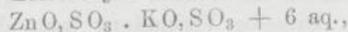


sonach eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat.

Kieselsaures Zinkoxyd

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

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 Chlorzink. schmelzbar, und in starker Glühhitze flüchtig und sublimirbar. An der

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 ^{Legirungen des Zinks.} 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, ^{Eigen-} dass es genügen wird, nur die abweichenden anzuführen. ^{schaften.}

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. ^{Vorkommen und Gewinnung.} 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 ^{Geschichtliches.} 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- ^{Kadmiumoxyd.} 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 Kadmiumsalze 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 Kadmiumsalzauflösung 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
$Pb_2O_3 =$ Bleisesquioxid	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 Bleisesquioxid 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 ^{Bleioxyd.} 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 ^{Bleioxydhydrat.} 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 ^{Bleioxydsalze.} 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 Vesuvs 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: 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°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 BiO_4 dargestellt, aber nicht genauer studirt.

Wismuthoxydul: 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: 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 Schmelztiiegel 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: 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-Bezanec, Anorganische Chemie.

Die Wis-
muth-
oxydsalze
sind giftig.

Neutrales
salpeter-
saurer
Wismuth-
oxyd.

Basisch-
salpeter-
saurer
Wismuth-
oxyd.

Wismuth-
säure.

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

Wismuth-
saure Salze.

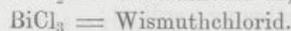
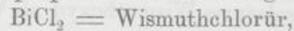
Die wismuthsauren Salze sind noch sehr wenig gekannt. Nur die wismuthsauren Alkalien sind in Wasser mit rother Farbe löslich. Mit Wismuthoxyd vereinigt sich die Wismuthsäure in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen: BiO_3 , BiO_5 , hat man früher für ein eigenthümliches Oxyd, für Wismuthsuperoxyd, 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: 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: BiTe_3 .

Diese Verbindung bildet ein sehr seltenes Mineral, den Tetrady-
 mit, der derbe Massen von körniger Zusammensetzung oder hexagonale,
 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, zu-
 weilen auch Silber.

Tellur-
wismuth.

Legirungen des Wismuths.

Das Wismuth legirt sich mit sehr vielen Metallen, und ist ein Be-
 standtheil mehrerer technisch sehr wichtiger Legirungen. Die Legirun-
 gen des Wismuths mit Blei und Zinn sind ausserordentlich leicht schmelz-
 bar, einzelne so leicht, dass sie schon in kochendem Wasser schmelzen.
 Eine solche Legirung ist das sogenannte Rose'sche leichtflüssige
 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.

Legirun-
gen des
Wismuths.

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-
 wöhnlich kupferroth genannt wird, aber verschiedene Nüancen zeigt. So
 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, auswal-
 zen 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 anfan-
 gender Weissglühhitze.

Eigen-
schaften.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydirt es sich an feuchter
 an der Oberfläche ziemlich rasch, indem es sich mit einem grünen Ueber-
 zuge, 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
Cu_2O = Kupferoxydul	63,4	8
Cu O = Kupferoxyd	31,7	8
Cu_2O_3 = Kupfersäure	63,4	24

Nur die beiden ersten Oxyde sind näher studirt.

Kupferoxydul: Cu_2O .

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: 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: 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° 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-

Kupferlasur:
2 (Cu O,
CO₂),
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 krystallisiert, 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 krystallisiert 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: 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 Cu Cl , 3 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 dargebotenen 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,
 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.

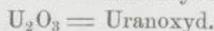
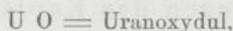
Das Uran ist ein sehr hartes, aber etwas schiedebares Metall von der Farbe und dem Glanze des Nickels oder Eisens, und läuft an der Luft gelblich an. Im fein vertheilten Zustande stellt es ein schwarzes Pulver dar. In der Weissgluth schmilzt es, an der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit grossem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