ZWEITER THEIL.

METALLE.

sog
me
abg
Un
In
Ch
Me
zei
all
au
tig
Me
un

de
hu
vie
sch
bu
tu

de
be
er

sp
Ge
me

Allgemeine Betrachtungen.

Die zweite Abtheilung der Elemente oder Grundstoffe umfasst die sogenannten Metalle. Wir haben zu den Metalloiden diejenigen Elemente gezählt, welchen die charakteristischen Eigenschaften der Metalle abgehen; als solche aber haben wir bezeichnet den eigenthümlichen Glanz, Undurchsichtigkeit und die Fähigkeit, Wärme und Elektricität zu leiten. In der That ist man bei dem Mangel der Metalloide an gemeinsamen Charakteren genöthigt, ihre Definition negativ zu fassen, während die Metalle bei aller Verschiedenheit und Mannigfaltigkeit, welche sie sonst zeigen, doch so viel Uebereinstimmung besitzen, dass man bei ihnen von allgemeinen Charakteren sprechen kann. Doch ist zu bemerken, dass auch hier Uebergänge bestehen und einzelne Elemente der Zwieschlächtigkeit ihrer Charaktere halber ebenso gut zu den Metallen wie zu den Metalloiden gezählt werden können, so namentlich Arsen, Antimon und Tellur.

Da eine übersichtliche Darstellung des allgemeinen Charakters und der Eigenschaften der Metalle überhaupt, sowie ihrer wichtigeren Beziehungen gestatten wird, uns bei der Betrachtung der einzelnen Metalle viel kürzer zu fassen und auch dem Lernenden das Studium dieser Abschnitte dadurch wesentlich erleichtert wird, so wollen wir der Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen allgemeine Betrachtungen vorangehen lassen.

Eigenschaften der Metalle. Indem wir bei der Betrachtung der Eigenschaften der Metalle mit ihren sogenannten physikalischen beginnen, sind es vorzugsweise folgende, die eine ausführliche Erwähnung erfordern: Eigenschaften der Metalle. Physikalische.

1. Alle Metalle zeigen im reinen Zustande einen eigenthümlichen spiegelnden Glanz, den sogenannten Metallglanz, wie ihn z. B. Silber, Gold, Quecksilber in ausgeprägtem Grade darbieten. Dieser Glanz ist mehr oder weniger allen Metallen ohne Ausnahme zukommend, doch Metallglanz.

nur dann, wenn sie compacte Massen bilden, während sie in feinvertheiltem, gepulvertem Zustande ihn nicht besitzen, sondern dann graue oder schwarze Pulver darstellen, die erst, wenn sie unter dem Polirstahl behandelt, oder wenn sie zum Schmelzen erhitzt werden, diesen Glanz wieder annehmen. So ist das Silber im feinvertheilten Zustande ein wenig scheinbares schwarzgraues Pulver.

Verhalten gegen Wärme und Elektricität.

2. Alle Metalle sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter, jedoch in sehr ungleichem Grade. So ist das Silber ein besserer Wärmeleiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w.; die Wärmeleitungsfähigkeit des Silbers verhält sich zu der des Wismuths wie 1000 : 18. Ganz ähnlich verhalten sich die Metalle in Bezug auf ihre Elektricitätsleitungsfähigkeit. Das Leitungsvermögen der Metalle für die Elektricität ist nämlich dem für die Wärme sehr ähnlich. So ist auch hier das Silber ein besserer Leiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w. Auch hier ist übrigens der compacte Zustand der Metalle sehr wesentlich und leiten sie im feinvertheilten Zustande viel weniger.

Aggregatzustand und Farbe.

3. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle übrigen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur fest, nur das Quecksilber ist flüssig. Sie sind im compacten Zustande weiss oder farblos, zuweilen ins Blaue oder Graue ziehend. Nur Gold, Kupfer, Calcium und Strontium haben bestimmte Farben. Viele Metalle kennt man im krystallisirten Zustande und wahrscheinlich sind alle unter gewissen Bedingungen krystallisationsfähig. Die meisten krystallisiren in Formen, welche dem regulären oder tesseralen Systeme angehören (Würfel, Octaëder) und nur wenige, z. B. Wismuth, in Rhomboëdern. Gold, Silber, Kupfer findet man natürlich krystallisirt. Auch dann, wenn die Metalle keine ausgesprochene Krystallform besitzen, zeigen sie meist ein krystallinisches Gefüge, d. h. auf Bruch- und Schnittflächen ein grobkörniges Ansehen.

Krystallform.

Undurchsichtigkeit.

4. Die Metalle besitzen die Eigenschaft der Undurchsichtigkeit in hohem Grade und lassen selbst in Gestalt äusserst dünner Blättchen kein Licht durch; eine Ausnahme hiervon macht das Gold, welches als Blattgold, in Gestalt ausserordentlich feiner Blättchen das Licht mit grüner Farbe durchlässt.

Schmelzbarkeit.

5. Alle Metalle sind schmelzbar, d. h. nehmen unter gewissen Temperaturen flüssigen Aggregatzustand an. Diese Temperaturen aber sind bei den verschiedenen Metallen ausserordentlich verschieden. So nimmt das Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, diesen Aggregatzustand schon bei einer Temperatur von — 39° C. an, während es unter dieser Temperatur fest ist; es schmilzt sonach bei — 39° C.; Zinn dagegen schmilzt bei + 235°, Silber bei + 1000°, Gold bei + 1250° C., und Platin kann nur durch die stärksten Hitzegrade geschmolzen werden.

6. Einige Metalle können wir nicht allein flüssig, sondern auch gasförmig machen, indem wir sie bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzen. Solche Metalle nennen wir flüchtig, oder auch wohl destillirbar. Hierher gehören Quecksilber, Zink, Cadmium, Kalium u. a. Auch hier sind die Temperaturen, bei welchen die Verflüchtigung stattfindet, sehr verschieden. Einige Metalle sind flüchtig.

7. Ein hohes specifisches Gewicht wird unter Laien gewöhnlich als eine charakteristische Eigenschaft der Metalle betrachtet; allein das specifische Gewicht der Metalle ist ausserordentlich verschieden und wenngleich ein hohes specifisches Gewicht bei den Metallen als Regel betrachtet werden kann, so erleidet dieselbe doch bemerkenswerthe Ausnahmen. So kennen wir Metalle, wie Kalium und Natrium, welche leichter als Wasser sind und andere die ein nur wenig höheres specifisches Gewicht zeigen, während andererseits gewisse Metalle die schwersten aller bekannten Körper darstellen. So ist das specifische Gewicht des Lithiums 0,59, das des Kaliums 0,86, das des Goldes dagegen 19,2, und jenes des Platins gar 21,5, d. h. es ist das Platin 21,5mal schwerer als Wasser. Specifisches Gewicht.

8. Auch die Härte der Metalle ist sehr verschieden. Einige Metalle, wie Kalium, Blei, Zinn etc., sind so weich, dass sie mit dem Messer geschnitten werden können; ja Kalium und Natrium lassen sich sogar zwischen den Fingern kneten; andere dagegen besitzen einen bedeutenden Grad von Härte, doch sind es verhältnissmässig wenige, die einen sehr hohen Härtegrad zeigen. Härte.

9. Die Metalle sind theils geschmeidig und dehnbar, theils spröde und brüchig. Geschmeidig nennt man solche Metalle, welche unter starkem Drucke ihre Form bleibend verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang ihrer Massentheilchen aufgehoben wird, solche mit anderen Worten, welche sich unter dem Hammer oder der Walze zu Platten ausschlagen und strecken, die sich ferner zu Drähten ausziehen lassen. Spröde nennt man dagegen solche Metalle, welche unter der Anwendung von Druck und Schlag in Stücke zerspringen, sich pulvern lassen u. dgl. Die oben erwähnten beiden Formen der Geschmeidigkeit nennt man Hämmerbarkeit und Ductilität. Dieselben sind keineswegs immer in einem Metalle in gleichem Grade vereinigt; denn Eisen z. B., welches nur in mässig dünne Platten ausgeschlagen und ausgewalzt werden kann und von allen hämmerbaren Metallen das am wenigsten hämmerbare ist, kann zu sehr dünnen Drähten ausgezogen werden und gehört mit zu den ductilsten. Blei dagegen kann zu ausserordentlich feinen Platten ausgeschlagen werden (Bleifolie), während seine Ductilität sehr gering ist. Gold besitzt beide Eigenschaften in hohem Grade. Es kann zu so dünnen Blättchen ausgeschlagen werden, dass 57 Quadratzoll davon kaum mehr wie einen Gran wiegen und andererseits kann ein Gran Gold in einen 550 Fuss langen Draht ausgezogen werden. Die Metalle sind geschmeidig und dehnbar, oder spröde und brüchig. Arten der Geschmeidigkeit: Hämmerbarkeit und Ductilität.

Festigkeit.

10. Unter Festigkeit der Metalle versteht man die Eigenschaft derselben, starken trennenden Kräften, ohne zu zerreissen, Widerstand zu leisten. Diese Eigenschaft ist bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden und auch bei einem und demselben Metalle je nach dem Grade seiner Reinheit und nach der Art seiner Bearbeitung. Die Festigkeit ist ganz besonders beim Eisen sehr bedeutend. Ein Eisendraht von zwei Millimeter Dicke zerreisst erst, wenn man ein Gewicht von 250 Kilogrammen daranhängt, während ein entsprechender Bleidraht schon bei einer Belastung von 12 Kilogrammen zerreisst. Es verhält sich sonach die Festigkeit des Eisens zu der des Bleies wie 125 : 6.

Kein Metall ist als solches auflöslich.

11. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Metalle ist es ferner, dass sie als solche nicht aufgelöst werden können. Während wir mehrere Metalloide, wie Schwefel, Phosphor, Jod, Brom u. a., auflösen können und nach Verdunstung der Lösungsmittel das Metalloid mit allen seinen Eigenschaften zurückbleibt, giebt es kein Lösungsmittel für Metalle in diesem Sinne. Wenn ein Metall sich in Säuren, Alkalien u. dgl. auflöst, so findet immer eine Vereinigung des Metalls mit einem Bestandtheil des Lösungsmittels statt und in der Lösung ist ein Oxyd, oder ein Salz, nicht aber mehr das Metall als solches enthalten.

Vorkommen der Metalle.

Vorkommen der Metalle. Die Metalle sind in der anorganischen und organischen Natur ausserordentlich verbreitet, doch finden sie sich ihrer mächtigen Affinitäten halber verhältnissmässig selten unverbunden und dann ausschliesslich in der anorganischen Natur.

Wenn ein Metall im reinen, unverbundenen Zustande vorkommt, so wird es regulinisch oder gediegen genannt. Gediegen findet sich z. B. Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer. Kommen die Metalle an andere Elemente gebunden vor, so nennt man sie vererzt. Erze nennt man die im Mineralreiche vorkommenden Metallverbindungen.

Diese Erze sind vorzugsweise: Oxyde, Schwefelmetalle, Chlormetalle und Salze. Gewisse Metalle im verbundenen Zustande sind Bestandtheile des pflanzlichen und thierischen Organismus.

Gewinnung.

Gewinnung. Da die Metalle, wie soeben auseinandergesetzt wurde, nur selten gediegen vorkommen, sie aber ihre Anwendungen im Leben zu technischen Zwecken vorzüglich als solche finden, so ist es die Aufgabe der Hüttenkunde und Metallurgie, durch zweckmässig im Grossen geleitete chemische Processe die Metalle aus ihren Erzen zu gewinnen und in mehr oder weniger reinem Zustande darzustellen. Die dabei in Anwendung kommenden Methoden sind nach der Natur des Erzes oder Metalls verschieden. Die als Oxyde vorkommenden Metalle werden in eigens construirten Oefen mit Kohle als Reductionsmittel geschmolzen, wobei die Kohle gleichzeitig als solches und als Feuerungsmaterial wirkt. Schwefelmetalle werden durch vorhergehendes Rösten in Oxyde übergeführt und hierauf wie oben behandelt. Die sogenannten Erze sind gewöhnlich in andere Gesteinsarten eingewachsen oder eingesprengt. Diese

Hüttenkunde.

Gesteinsarten schmelzen bei den Hüttenprocessen ebenfalls, wobei ihr Schmelzen durch absichtlich gemachte Zusätze: sogenannte Flüsse, befördert und geregelt wird und bilden die sogenannte Schlacke.

Allgemeine Charakteristik der Verbindungen der Metalle.

Indem wir nun zu den chemischen Beziehungen der Metalle übergehen, sind es zunächst die Affinitäten der Metalle zu den Metalloiden, die wir in allgemeinerer Weise ins Auge fassen wollen. Chemische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle sind im Allgemeinen durch starke Affinitäten zu den Metalloiden ausgezeichnet und verbinden sich mit nahezu allen derselben, mit einigen sogar in mehreren Verhältnissen. Verhalten zu den Metalloiden.

Mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor verbinden sich alle Metalle ohne Ausnahme; auch mit Stickstoff vermögen sie sich zum Theil direct zu vereinigen, während ihre Affinität zum Wasserstoff offenbar eine sehr geringe ist und Verbindungen derselben mit Wasserstoff kaum gekannt sind. Mit Kohlenstoff, Bor, Silicium, mit Selen, mit Brom, Jod und Fluor vermögen sich die Metalle ebenfalls zu verbinden, doch sind viele dieser Verbindungen noch nicht rein dargestellt.

Metalloxyde.

Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff werden im Allgemeinen Metalloxyde genannt.

Die Bildung derselben geht auf sehr verschiedene Weise von statten und so wie bei den Metalloiden zeigt es sich auch hier, dass der Sauerstoff im gewöhnlichen oder inactiven Zustande nur sehr geringe Affinitäten zeigt, es gehört daher auch zu den Ausnahmen, wenn ein Metall sich bei gewöhnlicher Temperatur und direct, bei blosser Berührung, mit Sauerstoff vereinigt. Die wichtigeren Bildungsweisen der Metalloxyde sind folgende:

1. Glühen oder Schmelzen der Metalle an der Luft oder im Sauerstoffgase. So werden Eisen, Zink und Blei z. B. durch Glühen in Oxyde verwandelt. Bildungsweisen der Metalloxyde.

2. Wasserzersetzung. Einige Metalle besitzen die Fähigkeit, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blosser Berührung damit in der Weise zu zersetzen, dass der Wasserstoff desselben frei wird, während der Sauerstoff an das Metall tritt und Oxyd bildet. Ein solches Metall ist z. B. das Kalium. Andere Metalle dagegen zersetzen das Wasser erst in höherer Temperatur. So werden die Oxyde dieser Me-

talle gebildet, wenn man über die betreffenden glühenden Metalle Wasserdämpfe leitet. Der innere Vorgang ist hier wie dort der gleiche.

3. Auflösen in Säuren: Schwefelsäure und Salpetersäure. Schwefelsäure und Salpetersäure sind sehr wirksame Auflösungsmittel für Metalle. Die Metalle aber lösen sich in diesen Säuren nicht als Metalle auf, so wie sich etwa Zucker in Wasser auflöst, sondern in der Auflösung ist stets ein Salz enthalten; es geht sonach die Auflösung der Metalle in den genannten Säuren, nur unter Bildung von Salzen der letzteren vor sich. Dies aber erfolgt:

a. durch Wasserzersetzung, bei Behandlung der Metalle mit verdünnten Säuren, wenn sich z. B. Zink in verdünnter Schwefelsäure auflöst.

b. durch theilweise Reduction der angewandten Säure, indem nämlich letztere einen Theil ihres Sauerstoffs verliert und an das Metall abgiebt. Das gebildete Metalloxyd setzt sich dabei mit überschüssiger, unzersetzter Säure in ein Salz um, während ein niedrigeres Oxyd des Metalloids als jenes welches die Säure bildete, frei wird. So löst sich Kupfer in Salpetersäure auf, indem sich salpetersaures Kupfer bildet und Stickoxydgas frei wird; so Quecksilber in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von schwefelsaurem Quecksilber und schwefliger Säure. Folgende Formelgleichungen erläutern diese Vorgänge:

$$3\,Cu + 4\,HNO_6 = 3\,CuNO_6 + NO_2 + 4\,HO$$

$$\text{und } 2\,Hg + 2\,H_2S_2O_8 = Hg_2S_2O_8 + 4\,HO + S_2O_4;$$

ähnlich wie die freie Salpetersäure wirkt in vielen Fällen der Salpeter: salpetersaures Kalium.

4. Gleichzeitige und längere Einwirkung von Feuchtigkeit und atmosphärischer Luft. Viele Metalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit trockenem Sauerstoffgas verbinden, oxydiren sich an feuchter Luft. Hierauf beruht z B. das Rosten des Eisens an feuchter Luft. Es findet hierbei jedoch der Unterschied statt, dass einige Metalle dabei nur oberflächlich oxydirt werden, während bei anderen die Oxydation so lange fortschreitet, bis alles Metall in Oxyd verwandelt ist. Eine Eisenstange wird an feuchter Luft durch das Rosten, d. h. die Oxydbildung, vollständig zerstört, während ein Zinkblech sich zwar bald mit einer Oxydschicht überkleidet, aber gerade durch diese Oxydschicht vor einer tiefer gehenden Oxydation geschützt wird. Die Oxydation erfolgt hier nicht durch Wasserzersetzung, sondern durch den im Wasser aufgelösten Sauerstoff. Das so gebildete Oxyd verbindet sich dann gewöhnlich mit einem Theile des Wassers zu einem sogenannten Hydrate. Zuweilen wird dabei auch Wasserstoffsuperoxyd durch eine Art Induction gebildet.

5. Directe Einwirkung des activen oder ozonisirten Sauerstoffs. Die Metalle werden dabei gewöhnlich in die höchsten Oxydationsstufen übergeführt, die sie bilden.

Die Metalloxyde sind alle ohne Ausnahme feste Körper, im Uebrigen aber von sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Die meisten sind in Wasser unlöslich und kein einziges besitzt metallisches Aussehen; gewöhnlich sind es weisse oder gefärbte Körper von erdigem Ansehen. Daher der alte Name Metallkalk für die Metalloxyde. Eigenschaften.

Viele Metalle verbinden sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen.

Wie bereits oben bemerkt, kann sich ein Metall in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff zu verschiedenen Oxyden vereinigen, deren Charakter ein ebenfalls verschiedener ist, so dass ein Metall sogenannte basische, indifferente, salzartige, unbestimmte Oxyde und Säureanhydride bilden kann. Ein Beispiel hierfür liefert das Mangan, wie nachstehendes Schema zeigt:

MnO	= Manganoxydul	starke Basis.
Mn_2O_3	= Manganoxyd	schwache Basis.
Mn_3O_4	= MnO, Mn_2O_3 Manganoxyduloxyd	salzartiges Oxyd.
MnO_2	= Mangansuperoxyd	indifferentes Oxyd.
MnO_3	= Mangansäure	Säureanhydrid.
Mn_2O_7	= Uebermangansäure	Säureanhydrid.

Die Superoxyde der Metalle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch blosses Erhitzen oder unter Mitwirkung von Säuren einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben und dadurch in niedrigere, beständigere Oxyde des Metalls verwandelt werden.

Allen Metalloxyden kann man den Sauerstoff wieder entziehen und sie wieder in regulinische Metalle verwandeln. Den Process dieser Zurückführung der Metalloxyde in Metalle nennt man Reduction, unter welchem Ausdrucke übrigens die Wiederherstellung der Metalle auch aus anderen Verbindungen derselben (mit Schwefel, Chlor etc.) verstanden wird. Reduction der Metalloxyde.

Nicht allen Metalloxyden kann der Sauerstoff gleich leicht entzogen werden und man unterscheidet zwischen leicht und schwer reducirbaren. Die Wege, auf welchen die Reduction der Metalloxyde erfolgt, sind nachstehende:

1. Erhitzen der Metalloxyde für sich, wobei sie ganz einfach in Sauerstoff und Metall zerfallen. Zu diesen leicht reducirbaren Oxyden gehören die der edlen Metalle: des Goldes, Silbers, Platins und Quecksilbers. Da diese Metalle im oxydirten Zustande den Sauerstoff schon durch blosses Erhitzen verlieren, so schliesst man, dass ihre Affinität zum Sauerstoff eine verhältnissmässig geringe ist; diese Ansicht wird nun auch dadurch unterstützt, dass sie sich verhältnissmässig schwierig mit Arten der Reduction.

Sauerstoff verbinden und sich namentlich nicht durch Glühen oder Schmelzen an der Luft oxydiren (nicht anlaufen, oder ihren Glanz verlieren).

2. Erhitzen der Metalloxyde mit Körpern, welche vermöge ihrer eminenten Affinität zum Sauerstoff selben den Metalloxyden entziehen. Sonach indirecte Reduction. Mit Ausnahme der edlen Metalle können alle übrigen beinahe nur auf diesem Wege reducirt werden. Die hier als Reductionsmittel in Anwendung kommenden Körper sind vorzugsweise der Wasserstoff und die Kohle.

Bei der Anwendung des Wasserstoffs leitet man ihn über die zum Glühen erhitzten Metalloxyde, wobei der Sauerstoff der letzteren an den Wasserstoff tritt und Wasser bildet. Kupferoxyd z. B. im Wasserstoffgasstrome geglüht, giebt metallisches Kupfer und Wasser:

$$CuO + H = HO + Cu.$$

Bei der Anwendung der Kohle im Kleinen wird das Metalloxyd innig mit Kohlenpulver gemengt und gewöhnlich noch mit einem sogenannten Flussmittel bedeckt, in einem geeigneten Tiegel einer hohen Hitze ausgesetzt. Hierbei tritt der Sauerstoff des Metalloxydes an den Kohlenstoff der Kohle und bildet damit Kohlenoxydgas oder Kohlensäure, während das reducirte Metall, falls es ein nichtflüchtiges ist, durch die Hitze geschmolzen, sich am Grunde des Tiegels ansammelt und nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels als zusammengeschmolzener Kuchen: als sogenannter Metallregulus, erhalten wird. Bleioxyd mit Kohle z. B. geben metallisches Blei und Kohlenoxydgas:

$$2\,PbO + 2\,C = 2\,Pb + C_2O_2.$$

Ganz ähnliche Wirkungen auf kleinem Raume erzielt man, wenn man die Metalloxyde, z. B. Bleioxyd, in ein sogenanntes Kohlengrübchen (eine Aushöhlung eines Stückes Holzkohle) bringt und nun mit der inneren Löthrohrflamme darauf bläst, das Metall sammelt sich dann, indem es schmilzt, zu einem sogenannten Metallkorn im Grübchen.

3. Man stellt in die Auflösungen der Salze der Metalle andere Metalle. Hierbei findet einfach ein Platzwechsel des Metalls statt. So schlägt sich auf, in eine Kupferauflösung, z. B. schwefelsaures Kupfer, gestelltes Eisen, metallisches Kupfer nieder, während sich schwefelsaures Eisen bildet:

$$Cu_2S_2O_8 + 2\,Fe = Fe_2S_2O_8 + 2\,Cu.$$

In ähnlicher Weise schlägt sich auf Kupfer in einer Silberauflösung metallisches Silber, auf Zink in einer Bleiauflösung metallisches Blei nieder.

4. Elektrolyse. Man setzt die Metallsalze in Auflösungen der Einwirkung des Stromes aus. Hierbei scheidet sich der negative Bestandtheil derselben am positiven und das Metall am negativen Pole aus und zwar entweder in regelmässigen Krystallen, oder in dichten

compacten Massen. Hierauf beruht die sogenannte Galvanoplastik und die galvanische Vergoldung und Versilberung etc.

5. Einwirkung gewisser organischer, sehr oxydirbarer Substanzen auf die Auflösungen der Metalle. Hierbei schlägt sich gewöhnlich das reducirte Metall (Silber, Gold) in Gestalt eines glänzenden spiegelnden Ueberzuges auf die innere Fläche des Glases, in welchem die Reduction vorgenommen wurde, nieder.

Einwirkung der Metalloide auf Metalloxyde.

Durch die Einwirkung von Schwefel in höherer Temperatur werden die meisten Metalloxyde in der Art zersetzt, dass schwefelsaures Salz und Schwefelmetall entsteht, bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle bildet sich nur Schwefelmetall.

Auch Chlor wirkt auf die Metalloxyde ein und verwandelt sie entweder in Chlormetalle, oder es bewirkt complicirtere Zersetzungen, indem neben Chlormetall noch Sauerstoffverbindungen des Chlors: Unterchlorige Säure und Chlorsäure entstehen, die mit einem unzersetzten Theile des Metalloxydes Salze bilden.

Chlormetalle.

Die Verbindungen der Metalle mit Chlor werden Chlormetalle genannt. Auch ihre Bildung erfolgt auf mehrfache Weise, doch zeigt sich hier eine sehr grosse Abweichung vom Verhalten des Sauerstoffs. Die wichtigeren Bildungsweisen der Chlormetalle sind folgende:

Bildungsweisen der Chlormetalle.

1. Directe Vereinigung. Das Chlor vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten Metallen und nicht selten unter Feuererscheinung.

2. Auflösen der Metalle in Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser. In Chlorwasserstoffsäure lösen sich die meisten und in Königswasser beinahe alle Metalle auf. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure erfolgt aber ebenfalls nicht in der Art, dass sich das Metall als solches auflösen würde, sondern unter Freiwerden von Wasserstoffgas und Bildung eines Chlormetalls. Wenn sich z. B. Zink in Salzsäure auflöst, so bildet sich Chlorzink und Wasserstoff wird frei:

$$Zn + HCl = ZnCl + H.$$

3. Behandlung der Metalloxyde mit flüssiger oder gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Die meisten Metalloxyde setzen sich auf diese Weise in Chlormetalle und Wasser um. So giebt Baryumoxyd und Chlorwasserstoff Chlorbaryum und Wasser:

$$BaO + HCl = BaCl + HO.$$

4. Leiten von Chlorgas über zum Glühen erhitzte Metalloxyde. Es wird dabei unter Bildung von Chlormetallen der Sauerstoff der Oxyde ausgetrieben. Zuweilen aber wird aus den Oxyden der Sauerstoff erst dann ausgeschieden und Chlormetall gebildet, wenn man sie mit Kohlen-

pulver gemengt im Chlorgas glüht, wobei der freiwerdende Sauerstoff an die Kohle tritt und Kohlenoxydgas bildet.

5. Leiten von Chlorwasserstoffgas über glühende Metalle.

Eigenschaften.

Die Chlormetalle sind meist feste Körper, einige aber flüchtige Flüssigkeiten. Viele sind krystallisirbar und in Wasser unzersetzt löslich, die meisten durch Hitze schmelzbar, viele ferner in hoher Temperatur flüchtig, daher sublimirbar. Nur wenige werden, ähnlich den Oxyden der edlen Metalle, durch Wärme in Metall und Chlorgas zersetzt. Kein Chlormetall ist durch Kohle in höherer Temperatur reducirbar, viele aber werden durch Erhitzen im Wasserstoffgasstrome reducirt; andere durch Erhitzen mit anderen Metallen.

Ein und dasselbe Metall vermag sich mit Chlor, ähnlich wie mit Sauerstoff, in mehreren stöchiometrischen Verhältnissen zu verbinden, und zuweilen verbindet sich ein Metall in ebenso viel Verhältnissen mit Chlor, als es Oxydationsstufen hat. Ist dies nicht der Fall, so entspricht wenigstens der Chlorverbindung immer ein Oxyd des betreffenden Metalls. So haben wir z. B.

Quecksilberoxydul . .	Hg_2O	Quecksilberchlorür .	Hg_2Cl
Quecksilberoxyd . .	HgO	Quecksilberchlorid .	$HgCl$
Eisenoxydul . . .	FeO	Eisenchlorür . . .	$FeCl$
Eisenoxyd	Fe_2O_3	Eisenchlorid . . .	Fe_2Cl_3

Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Metalloxyde entsteht gewöhnlich ein dem Oxyde entsprechendes Chlormetall. So giebt Eisenoxyd und Chlorwasserstoff Eisenchlorid und Wasser:

$$Fe_2O_3 + 3\,HCl = Fe_2Cl_3 + 3\,HO.$$

Existirt aber ein dem gegebenen Oxyde proportionales Chlormetall nicht, so bildet sich ein niedrigeres Chlormetall und es wird so viel Chlor frei, als das Metall mehr aufgenommen hätte, wenn ein dem gegebenen Oxyde entsprechendes Chlormetall gebildet wäre. So giebt Manganoxydul und Chlorwasserstoff Manganchlorür und Wasser:

$$MnO + HCl = MnCl + HO,$$

weil ein dem Manganoxydul entsprechendes Manganchlorür existirt. Ein dem Mangansuperoxyd proportionales Mangansuperchlorid scheint aber nicht zu existiren. Bringt man daher Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure zusammen, so bildet sich zunächst Manganchlorür und Chlor wird zum Theil frei:

$$MnO_2 + 2\,HCl = MnCl + 2\,HO + Cl.$$

Vergl. Darstellung des Chlors, S. 197.

Nomenclatur der Chlormetalle.

Die Nomenclatur der Chlormetalle entspricht der der Chlorverbindungen überhaupt. Das dem Oxydul eines Metalles entsprechende Chlormetall heisst Chlorür und das dem Oxyd proportionale Chlorid. Die den Säuren entsprechenden Chlorungsstufen heissen ge-

wöhnlich Superchlorür und Superchlorid. So führt die der Uebermangansäure: Mn_2O_7, proportionale Chlorungsstufe: Mn_2Cl_7, die Bezeichnung Mangansuperchlorid. Die Chlormetalle verbinden sich nicht selten unter einander zu Doppelchlormetallen und können auch mit Oxyden Verbindungen eingehen, die man basische Chlormetalle genannt hat.

Salpetersaures Silber erzeugt in den Auflösungen der Chlormetalle einen weissen, käsigen, am Lichte sich violett färbenden Niederschlag von Chlorsilber. Derselbe ist so gut wie unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak und in unterschwefligsaurem Natrium. Erkennung der Chlormetalle.

Mit Braunstein und Schwefelsäure entwickeln sie Chlorgas.

Brom-, Jod- und Fluormetalle.

Alles von den Beziehungen des Chlors zu den Metallen und von der Bildungsweise der Chlormetalle Gesagte gilt auch von den Brom-, Jod- und Fluormetallen. Aus den Brom- und Jodmetallen wird das Brom und Jod durch Chlor unter Bildung von Chlormetall ausgetrieben.

Die Brommetalle geben mit Braunstein und Schwefelsäure braunrothe Dämpfe von freiem Brom, auch Salpetersäure sowie Chlorgas setzt daraus Brom in Freiheit. Sind Spuren von Brommetallen durch Chlorgas nachzuweisen, so setzt man zur Flüssigkeit einen Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, dann tropfenweise etwas verdünntes Chlorwasser und schüttelt. Das freiwerdende Brom löst sich dann in dem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf und färbt diese Flüssigkeiten rothgelb. Salpetersaures Silber erzeugt in den Auflösungen der Brommetalle einen gelblichen, käsigen, am Lichte sich grau färbenden Niederschlag von Bromsilber, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak schwer löslich ist. Feuchtes Stärkemehl wird von freiem Brom orangegelb gefärbt. Erkennung der Brom- und der

Jodmetalle geben mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt violette Dämpfe von Jod. Aus der Auflösung der Jodmetalle wird durch Chlor das Jod in Freiheit gesetzt, ein Ueberschuss von Chlor bindet es aber wieder zu farblosem Chlorjod. Auch salpetrige Säure und Untersalpetersäure machen das Jod frei, welches gleichzeitig zugesetzte Stärke blau färbt. Salpetersaures Silber erzeugt in den Auflösungen der Jodmetalle einen gelblichen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag von Jodsilber, der in Ammoniak sehr schwierig löslich ist. Jodmetalle;

Aus den Fluormetallen bildet sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Flusssäure, welche Glas ätzt. der Fluormetalle.

Schwefelmetalle.

Der Schwefel hat zu den Metallen ebenfalls eine sehr grosse Verwandtschaft und die meisten Metalle lassen sich mit Schwefel direct bei

höherer Temperatur, wenn sie damit erhitzt werden, verbinden. Nicht selten ist diese Vereinigung, ähnlich wie beim Sauerstoffgase, von Feuererscheinung begleitet. Dünnes Kupferblech z. B. verbrennt im Schwefeldampf zu Schwefelkupfer. Andere Bildungsweisen der Schwefelmetalle sind folgende:

Bildungsweisen.

1. Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Metalloxyde, entweder in der Art, dass man die Oxyde in diesem Gase glüht, oder dass man das Gas in die Auflösungen der Metalloxyde leitet. Unter allen Umständen wird Wasser und Schwefelmetall gebildet:

$$PbO + HS = PbS + HO$$

oder

$$PbNO_6 + HS = PbS + HNO_6.$$

In ähnlicher Weise wirkt der Schwefelkohlenstoff.

2. Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel. Es entsteht dabei schweflige Säure, die in Gasform entweicht und Schwefelmetall bleibt zurück.

3. Eine sehr gewöhnliche Methode der Darstellung von Schwefelmetallen besteht endlich darin, dass man die schwefelsauren Metalloxyde mit Kohle glüht. Die dabei als Reductionsmittel wirkende Kohle entzieht dem Metalloxyde und der Schwefelsäure den Sauerstoff, indem sie damit Kohlenoxydgas bildet, während das Metall sich mit dem Schwefel der Schwefelsäure vereinigt. So giebt schwefelsaures Baryum und Kohle Schwefelbaryum und Kohlenoxydgas:

$$Ba_2S_2O_8 + 8\,C = 2\,BaS + 4\,C_2O_2.$$

Eigenschaften.

Die Schwefelmetalle sind feste, oft sehr charakteristisch und lebhaft gefärbte Körper, die häufig natürlich im Mineralreich vorkommen und dann gewöhnlich vollkommenen Metallglanz besitzen (Schwefelkies, Bleiglanz u. s. w.). Auch sind sie Leiter der Elektricität.

Auch mit dem Schwefel vermag sich ein Metall nicht selten in mehreren Verhältnissen zu vereinigen, welche dann den Oxydationsstufen desselben in der Regel proportional sind. Der chemische Charakter der Schwefelmetalle entspricht dem der proportionalen Oxyde. Den elektropositiven Oxyden entsprechen Schwefelmetalle, die ebenfalls elektropositiv sind und den elektronegativen Oxyden Schwefelmetalle, welche den Charakter elektronegativer Oxyde zeigen. Bei der wechselseitigen Einwirkung beider Arten von Schwefelmetallen entstehen die sogenannten Sulfosalze, deren Bildung der der Salze überhaupt analog ist.

Sulfosalze.

Reduction der Schwefelmetalle.

Aus den Schwefelmetallen kann man die Metalle in ähnlicher Weise, wie aus den Oxyden in regulinischem Zustande darstellen, doch gelingt dies im Allgemeinen schwieriger. So sind es namentlich nur sehr wenige Schwefelmetalle, welche durch blosses Glühen reducirt werden. Durch Glühen an der Luft (Rösten) verwandeln sich die meisten Schwefelmetalle

in Metalloxyde, indem gleichzeitig ihr Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und gasförmig weggeht. Zuweilen aber oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, welche mit dem gebildeten Oxyde ein schwefelsaures Salz bildet. Die Oxydation der Schwefelmetalle durch Glühen an der Luft wird im Grossen hüttenmännisch ausgeführt und dann Abschwefeln oder Rösten genannt.

Durch Wasserstoffgas werden in höherer Temperatur die meisten Schwefelmetalle reducirt, nicht aber durch Kohle. Eine zuweilen in Anwendung kommende Reductionsmethode der Schwefelmetalle besteht darin, sie mit Metallen zu glühen, deren Verwandtschaft zum Schwefel die der fraglichen Metalle übertrifft. So erhält man beim Erhitzen von Schwefelquecksilber (Zinnober) mit Eisen, Schwefeleisen und metallisches Quecksilber, welch letzteres, da es flüchtig ist, abdestillirt werden kann.

Salzsäure oder Schwefelsäure entwickeln aus den Schwefelmetallen Schwefelwasserstoff, erkennbar am Geruch und an der Schwärzung des Bleipapiers. Erkennung der Schwefelmetalle.

Selenmetalle.

Sie verhalten sich vollkommen ähnlich den Schwefelmetallen, sind häufig metallglänzend und werden gewöhnlich durch directe Einwirkung des Selens auf Metalle bei höherer Temperatur, seltener durch Fällung des Chlormetalls mit Selenwasserstoff erhalten. Selenmetalle.

Säuren entwickeln daraus Selenwasserstoff.

Verbindungen der Metalle mit den übrigen Metalloiden.

Die Verbindungen der Metalle mit Phosphor, die Phosphormetalle, sind im Allgemeinen noch wenig gekannt. Man erhält sie entweder durch unmittelbare Vereinigung bei höherer Temperatur, oder sie bilden sich, wenn Phosphorsäure und Metalle bei Gegenwart von Kohle, oder phosphorsaure Salze des betreffenden Metalls mit Kohle geglüht werden. Phosphormetalle.

Die Verbindungen der Metalle mit Kohlenstoff, Silicium und Bor sind noch weniger studirt, wie die Phosphormetalle. Stahl und Roheisen sind die wichtigsten Kohlenstoffverbindungen der Metalle.

Auch vom Stickstoff sind einige Metallverbindungen bekannt. Ihre Bildung erfolgt zum Theil auf directem Wege, indem man Stickstoffgas über die glühenden Metalle leitet, zum Theil auf indirectem. Eine der gewöhnlichsten indirecten Bildungsweisen derselben ist die Reduction der Metalloxyde durch Ammoniak. Es tritt dabei der Wasserstoff des Ammoniaks an den Sauerstoff der Metalloxyde, damit Wasser bildend, während der Stickstoff sich mit dem reducirten Metall vereinigt Stickstoffmetalle.

Eigenschaften.

Die Stickstoffmetalle sind im Allgemeinen ziemlich unbeständige, indifferente Körper, die häufig schon an feuchter Luft sich unter Ammoniakentwickelung zersetzen, einige davon aber sind sehr beständig. Sie sind im Ganzen noch unvollständig studirt.

Durch Säuren werden sie im Allgemeinen auf die Weise zersetzt, dass sich ihr Stickstoff mit dem Wasserstoff des vorhandenen Wassers zu Ammoniak vereinigt, während der Sauerstoff an das Metall tritt. Das gebildete Metalloxyd und das gebildete Ammoniak vereinigen sich mit der Säure.

Legirungen und Amalgame.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Metalle vermögen sich auch unter sich chemisch zu vereinigen.

Die Verbindungen der Metalle unter sich erhält man durch Zusammenschmelzen derselben. Dabei schmelzen dieselben zwar in der Regel in allen Verhältnissen zusammen, allein es sprechen bestimmte Thatsachen dafür, dass sich Verbindungen der Metalle in bestimmten Aequivalentverhältnissen bilden, die aber mit einem Ueberschuss des einen oder anderen Metalls zusammenschmelzen. Für eine stattfindende, wirklich chemische Vereinigung spricht der Umstand, dass die Vereinigung nicht selten von Feuererscheinung begleitet und es in gewissen Fällen möglich ist, die Verbindung krystallisirt zu erhalten. Die Verbindungen der Metalle unter sich nennt man im Allgemeinen Legirungen. Doch sind darunter weniger stöchiometrische Verbindungen, sondern vielmehr Zusammenschmelzungen zu verstehen. Verbindungen der Metalle mit Quecksilber nennt man Amalgame.

Legirungen und Amalgame

Die Legirungen besitzen im Allgemeinen die physikalischen Eigenschaften der Metalle: sie zeigen Metallglanz, sind schmelzbar, hämmerbar, dehnbar etc., gute Wärme- und Elektricitätsleiter, sind als solche nicht in Wasser löslich u. s. w.

zeigen den Charakter der Metallität.

Im Allgemeinen sind die Legirungen als gewissermaassen neue Metalle zu betrachten, deren Eigenschaften Mittel derjenigen der sie zusammensetzenden Metalle darstellen.

Ihre Farbe ist verschieden, ihre Härte meist grösser als die der einzelnen Metalle, ihr Schmelzpunkt dagegen niedriger, zuweilen auch niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden in der Legirung enthaltenen Metalls. So schmilzt das Blei bei 325° C., das Wismuth bei 265° C. und das Zinn bei 228° C., während eine Legirung von 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth schon bei 98° C., also einer Temperatur schmilzt, die noch nicht einmal so hoch wie die des kochenden Wassers und viel niedriger ist wie die des leichtest

schmelzbaren Metalls der Mischung: des Zinns. Wegen ihrer Leichtflüssigkeit werden die Legirungen häufig zum Löthen angewendet und dann Lothe genannt. Loth und Löthen.

Die Zähigkeit der Legirungen ist dagegen in der Regel bedeutender, wie die der sie zusammensetzenden Metalle. So ist z. B. eine Mischung von 12 Thln. Blei und 1 Thl. Zink doppelt so zähe als Zink. Die Legirungen leiten im Allgemeinen die Elektricität schlechter als die Metalle, aus denen sie zusammengesetzt sind und ähnlich verhalten sie sich gegen die Wärme. Ihr specifisches Gewicht ist meist grösser, als das mittlere specifische Gewicht der angewandten Metalle. Es erfolgt demnach bei der Vereinigung eine Verdichtung oder Volumverminderung, wie sie gewöhnlich bei der chemischen Vereinigung eintritt. Doch giebt es von dieser Regel auch Ausnahmen. Bei der Vereinigung der Metalle während des Schmelzens wird ferner häufig eine sehr beträchtliche Menge von Wärme frei. So entsteht z. B. eine sehr hohe Temperatur, wenn dünne Blättchen von Platin und Zinn zusammengeschmolzen werden.

Arsen und Antimon als metallähnliche Körper bilden ebenfalls mit Metallen mannigfache Legirungen. Die Legirungen des Arsens sind weiss oder röthlich, vollkommen metallglänzend, leicht schmelzbar und spröde. Bei Luftzutritt erhitzt, entwickeln sie theils arsenige Säure, theils verwandeln sie sich in arsensaure Metallsalze. Mit Salpetersäure oder Königswasser erhitzt, geben sie ebenfalls arsensaure Metallsalze. Mit salpetersaurem Kalium geschmolzen, liefern sie arsensaures Kalium. Auch das Antimon legirt sich leicht mit den Metallen, zuweilen unter Feuererscheinung. Die Antimonlegirungen sind in der Regel von weisser Farbe, haben ausgezeichneten Metallglanz und sind bei vorwaltendem Antimongehalt spröde. Werden sie mit Salpetersäure behandelt, so scheidet sich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, oder die sogenannte antimonige Säure als weisses Pulver ab. Mit Salpeter geschmolzen liefern sie antimonsaures Kalium. Arsen- und Antimonlegirungen.

Amalgame werden, wie bereits oben erwähnt, die Legirungen der Metalle mit Quecksilber genannt. Die Amalgame sind entweder feste oder teigartig weiche Körper (daher der ältere Name Quickbrei für Amalgame) von ausgesprochenem Metallglanz. Wie man sie gewöhnlich darstellt, sind sie ebensowenig wie die Legirungen als reine chemische Verbindungen, sondern vielmehr als Lösungen solcher Verbindungen in überschüssigem Quecksilber zu betrachten. Amalgame.

Die Amalgame sind im Ganzen noch wenig untersucht.

Legirungen und Amalgame finden eine sehr ausgebreitete technische Anwendung. Unter den in dieser Beziehung wichtigen Legirungen erwähnen wir Beispiels halber das Messing, Glocken- und Kanonenmetall, Tomback, Neusilber, von den Amalgamen das Zinnamalgam (Spiegelbeleg). Beispiele technisch wichtiger Legirungen und Amalgame.

Salze.

Nach der von uns bereits S. 121 gegebenen Definition sind Salze durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entsandene Verbindungen, in welchen sich die gegensätzlichen Eigenschaften beider genannter Körpergruppen mehr oder weniger vollständig ausgeglichen haben und welche ihrer chemischen Zusammensetzung nach als Säuren betrachtet werden müssen, deren Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ganz oder zum Theil ersetzt ist.

Diese Definition ist in der That die umfassendste und zugleich diejenige, die auf rein thatsächlicher, nichts Hypothetisches in sich schliessender Grundlage ruht.

Wasserstoff-Oxy- und Sulfosäuren.

Betrachten wir uns nun die Säuren vom Standpunkte ihrer chemischen Zusammensetzung, so finden wir, dass ihr Wasserstoff in einigen mit sogenannten Elementen oder einfachen Radicalen verbunden ist; so ist in der Salzsäure der Wasserstoff verbunden mit dem für einfach gehaltenen Chlor, in der Bromwasserstoffsäure mit dem für einfach gehaltenen Brom u. s. w., während in anderen der Wasserstoff mit selbst schon zusammengesetzten Körpern: mit Atomgruppen, vereinigt erscheint; betrachten wir diese Atomgruppen für sich als Ganzes, so können wir uns so ausdrücken: in gewissen Säuren sei der Wasserstoff mit einfachen, in anderen mit zusammengesetzten Radicalen vereinigt. Säuren der letzteren Art sind die Salpetersäure, in welcher H mit NO_6, die Schwefelsäure, in welcher H_2 mit S_2O_8 verbunden sind. Die Atomgruppen oder zusammengesetzten Radicale, welche in Säuren der letzteren Art mit Wasserstoff vereinigt sind, enthalten entweder als einen Bestandtheil Sauerstoff und werden dann auch wohl Oxysäuren genannt, oder sie enthalten keinen Sauerstoff, sondern Schwefel und führen dann den Namen Sulfosäuren. Ein Beispiel einer solchen ist die allerdings nur als Anhydrid und in ihren Salzen bekannte Sulfocarbonsäure, $H_2C_2S_4$.

Basen nennen wir im Allgemeinen solche Körper, welche bei ihrer Einwirkung auf Säuren Salze liefern können; nach der Definition der Salze müssen es daher Metalle oder Metallverbindungen sein.

Bildungsweisen der Salze.

Die Erfahrung lehrt, dass Salze gebildet werden bei der Einwirkung von Metallen, Metalloxyden, Metallhydroxyden (Metalloxydhydraten) auf Säuren, sodann, bei der Einwirkung von Schwefelmetallen auf Sulfosäuren. Den stärksten basischen Charakter, d. h. die grösste Gegensätzlichkeit der Eigenschaften gegenüber jenen der Säuren, zeigen die sogenannten Hydroxyde der Metalle, auch wohl nach der älteren Theorie vielfach Metalloxydhydrate genannt. Es sind dies, sowie die Säuren selbst, Wasserstoffverbindungen und zwar Wasserstoffverbindungen von Metalloxyden. So wie die Salpetersäure die Wasserstoffverbindung der Atomgruppe NO_6 ist, so ist das Kaliumhydroxyd: H, KO_2, als die Was-

serstoffverbindung der Atomgruppe KO_2 zu betrachten und so wie die ältere Theorie die Salpetersäure hypothetisch NO_5, HO schreibt und als Salpetersäurehydrat bezeichnet, indem sie darin Wasser als solches mit Salpetersäureanhydrid verbunden annimmt, so schreibt sie die Formel des Kaliumhydroxydes KO, HO und nimmt darin KO, d. h. Kaliumoxyd, an wirkliches Wasser chemisch gebunden an. Die Stützen dieser hypothetischen Schreibweise sind dieselben wie bei den Säurehydraten, die Vortheile und Nachtheile die gleichen und als Consequenz erscheint hier wie dort: die Durchführung dieser Schreibweise und der ihr zu Grunde liegenden Anschauung auf die Salze selbst. Lassen wir aber alle Hypothesen vorläufig ausser Spiel und bewegen uns ausschliesslich auf thatsächlichem Boden, so haben wir zunächst drei Hauptgruppen von Salzen:

Haloid-, Oxy- und Sulfosalze.

1. Solche, in welchen das Metall mit einfachen Radicalen, sogenannten Elementen (Chlor, Chrom etc.), verbunden ist, und welche daher binär zusammengesetzt sind. Man hat sie früher Haloidsalze genannt, da man die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor unter der Bezeichnung Salzbildner oder Haloide zusammenfasste. Sie fallen zusammen mit den Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetallen.
2. Solche, in welchen das Metall mit zusammengesetzten Radicalen, d. h. mit Atomgruppen verbunden ist und welche daher mindestens ternär zusammengesetzt sind. Man nennt sie Oxysalze (und nannte sie früher Sauerstoffsalze), wenn das zusammengesetzte Radical ein sauerstoffhaltiges ist, man nennt sie Sulfosalze, wenn dasselbe für Sauerstoff Schwefel enthält.

Neutrale, saure und basische Salze.

3. Eine weitere Unterscheidung der Salze ist bedingt durch die Thatsache, dass verschiedene Säuren eine verschiedene Anzahl von durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatomen enthalten.

   Säuren, welche nur 1 Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, werden einbasische genannt.

   Säuren, welche mehrere Atome auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, heissen mehrbasische.

Hierauf gründet sich die Eintheilung der Salze in

1. neutrale oder normale Salze;
2. saure Salze.

Neutrale Salze sind solche, in welchen der Wasserstoff der Säure vollständig durch Metalle ersetzt ist.

Saure Salze dagegen sind solche, in denen der Wasserstoff der Säure nur zum Theil durch Metalle ersetzt ist.

Hieraus folgt von selbst, dass einbasische Säuren keine sauren, sondern nur neutrale Salze geben können, da ja bei ihnen von einer nur theilweisen Vertretung des Wasserstoffs nicht die Rede sein kann.

Die Salze der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, der Salpetersäure sind selbstverständlich normale oder neutrale; sie enthalten keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff mehr.

Mehrbasische Säuren dagegen können neutrale und saure Salze liefern, je nachdem ihre (mindestens zwei betragenden) Wasserstoffatome ganz, oder nur zum Theil durch Metalle ersetzt werden.

Die Formel der Schwefelsäure ist

$$H_2 S_2 O_8,$$

sie ist demnach eine zweibasische Säure.

Wirkt auf die Schwefelsäure 1 Aeq. Kaliumhydroxyd, KO_2H, ein, so erhält man nach der Formelgleichung

$$H_2S_2O_8 + KHO_2 = HKS_2O_8 + 2\,HO$$

das Salz HKS_2O_8: saures schwefelsaures Kalium, d. h. Schwefelsäure, in welcher von den beiden H-Atomen nur eines durch 1 Atom K ersetzt ist. In diesem Salze sind nun auch wirklich die für Säuren charakteristischen Eigenschaften der Schwefelsäure keineswegs völlig ausgeglichen; das Salz röthet Lackmus, schmeckt sauer etc. Lässt man aber auf saures schwefelsaures Kalium abermals ein Molekül Kaliumhydroxyd einwirken, so erhält man nach der Formelgleichung:

$$HKS_2O_8 + KHO_2 = K_2S_2O_8 + 2\,HO,$$

das neutrale oder normale schwefelsaure Kalium, ein Salz, in welchem keines der für Säuren charakteristischen Merkmale mehr aufzufinden ist.

Die sauren Salze werden im Gegensatze zu den neutralen auch wohl anormale genannt. Zu letzteren gehören aber jedenfalls auch und zwar mit grösserem Recht die

Basische Salze.

Basischen Salze. Im Allgemeinen verstehen wir unter basischen Salzen solche anomale Salze, die man nach ihrer Zusammensetzung als Verbindungen von Neutralsalzen mit Oxyden derjenigen Metalle betrachten könnte, welche das neutrale Salz bereits enthält, wobei man beobachtet, dass die Menge des im Oxyde enthaltenen Metalls der im Salze bereits vorhandenen gleich ist, oder zu ihr wenigstens in einem einfachen Verhältnisse steht. Die Formel des normalen oder neutralen salpetersauren Kupfers oder Kupfersulfats ist:

$$CuNO_6.$$

Bei der Einwirkung von Kupferoxyd auf dieses Salz entsteht aber ein an Kupfer reicheres, das basisch-schwefelsaure Kupfer, welches nach der empirischen Formel $CuNO_6$, $2\,CuO$ zusammengesetzt ist.

Der Begriff der basischen Salze ist aber ein ziemlich unsicherer, da die Constitution dieser Salze noch wenig aufgeklärt und die von der sogenannten modernen Chemie dafür gegebene Begriffsbestimmung weder den Thatsachen völlig entsprechend, noch allgemein durchführbar ist.

Der Begriff der Neutralität der Salze war ursprünglich ein rein empirischer und daraus abgeleitet, dass, wenn man gewisse Säuren mit gewissen Basen zusammenbringt, bei richtigem Mischungsverhältniss Salze entstehen, die sich in Bezug auf Geschmack und Reaction auf Pflanzenpapiere vollkommen neutral, d. h. indifferent verhalten, die ebensowohl rothes als blaues Lackmuspapier unverändert lassen. Solche Salze aber entstehen nur bei der Einwirkung von Säuren und Basen von gleich ausgesprochener Stärke ihres chemischen Charakters, also bei der Vereinigung starker Säuren mit starken Basen, oder von schwachen Säuren mit schwachen Basen, indem nur dann bei der stattfindenden chemischen Vereinigung sich die beiderseitigen Eigenschaften vollkommen aufheben oder neutralisiren. Wenn sich aber starke Säuren mit schwachen Basen, oder umgekehrt starke Basen mit schwachen Säuren zu Salzen vereinigen, so lassen diese den überwiegenden chemischen Charakter des einen ihrer Bestandtheile noch erkennen, und solche Salze sind nie neutral in dem Sinne, dass sie Pflanzenstoffe unverändert liessen, weder sauer noch laugenhaft schmeckten. Vielmehr zeigen sie saure Reaction, wenn eine starke Säure mit einer schwachen Basis und basische Reaction, wenn eine starke Basis mit einer schwachen Säure darin verbunden ist. So besitzen alle Salze der Schwefelsäure mit schwachen Basen noch gewissermaassen saure Eigenschaften und reagiren sauer: so das schwefelsaure Aluminium —, das schwefelsaure Eisenoxyd u. a. m.; umgekehrt zeigen alle Salze des Kaliums mit schwachen Säuren noch einen ausgesprochen basischen Charakter, so das kohlensaure Kalium, welches beinahe alle Eigenschaften des freien Kaliumoxydes, nur im gemilderten Grade, zeigt. Begriff der Neutralität.

Manche neutrale Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, vermögen sich miteinander ebenfalls zu Verbindungen dritter Ordnung zu vereinigen. Derartige Verbindungen zweier neutraler Salze, welche ein und dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, nennen wir Doppelsalze. So ist das schwefelsaure Kalium, welches schon wiederholt als Beispiel dienen musste, ein neutrales Salz, ebenso ist das schwefelsaure Aluminium ein neutrales Salz. Diese beiden Salze vereinigen sich mit einander zu einem Doppelsalze, welches im gewöhnlichen Leben unter dem Namen Alaun bekannt ist. Doppelsalze.

Auf keinem Gebiete der Chemie macht sich der Umschwung in den theoretischen Anschauungen, welcher sich gegenwärtig vollzieht, in unangenehmerer und störenderer Weise geltend, wie bei den Salzen und ihrer althergebrachten, in alle angewandten Doctrinen übergegangenen Nomenclatur, die, Ausdruck eines bestimmten consequent durchgeführten Systems, so lange dieses allgemein angenommen war, an Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig liess, gegenwärtig aber, wo andere Anschauungen Geltung erlangt haben, mit diesen unvereinbar scheint. Nomenclatur der Salze.

Die ältere und auch heute noch allgemein übliche Nomenclatur der sogenannten Sauerstoffsalze (Oxysalze) ist nämlich der Ausdruck des dualistischen Systems, welches in den Sauerstoffsäuren Säurehydrate, d. h.

Verbindungen der Säureanhydride mit Wasser und in der Salzbildung die Vertretung des sogenannten basischen Wassers durch Metalloxyde sah.

Durch Kaliumoxyd verwandelt sich das Salpetersäurehydrat unter Abscheidung von Wasser in salpetersaures Kaliumoxyd, durch Einwirkung von Kaliumoxyd auf Schwefelsäurehydrat dieses entweder in saures oder neutrales schwefelsaures Kaliumoxyd u. s. w. Die ältere Nomenclatur der Salze war demnach sehr einfach: man bildete sie, indem man den Namen der Säure in ein Adjectivum verwandelte und dem als Substantiv fungirenden Namen des Metalloxydes vorsetzte, also schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Bleioxyd, phosphorsaures Calciumoxyd, womit die lateinischen Bezeichnungen: Cuprum oxydatum sulfuricum, Plumbum oxydatum nitricum, Kalium oxydatum sulfuricum völlig im Einklange sind. Neben diesen wissenschaftlichen Namen laufen aber von jeher ebensowohl lateinische wie deutsche empirische einher: so Gyps für schwefelsauren Kalk, Salpeter oder Nitrum für salpetersaures Kaliumoxyd oder Kalium oxydatum nitricum, Alaun oder Alumen für schwefelsaures Thonerde-Kali u. s. w. Für die neueren Anschauungen über das Wesen der Salze passt aber diese Nomenclatur durchaus nicht; denn nach diesen sind in den Salzen weder die unversehrten Säuren noch die unversehrten Basen, d. h. die unversehrten Metalloxyde, mehr enthalten. Im sogenannten salpetersauren Kaliumoxyde sind nämlich weder Schwefelsäure noch Kaliumoxyd mehr enthalten, sondern nur Reste von beiden. Für die neuere Chemie ist nämlich die Formel der Salpetersäure nicht NO_5, sondern HNO_6, in dem salpetersauren Kaliumoxyde KNO_6, findet sich daher von der Salpetersäure der Rest NO_6, vom Kaliumoxyde der Rest Kalium u. s. w. Aber ebenso wenig correct sind die für die modernen Theorien gewählten Namen: salpetersaures Kalium, schwefelsaures Calcium, weil auch diese die Unversehrtheit der Säuren voraussetzen lassen. Die vielfach üblichen Bezeichnungen Kaliumnitrat für das salpetersaure Kalium, Calciumsulfat für das schwefelsaure Calcium trifft dieser Vorwurf nicht, allein diese Art der Bezeichnung stösst auf Schwierigkeiten bezüglich der sogenannten Oxydul- und Oxydsalze und anderer Verhältnisse mehr und wir dürfen daher nicht verschweigen, dass das ältere dualistische System eine klare Uebersicht über die Salze geliefert und in dieser Hinsicht seine Aufgabe gelöst hat, während das neue unfertige Haus die Bequemlichkeiten des alten niedergerissenen, noch vielfach vermissen lässt. Die ältere Nomenclatur wird uns daher auch in diesem Werke noch vielfach aushülfsweise dienen müssen.

Eigenschaften der Salze.

Was sich über die Eigenschaften der Salze im Allgemeinen anführen lässt, ist Folgendes:

Die Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur meist feste Körper, zum grossen Theil krystallisirbar, doch häufig auch amorph, gefärbt oder farblos. Die durch Vereinigung einer farblosen Säure mit einer farblosen Base gebildeten Salze sind ungefärbt. Eine Basis von bestimmter Farbe dagegen bildet mit den farblosen Säuren meist gefärbte Salze, welche, aus

Wasser krystallisirt, fast alle dieselbe Farbe besitzen. Gefärbte Säuren bilden mit ungefärbten Basen Salze, deren Farbe sich gewöhnlich der der freien Säure mehr oder weniger nähert.

Die Salze zeigen meist einen bestimmten, sehr ausgesprochenen Geschmack, der jedoch gewöhnlich von der Basis abhängig ist. Einige, wie die Natriumsalze, schmecken rein „salzig“ (wie Kochsalz), andere salzig und etwas bitter zugleich (Kaliumsalze), wieder andere intensiv bitter, wie die Magnesiumsalze, einige süss, andere herbe zusammenziehend (metallisch) u. s. w. In einigen Fällen ist jedoch der Geschmack der Salze von dem der Säure abhängig, was z. B. bei den schwefligsauren Salzen der Fall ist.

In höherer Temperatur verhalten sich die Salze sehr verschieden. Einige verändern sich dabei nicht, andere schmelzen, die einen sind flüchtig, die anderen feuerbeständig, wieder andere werden dabei zersetzt.

Ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die Salze ist das Wasser. In der That lösen sich in Wasser sehr viele Salze auf, während allerdings andere darin unlöslich sind. Einige lösen sich auch in Alkohol und Aether, zwei Flüssigkeiten, auf, welche wir erst in der organischen Chemie näher besprechen können. Im Allgemeinen nimmt die Auflöslichkeit der Salze mit der Temperatur zu; doch giebt es von dieser Regel bemerkenswerthe Ausnahmen. Einige Salze sind so sehr auflöslich in Wasser, dass sie selbes der Luft zu entziehen vermögen und sich darin auflösen; sie zerfliessen an der Luft. Verhalten der Salze gegen Wasser. Zerfliessliche Salze.

Viele Salze verbinden sich, wenn sie aus Wasser krystallisiren, mit einem Theile dieses Wassers chemisch und enthalten dann dieses Wasser als wirklichen Bestandtheil. Da dieses chemisch gebundene Wasser in einer ganz bestimmten Beziehung zur Krystallform der Salze steht, so führt es den Namen Krystallwasser. Die Menge dieses Wassers lässt sich stets in Aequivalenten ausdrücken und steht zur Anzahl der in dem Salze enthaltenen Säure- oder Basenäquivalente in einem einfachen Verhältnisse. Das Krystallwasser folgt demnach dem Gesetze der chemischen Proportionen. Die Menge von Krystallwasser, welche ein Salz bei seiner Krystallisation in derselben Temperatur und aus der nämlichen Flüssigkeit aufnimmt, ist stets gleich gross. Bei verschiedener Temperatur dagegen kann sich ein und dasselbe Salz, aus der nämlichen Flüssigkeit krystallisirend, mit verschiedenen Wassermengen chemisch vereinigen und dann auch in verschiedenen Formen krystallisiren. So kann das schwefelsaure Manganoxydul je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation erfolgt, mit 4, 5 und 7 Aeq. Krystallwasser erhalten werden und zeigt je nach der Menge der Krystallwasseräquivalente verschiedene Krystallform. Die Menge der Krystallwasseräquivalente beträgt zuweilen bis zu 24 Aequivalenten, welches oft mehr als die Hälfte des Gewichts der Salze ausmacht. Andere krystallisirbare Salze dagegen enthalten kein Krystallwasser; solche Salze nennt man wasserfreie. Den Krystallwasser enthaltenden Salzen kann dasselbe durch höhere Tempera- Krystallwasser. Wasserfreie Salze.

tur wieder entzogen und es können diese Salze daher durch Erhitzen ebenfalls wasserfrei erhalten werden. So kann man das schwefelsaure Manganoxydul durch Erhitzen bis auf 300° C. wasserfrei erhalten. Andere Salze dagegen verlieren ihr Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft, wobei die Krystalle undurchsichtig werden und zu Pulver zerfallen. Man nennt dies das Verwittern der Salze. Beim Uebergiessen mit Wasser nehmen manche auf die eine oder andere Weise wasserfrei gemachte Salze ihr Krystallwasser wieder auf. Hierauf beruht z. B. das Erhärten des gebrannten Gypses beim Uebergiessen mit Wasser.

Verwittern der Salze.

Wenn man Krystallwasser enthaltenden Salzen ersteres durch Erhitzen entzieht, so beobachtet man, dass ein Theil dieses Wassers viel leichter weggeht, wie der andere, dass z. B. ein Theil dieses Wassers schon bei 100° C. oder einer wenig höheren Temperatur sich vom Salze trennt, während der andere erst bei einer Temperatur von etwa 250° C. oder etwa gar erst bei Rothglühhitze fortgeht. Da nun häufig auch durch Austreibung dieses inniger gebundenen Wassers die Natur des Salzes sich wesentlich ändert, so betrachtet man es als zur Constitution der Salze in einer bestimmten Beziehung stehend und nennt es Constitutions- oder Halhydratwasser.

Constitutionswasser.

Salze, welche Krystallwasser enthalten, schmelzen häufig beim Erhitzen. Man sagt dann, die Salze schmelzen in ihrem Krystallwasser.

Verhalten der Salze gegen Säuren.

Bringt man zu einem Salze dieselbe Säure, welche es bereits enthält, so bildet sich entweder ein saures Salz, oder es findet keine chemische Einwirkung statt, das Salz löst sich aber in der zugesetzten Säure auf.

Bringt man zu einem Salze dagegen eine andere Säure, so findet häufig eine chemische Einwirkung statt, die darin besteht, dass die zugesetzte Säure sich mit dem im Salze enthaltenen Metalle vereinigt, während die Säure desselben frei wird (einfache Wahlverwandtschaft). Dieses findet statt:

1. Wenn die zugesetzte Säure mit der Basis des löslichen Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.
2. Wenn die zugesetzte Säure eine stärkere ist.
3. Wenn die im Salze enthalten gewesene Säure eine flüchtigere ist.

Wirkt eine gasförmige Säure auf das Salz einer anderen gasförmigen Säure und sind beide Säuren in Wasser wenig löslich und von nahezu gleicher Verwandtschaft zu den Basen, so vertreibt die in grösserer Menge vorhandene Säure die andere.

Verhalten der Salze gegen Basen.

Sowie man die Wirkungen der Säuren auf die Salze im Allgemeinen dahin formuliren kann, dass unter Umständen dadurch chemische Zersetzungen hervorgerufen werden, wodurch die Säure des Salzes durch die neu hinzukommende verdrängt wird, so findet eine ähnliche Beziehung der Basen zu den Salzen statt. Wird die Basis zu einem Salze gesetzt, welche das Salz bereits enthält, so bildet sich entweder ein basischeres Salz, oder wenn das Salz ein saures war, ein neutrales, oder endlich, es findet keinerlei Einwirkung statt.

Ist dagegen die zugesetzte Basis eine andere, wie die im Salze bereits enthaltene, so wird sehr häufig die im Salze enthaltene Basis ausgeschieden, während die neu hinzukommende mit der Säure ein neues Salz bildet. Dies findet namentlich dann statt, wenn die dabei sich bildenden Verbindungen unlöslich sind, die zugesetzte Base einen stärker ausgesprochenen basischen Charakter besitzt, oder endlich die im Salze enthaltene Base eine flüchtige oder flüchtigere ist.

Beim Vermischen zweier verschiedener in Lösung befindlicher Salze können folgende Vorgänge stattfinden: Gegenseitige Einwirkung der Salze auf einander.

1. Die beiden Salze verbinden sich zu einem Doppelsalze. Dies geschieht aber nur dann, wenn die beiden Salze zwar verschiedene Basen, aber dieselbe Säure enthalten. So verbindet sich das schwefelsaure Kalium mit dem schwefelsauren Aluminium zu einem unter dem Namen Alaun bekannten Doppelsalze.

2. Es findet eine doppelte Zersetzung der beiden Salze in der Weise statt, dass die Säuren ihre Basen vertauschen und zwei neue Salze entstehen (doppelte Wahlverwandtschaft). In diesem Falle entstehen aus zwei neutralen Salzen wieder zwei neutrale Salze, denn beide Salze zersetzen sich dabei im Verhältnisse ihrer Aequivalente.

Vermischt man z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit einer Lösung von salpetersaurem Blei, so bildet sich salpetersaures Kupfer, welches aufgelöst bleibt und schwefelsaures Blei, welches sich unlöslich abscheidet.

Kohlensaures Natrium und salpetersaures Calcium geben durch doppelte Zersetzung salpetersaures Natrium und kohlensaures Calcium.

Derartige Doppelzersetzungen finden auch häufig auf sogenanntem trockenen Wege statt, wenn man nämlich die betreffenden trockenen Salze innig gemischt erhitzt.

Durch den galvanischen Strom werden alle Salze, namentlich in wässeriger Lösung, leicht zersetzt. Der elektropositive Bestandtheil oder das Metall geht an den negativen, der elektronegative Bestandtheil oder das elektronegative Element (z. B. Chlor) an den positiven Pol. Wir haben bereits weiter oben auseinandergesetzt, wie man sich bei Verbindungen von zweifelhaftem Charakter des Stromes bedient, um über ihren Charakter ein Urtheil zu gewinnen. Zerlegung der Salze durch den galvanischen Strom.

Charakteristik der Oxysalze der wichtigeren Säuren.

Salpetersaure Salze.

Die meisten davon sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Bildung sehr sauerstoffreicher Producte, Salpetersaure Salze.

indem dabei eine Zerlegung in salpetrigsaure Salze und freien Sauerstoff, oder in salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd einerseits und Sauerstoff andererseits stattfindet. Auf glühende Kohlen geworfen verpuffen sie, indem die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen verbrennt. Sie sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure werden sie in schwefelsaure Salze und Salpetersäure zerlegt (ein Beispiel der Einwirkung der Säuren auf Salze). Setzt man der Mischung des salpetersauren Salzes und der Schwefelsäure vor dem Erhitzen ein wenig Kupferfeile zu, so entwickelt sich Stickoxydgas, welches sich durch die rothen Dämpfe, die es an der Luft erzeugt, leicht zu erkennen giebt. Vermischt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen Indigolösung, so wird bei gelindem Erwärmen die Indigolösung entfärbt.

Salpetrigsaure Salze.

Salpetrigsaure Salze.

Sie zersetzen sich beim Erhitzen wie die salpetersauren Salze und entwickeln, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, Stickoxydgas und Salpetersäuredampf. Sie sind grossentheils in Wasser löslich. Die wässerige Lösung derselben mit Schwefelsäure und Jodkalium-Stärkekleister versetzt, färbt sich blau. (Empfindlichste Reaction auf salpetrige Säure.)

Schwefelsaure Salze.

Schwefelsaure Salze.

Die meisten davon sind in Wasser löslich, einige aber schwer oder gänzlich unlöslich. Die unlöslichen sind meist weiss. Beim Erhitzen werden einige nicht zersetzt, die meisten zersetzen sich aber in der Art, dass die Schwefelsäure entweder als Schwefelsäureanhydrid entweicht, oder in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Beim Glühen mit Kohle werden sie meist unter Bildung von Schwefelmetall reducirt, indem der Sauerstoff der Schwefelsäure zur Oxydation der Kohle verwendet wird und das Metall sich mit dem Schwefel vereinigt. Zuweilen ist jedoch diese Zersetzung complicirterer Art.

Die löslichen schwefelsauren Salze geben mit den Auflösungen von Baryumsalzen einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

Schwefligsaure Salze.

Schwefligsaure Salze.

Nur einige davon sind in Wasser löslich. Beim Erhitzen werden sie entweder in der Weise zersetzt, dass schwefelsaure Salze und Schwefelmetall entstehen, oder sie entwickeln schweflige Säure und hinterlassen Metalloxyde als Rückstand. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, entwickeln sie schwefligsaures Gas; beim Kochen mit concentrirter Sal-

petersäure gehen sie in schwefelsaure Salze über. Aehnlich wirkt darauf Chlor ein. Die löslichen schwefligsauren Salze nehmen auch durch blosses Stehen an der Luft Sauerstoff auf und verwandeln sich allmählich in schwefelsaure Salze.

Unterschwefelsaure Salze.

Sie sind alle in Wasser löslich. Beim Erhitzen entwickeln einige schweflige Säure und lassen schwefelsaures Salz im Rückstand; andere werden vollständiger zersetzt, indem Metalloxyd als Rückstand bleibt. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickeln sie schweflige Säure. Durch Salpetersäure und Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt. Durch Baryumsalze werden sie nicht gefällt. Unterschwefelsaure Salze.

Unterschwefligsaure Salze.

Meist in Wasser löslich. In der Hitze werden sie in schwefelsaure Salze und Schwefelmetalle zerlegt. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel. Durch concentrirte Salpetersäure und durch Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt. Unterschwefligsaure Salze.

Phosphorsaure Salze.

Die neutralen phosphorsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich (nur die phosphorsauren Alkalien sind darin löslich), werden aber leicht von Säuren aufgelöst. Beim Erhitzen mit einer Mischung von Kohle und Borsäure oder Kieselsäure werden sie unter Freiwerden von Phosphor reducirt. Die Salze der dreibasischen Phosphorsäure geben mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber einen gelben, die der zwei- und einbasischen Phosphorsäure einen weissen Niederschlag. Phosphorsaure Salze.

Phosphorigsaure Salze.

Ebenfalls in Wasser meist unlöslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in der Art, dass Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entweicht, während ein phosphorsaures Salz im Rückstande bleibt. Durch Salpetersäure und durch Chlor gehen sie in phosphorsaure Salze über. Sie sind kräftige Reductionsmittel und reduciren die Metalle aus Silber- und Quecksilbersalzen. Phosphorigsaure Salze.

Unterphosphorigsaure Salze.

Verhalten sich in der Hitze ähnlich wie die phosphorigsauren. Sie unterscheiden sich von den phosphorigsauren Salzen vorzugsweise dadurch, Unterphosphorigsaure Salze.

dass sie Baryumsalze nicht fällen, während die neutralen phosphorigsauren Salze damit Niederschläge geben.

Arsenigsaure Salze.

Arsenigsaure Salze.

Die arsenigsauren Salze sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph und mit Ausnahme der arsenigsauren Alkalien, in Wasser unlöslich. Die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure leicht aufgenommen. Beim Glühen werden sie alle zersetzt und zwar zerfallen sie dabei entweder in sich verflüchtigendes Arsen und ein arsensaures Salz, oder in arsenige Säure, die sich verflüchtigt und in zurückbleibendes Metalloxyd.

In den Auflösungen der arsenigen Säure und ihrer Salze erzeugt Schwefelwasserstoffgas einen hellgelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen, leicht löslich in Schwefelammonium, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak; die wässerigen Auflösungen der arsenigsauren Salze werden ferner durch salpetersaures Silber gelb als arsenigsaures Silber, durch schwefelsaures Kupfer als blaugrünes arsenigsaures Kupfer gefällt. Kalkwasser oder lösliche Kalksalze erzeugen einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Calcium.

Durch reducirende Agentien wie Kohle, Cyankalium, wird aus den arsenigsauren Salzen Arsen abgeschieden; dagegen gehen sie beim Kochen mit Salpetersäure, oder beim Schmelzen mit Salpeter in arsensaure Salze über.

Auf der Unlöslichkeit der arsenigsauren Bittererde und des arsenigsauren Eisenoxyds beruht die Anwendung des Eisenoxydhydrats und der Bittererde als Gegengift bei Arsenikvergiftungen. Die arsenige Säure wirkt nämlich nur durch ihre Aufnahme ins Blut als Gift; wird sie aber rechtzeitig in eine unlösliche Verbindung übergeführt, so wird sie dadurch unschädlich, indem sie nicht weiter mehr resorbirt werden kann.

Arsensaure Salze.

Arsensaure Salze.

Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich, nur die mit alkalischer Basis sind darin löslich. Die in Wasser unlöslichen lösen sich in Salzsäure auf. In der Glühhitze werden sie nicht, oder nur schwierig zersetzt. In den wässerigen Auflösungen der arsensauren Alkalien erzeugt Schwefelwasserstoff nur sehr allmählich einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, salpetersaures Silber einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber, schwefelsaures Kupfer einen blaugrünen von arsensaurem Kupfer. Setzt man zur Auflösung der Arsensäure oder eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes schwefelsaure Bittererde, Salmiak und Ammoniak, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Bittererde.

Von den arsensauren Salzen kommen einige im Mineralreiche vor.

Antimonoxydsalze.

Die Antimonoxydsalze erhält man durch Einwirkung der Säure auf das Metall oder auf Antimonoxyd. Sie sind farblos oder gelblich, zeigen metallischen Geschmack und wirken brechenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. In Wasser sind sie meist unlöslich, lösen sich aber in Salzsäure auf. In ihren Auflösungen erzeugt Schwefelwasserstoff einen orangerothen Niederschlag von Schwefelantimon; durch viel Wasser werden sie in unlösliche basische und lösliche saure Salze verwandelt. Gegenwart von Weinsäure verhindert die Fällung. Mit organischen Säuren bildet das Antimonoxyd zum Theil lösliche Doppelsalze, von welchen das weinsaure Antimonoxyd-Kalium, der Brechweinstein, als Arzneimittel wichtig ist. Wir werden dieses Salz in der organischen Chemie näher kennen lernen. Antimonoxydsalze.

Antimonsaure Salze.

Die antimonsauren Salze sind grösstentheils ungefärbt, meist in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der antimonsauren Alkalien und werden schon durch schwache Säuren zersetzt. Aus ihren Lösungen fällen Säuren Antimonsäurehydrat. Antimonsaure Salze.

Chlorsaure Salze.

Verlieren erhitzt ihren Sauerstoff und lassen Chlormetall im Rückstand. Mit Kohle, Schwefel und anderen verbrennlichen Substanzen, sowie mit allen organischen Substanzen erhitzt, detoniren sie heftig und sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Mit Schwefelsäure behandelt, liefern sie ein gelbes Gas: die sehr explosive Unterchlorsäure. Wegen ihrer Eigenschaft, mit verbrennlichen oder organischen Körpern erhitzt, oder auch nur zerrieben heftig zu explodiren, sind die chlorsauren Salze mit grosser Vorsicht zu handhabende Körper. Chlorsaure Salze.

Ueberchlorsaure Salze.

Verhalten sich sehr ähnlich den chlorsauren. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt Ueberchlorsäure in der Kälte nicht, auch Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure zersetzen wässerige Lösungen von Ueberchlorsäure und überchlorsauren Salzen nicht, zuvor zugefügte Indigotinctur wird daher auch nicht entfärbt (unterscheidende Reaction von allen übrigen Säuren des Chlors). Ueberchlorsaure Salze.

Unterchlorigsaure Salze.

Sie zeigen alle den charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure. Ihre Lösungen bleichen organische Farbstoffe, z. B. Lackmus und Unterchlorigsaure Salze.

Indigo und werden technisch als Bleichmittel verwendet. Sie verhalten sich als kräftige Oxydationsmittel.

Brom- und jodsaure Salze.

Brom- und jodsaure Salze.

Verhalten sich im Allgemeinen wie die chlorsauren Salze. Durch schweflige Säure werden sie zu Brom- und Jodmetallen reducirt.

Kohlensaure Salze.

Kohlensaure Salze.

Die meisten neutralen sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in überschüssiger Kohlensäure, oder in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser auf. Bei starkem Erhitzen verlieren die meisten mehr oder weniger leicht die Kohlensäure, welche als Gas (Anhydrid) entweicht. Beim Uebergiessen mit Säuren brausen sie alle auf, indem sie Kohlensäuregas entwickeln, welches in Kalkwasser geleitet, darin einen weissen Niederschlag erzeugt.

Borsaure Salze.

Borsaure Salze.

Meist in Wasser unlöslich. In der Hitze schmelzen sie zu farblosen, durchsichtigen, glasartigen Massen. In ihren concentrirten Lösungen bewirkt der Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure ihre Zersetzung unter Abscheidung von Borsäure in Krystallen. Uebergiesst man sie mit etwas Schwefelsäure und Weingeist und zündet letzteren an, so brennt er mit grüngesäumter Flamme.

Kieselsaure Salze.

Kieselsaure Salze.

Sie werden auch Silicate genannt. Die meisten in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen schmelzen sie; jedoch bedürfen einige dazu einer sehr hohen Temperatur. Aus den löslichen wird durch Säuren die Kieselsäure als Kieselgallerte ausgeschieden. Die unlöslichen werden zum Theil beim Kochen mit Säuren unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt (aufgeschlossen); viele aber können durch Kochen mit Säuren nicht aufgeschlossen werden. Um diese aufzuschliessen, muss man sie mit kohlensauren Alkalien schmelzen. Mit Fluorcalcium (Flussspath) und Schwefelsäure erwärmt, oder der Einwirkung der Flusssäuredämpfe ausgesetzt, entwickeln alle kieselsauren Salze Fluorkieselgas.

Selensaure und selenigsaure Salze.

Selensaure und selenigsaure Salze.

Auf Kohle erhitzt, entwickeln sie den Geruch nach Selen und werden zu Selenmetallen reducirt. Aus den selenigsauren Salzen wird durch schweflige Säure rothes Selen abgeschieden. Zu Baryumsalzen verhalten sich die selensauren Salze wie die schwefelsauren. Durch Kochen mit

Chlorwasserstoffsäure werden die selensauren Salze zu selenigsauren reducirt.

Sulfosalze.

Gewisse Schwefelmetalle (Sulfobasen) können sich mit anderen Schwefelmetallen, oder auch wohl mit gewissen Schwefelverbindungen der Metalloide (Sulfosäuren) zu Verbindungen vereinigen, die sich ganz ähnlich den Sauerstoffsalzen verhalten und in welchen, ähnlich wie in letzteren, der eine Bestandtheil sich elektropositiv und der andere elektronegativ verhält, in welchen daher das eine Schwefelmetall sich wie eine Basis, d. h. wie ein basisches Oxyd und der andere Bestandtheil wie eine Säure verhält. Wegen dieses Charakters dieser Schwefeldoppelverbindungen werden sie Sulfosalze genannt. Sulfosalze.

Bezüglich ihrer Zusammensetzung gestatten die Sulfosalze dieselben Betrachtungen wie die Sauerstoffsalze. Man kann sie nach der älteren dualistischen Theorie als Verbindungen elektropositiver und elektronegativer Sulfide auffassen und, sowie man die Formel des arsenigsauren Kaliumoxydes von diesem Standpunkte aus schreibt: Die Sulfosalze sind den Sauerstoffsalzen in der Regel proportional zusammengesetzt.

$$3\,KO,\ AsO_3,$$

so kann man die des proportional zusammengesetzten Sulfosalzes: des sulfoarsenigsauren Kaliumsulfids, schreiben:

$$3\,KS,\ AsS_3$$

oder aber man kann die Sulfosalze gemäss der neueren Theorie als Sulfosäuren auffassen, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist und sowie man vom Standpunkte dieser Theorie die Formel des arsenigsauren Kaliums

$$K_3AsO_6$$

schreibt, jene des proportionalen Sulfosalzes

$$K_3AsS_6$$

schreiben. Die Bildung beider Salze wäre dann ebenfalls völlig analog und würde durch nachstehende Formelgleichungen ausgedrückt:

$$H_3AsO_6 + 3\,KO = K_3AsO_6 + 3\,HO,$$
$$H_3AsS_6 + 3\,KS = K_3AsS_6 + 3\,HS.$$

Dagegen ist aber zu bemerken, dass factisch die Bildung der Sulfosalze gewöhnlich nicht auf diesem Wege erfolgt und gerade auch bei den beiden oben gewählten Beispielen nicht, da weder das Hydrat der arsenigen noch jenes der sulfarsenigen Säure für sich bekannt sind, man vielmehr beide Säuren nur in ihren dreibasischen Salzen und als Anhydride kennt. Die gewöhnlichste Bildungsweise der Sulfosalze führt zu einer sehr einfachen Definition der Sulfosalze: Sulfosalze sind Sauerstoffsalze oder Oxysalze, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Auch in ihren Eigenschaften bieten die Sulfosalze eine grosse Analogie mit den Sauerstoffsalzen dar. Viele davon sind krystallisirbar. Durch

Sauerstoffsäuren werden sie meist in der Art zersetzt, dass sich das elektronegative Schwefelmetall abscheidet, während sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und gleichzeitig ein Sauerstoffsalz gebildet wird. So giebt Antimonsulfid-Schwefelnatrium oder sulfoantimonsaures Natrium: $3\,NaS, SbS_5$ nach der älteren und Na_3SbO_8 nach der neueren Theorie, mit Chlorwasserstoff behandelt, Sulfantimonsäure oder Antimonsulfid (Goldschwefel der Pharmacie), welches als orangerother Niederschlag herausfällt, Chlornatrium und Schwefelwasserstoff, welcher als Gas entweicht:

$$3\,NaS, SbS_5 + 3\,HCl = 3\,NaCl + 3\,HS + SbS_5,$$

oder:

$$Na_3SbS_8 + 3\,HCl = 3\,NaCl + 3\,HS + SbS_5.$$

Bildungsweisen.

Die Sulfosalze entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung, theils und weit häufiger durch Umsetzung von Sauerstoffsalzen mittelst Schwefelwasserstoffgas, wobei der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes Wasser bildet, während der Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs tritt. So giebt arsensaures Natrium und Schwefelwasserstoff sulfarsensaures Natrium und Wasser:

$$Na_3AsO_8 + 8\,HS = Na_3AsS_8 + 8\,HO.$$

Einige Sulfosalze kommen im Mineralreiche vor.

Sulfhydrate.

Unter der Bezeichnung Sulfhydrate verstand die ältere Theorie Körper, welche durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf elektropositive Schwefelmetalle entstehen und nach deren Zusammensetzung man sie als Metalloxydhydrate betrachten kann, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

So erhält man bei der Einwirkung von Wasser auf Kaliumoxyd nach der Formelgleichung:

$$KO + HO = KO, HO, \text{ d. h. Kaliumoxydhydrat}$$

so bei der Einwirkung von Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff) auf Kaliumsulfuret nach der Formelgleichung:

$$KS + HS = KS, HS, \text{ d. h. Kaliumsulfhydrat.}$$

Sowie die Metalloxydhydrate starke Basen sind, so erscheinen die Metallsulfhydrate als starke Sulfobasen.

Die neuere Theorie, welche zunächst das Hypothetische der Annahme von Wasser und Schwefelwasserstoff als solcher in diesen Körpern betont, nennt erstere Hydroxyde und letztere Hydrosulfide. Sie schreibt, wenn wir bei den gegebenen Beispielen stehen bleiben wollen, ihre Formeln empirisch KHO_2 und KHS_2 oder betrachtet sie, auf ihre Constitution eingehend, vom Standpunkt der atomistischen Molekulartheorie als Wasser und Schwefelwasserstoffmoleküle, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom eines einwerthigen Metalls ersetzt ist.

Eintheilung der Metalle.

Wir theilen die Metalle in zwei grössere Gruppen und diese in mehrere Unterabtheilungen ein und zwar in nachstehender Weise: Eintheilung der Metalle.

I. Leichte Metalle, mit den Unterabtheilungen:

1. Metalle der Alkalien;
2. Metalle der alkalischen Erden;
3. Metalle der eigentlichen Erden.

II. Schwere Metalle, mit den Unterabtheilungen:

1. unedle Metalle;
2. edle Metalle.

Diese Eintheilung ist nichts weniger wie besonders rationell, sie ist aber von einigem praktischen Werthe.

Wir werden nun nach diesem Eintheilungsprincipe die wichtigeren Metalle und ihre Verbindungen der Reihe nach beschreiben, uns aber bei der Beschreibung der Salze möglichst kurz fassen und nur diejenigen hervorheben, welche irgend ein praktisches Interesse darbieten.

Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen.

A. Leichte Metalle.

I. Metalle der Alkalien.

Kalium, K. Rubidium, Rb. Cäsium, Cs. Natrium, Na. Lithium, Li.

Allgemeiner Charakter der Alkalimetalle.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanz; bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, oder doch jedenfalls sehr weich, in der Kälte hart und spröde. Sie schmelzen zum Theil unter 100° C. und verflüchtigen sich in der Rothglühhitze (Kalium und Natrium), zum Theil aber schmelzen sie erst über 100° C. und sind in der Rothgluth nicht flüchtig (Lithium). Sie sind (mit Ausnahme von Rubidium) leichter als Wasser, oxydiren sich an der Luft sehr leicht bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur und zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung.

Die Oxyde der Alkalimetalle heissen Alkalien. Die Oxydhydrate kaustische Alkalien.

Die Oxyde dieser Metalle heissen Alkalien. Sie sind die stärksten Salzbasen und verbinden sich mit Wasser zu den Hydraten oder Hydroxyden der Alkalien, welche auch kaustische Alkalien genannt werden. Diese haben einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, zerstören die Haut und alle organischen Gewebe, wirken kaustisch und sind in Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen färben geröthete Lackmustinctur blau, den Farbstoff der Veilchen und Rosen grün, jenen der Curcumawurzel braun (alkalische Reaction). Die Hydroxyde der Alkalien sind leicht schmelzbar, verflüchtigen sich aber erst in sehr hohen Temperaturen und verlieren auch beim stärksten Erhitzen kein Wasser. Sie ziehen aus der Luft Wasser und Kohlensäure an.

Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser löslich.

Sämmtliche Glieder der Gruppe sind einwerthig oder einatomig (wie Wasserstoff, Chlor etc.).

Kalium.

Symb. K. Aequivalentgewicht = 39,2. Atomgewicht K^1 = 39,2. Specifisches Gewicht 0,865.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, in der Kälte spröde, bei + 62,5° C. zu einer Flüssigkeit schmelzend, in der Rothglühhitze verdampfend und ein grünes Gas bildend. Das Kalium ist sonach bei Rothglühhitze destillirbar. Es kann unter Umständen krystallisirt erhalten werden und zwar in Krystallen des quadratischen Systems. Eigenschaften.

Die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist so gross, dass es sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet; daher kommt es, dass es an der Luft sogleich anläuft, indem es sich dabei nämlich zu Kaliumoxyd oxydirt. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme. Auf Wasser geworfen, entzündet es sich ebenfalls augenblicklich und verbrennt mit Flamme. Diese Erscheinung beruht darauf, dass es sich mit dem Sauerstoff des Wassers unter sehr starker Erhitzung vereinigt und den Wasserstoff des Wassers in Freiheit setzt; die bei diesem Vorgange entwickelte Hitze aber ist so gross, dass der Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme brennt, die durch das in der Flamme verdampfende und verbrennende Kalium violett gefärbt erscheint. Das gebildete Kaliumoxyd löst sich in dem Wasser, mit welchem der Versuch angestellt wurde, als Aetzkali auf. Das Kalium zersetzt daher das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit.

Ausserdem entzieht das Kalium in höherer Temperatur, vermöge seiner eminenten Verwandtschaft zum Sauerstoff, den meisten Oxyden ihren Sauerstoff, wobei nicht selten ebenfalls Feuererscheinung stattfindet. Es ist daher das Kalium eines der kräftigsten Reductionsmittel, die wir besitzen. So entzieht es, wie wir gesehen haben, der Borsäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure den Sauerstoff; so verbrennt es ferner auf Kosten ihres Sauerstoffs in vielen sauerstoffhaltigen Gasarten, so z. B. im Kohlensäure-, im Stickoxydgase.

So gross aber auch die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist, so wird doch das Kaliumoxyd selbst in sehr hoher Hitze von gewissen Substanzen reducirt, so z. B. durch Eisen in der Weissglühhitze und bei derselben Temperatur auch durch Kohle. Während also bei Rothglühhitze das Kalium der Kohlensäure ihren Sauerstoff unter Abscheidung von Kohle entzieht, findet bei Weissglühhitze das Umgekehrte statt; es wird nämlich dann das Kaliumoxyd zu Kalium unter Bildung von Oxyden des Kohlenstoffs reducirt.

Auch zu anderen Elementen hat das Kalium grosse Verwandtschaft, so zu den Salzbildnern, dem Schwefel und Phosphor.

Wegen seiner leichten Veränderlichkeit kann das Kalium nicht an der Luft oder in lufthaltenden Gefässen aufbewahrt werden; man bewahrt es gewöhnlich unter Steinöl: einer sauerstofffreien Flüssigkeit, deren Bestandtheile Kohlenstoff und Wasserstoff sind.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Kalium findet sich als solches nicht in der Natur und kann nur durch Reduction des Kaliumoxydes erhalten werden.

Darstellung.

Darstellung. Es giebt mehrere Methoden der Darstellung des Kaliums. Man erhält es nämlich:

1. Durch Zersetzung von Aetzkali (Kaliumhydroxyd, Kalihydrat) mittelst des elektrischen Stromes. Das Kaliumoxyd zerfällt dabei in Kalium, welches sich am negativen und Sauerstoff, welcher sich am positiven Pole ausscheidet.

2. Durch Zersetzung des Kaliumoxyds mittelst metallischen Eisens in der Weissglühhitze. Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Eisen überwiegt bei dieser hohen Temperatur jene zum Kalium; letzteres wird daher reducirt und entweicht gasförmig. Da diese Operation in einem Destillationsapparate ausgeführt wird, so verdichtet sich das Kalium in der mit Steinöl gefüllten Vorlage. Das Eisenoxyd bleibt in der Retorte zurück.

3. Durch Destillation eines Gemenges von kohlensaurem Kalium und Kohle in der Weissglühhitze aus einer eisernen Retorte. In diesem Falle wirkt die Kohle als Reductionsmittel und es wird auf Kosten des Sauerstoffs des Kaliumoxydes die Kohle oxydirt.

4. Endlich scheint das Kalium aus seinen Verbindungen durch Natrium reducirt werden zu können. Doch verläuft dieser Vorgang nicht so glatt, dass sich bis jetzt darauf eine Methode seiner Darstellung gründen liesse.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Kalium wurde 1807 von H. Davy entdeckt und damit der Anstoss zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle und zur Erkenntniss der Zusammengesetztheit mehrerer bis dahin für einfach gehaltener Körper gegeben. H. Davy gewann das Kalium aus dem bis dahin für einen einfachen Körper gehaltenen Aetzkali (Kaliumhydroxyd) mit Hülfe einer starken Volta'schen Säule.

Verbindungen des Kaliums.

Kalium und Sauerstoff.

Verbindungen des Kaliums.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Kalium in zwei Verhältnissen. Diese sind in Aequivalentformeln:

		Kalium		Sauerstoff
KO =	Kaliumoxyd . . .	39,2	:	8
KO_4 =	Kaliumsuperoxyd .	39,2	:	32.

Wir werden nur ersteres, das Kaliumoxyd, in den Kreis näherer Betrachtung ziehen. Letzteres, ein gelber Körper, bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in trockenem Sauerstoffgase; der Luft ausgesetzt, zieht er begierig Feuchtigkeit an und entwickelt Sauerstoff; mit Wasser behandelt setzt er sich unter Sauerstoffentwickelung in Kaliumhydroxyd um. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt.

Kaliumoxyd.

Syn. Kali.

KO	K_2O
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 47,2. Molekulargewicht = 94,4.

Grauweisser, fester, spröder Körper von muschligem Bruche. Etwas über der Rothglühhitze schmelzend, sehr schwer verflüchtigbar. Mit Wasser verbindet er sich unter Feuererscheinung zu Kaliumhydroxyd. Letzteres ist die stärkste aller bekannten Salzbasen und verbindet sich mit Säuren zu den Kaliumsalzen, welche auch Kalisalze genannt werden. Kali.

Das Kaliumoxyd ist nur sehr schwierig rein zu erhalten. Am leichtesten gewinnt man es noch durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit ebensoviel Kalium, als schon darin enthalten ist. Der Wasserstoff des Wassers wird frei und der Sauerstoff desselben vereinigt sich mit dem Kalium:

$$KHO_2 + K = 2KO + H.$$

Kaliumhydroxyd.

Syn. Kaliumoxydhydrat. Kalihydrat. Aetzkali. Aetzstein. *Lapis causticus.*

KHO_2 oder KO, HO	KHO
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 56,2. Molekulargewicht = 56,2.

Weisser, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, in dunkler Rothglühhitze schmelzend und dann, wie Oel, in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, fliessend, in sehr hohen Hitzegraden sich unter Zersetzung verflüchtigend. Kalihydrat.

Zerfliesst an der Luft, indem es aus selber Wasser anzieht, in welchem es sich löst; es zieht ferner aus der Luft auch Kohlensäure an, mit der es sich zu kohlensaurem Kalium verbindet. In Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf; die wässerige Lösung führt den Namen Kalilauge, oder *Liquor Kali caustici.* Auch in Weingeist ist es löslich. Seine Auflösung greift Glas und Thongeschirre an, schmeckt Kalilauge. Liquor Kali caustici.

höchst ätzend und wirkt zerstörend auf alle thierischen und viele pflanzlichen Substanzen ein. Es ist daher ein sehr kräftiges Aetzmittel und wird in der Chirurgie zum Aetzen angewandt. Behufs dieser Anwendung wird es in Stangenform gebracht, indem man es schmilzt und im geschmolzenen Zustande in eine Form von Bronze giesst, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt von federkieldicken Stäbchen entfernt werden kann. In dieser Gestalt führt es den Namen *Kali causticum fusum*, oder *Lapis causticus*.

Mit Säuren zusammengebracht, zersetzt es sich stets in der Art, dass Wasser frei wird, während sich das Kalium mit der Säure zu einem Kaliumsalze vereinigt. Kaliumhydroxyd z. B. und Schwefelsäure geben schwefelsaures Kalium und Wasser:

$$2(KHO_2) + H_2S_2O_8 = K_2S_2O_8 + 4HO.$$

Das Kaliumhydroxyd setzt sich ferner, da es die stärkste Salzbasis ist, mit den Salzen aller übrigen Basen in der Weise um, dass das Kalium sich mit den Säuren derselben verbindet und die anderen Basen ausgeschieden werden. Die sich ausscheidende Basis nimmt dabei häufig das aus dem Kaliumhydroxyd freiwerdende Wasser auf. So giebt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit Kaliumhydroxyd vermischt, schwefelsaures Kalium und Kupferhydroxyd:

$$Cu_2S_2O_8 + 2(KHO_2) = K_2S_2O_8 + 2(CuHO_2).$$

Da nun Kaliumoxyd sich mit Wasser unter Feuererscheinung zu Kaliumhydroxyd vereinigt, wobei stets auf 1 Aeq. Kaliumoxyd 1 Aeq. Wasser aufgenommen wird, da ferner das Kaliumhydroxyd mit Säuren sich unter Freiwerden von 1 Aeq. Wasser vereinigt, da es endlich mit Salzen zusammengebracht, die Basen derselben ausscheidet, welche aber dabei 1 Aeq. Wasser aufnehmen, hat man in völliger Analogie mit der auf ähnlichen Vorgängen beruhenden Theorie der Säurehydrate, dem Kaliumhydroxyd die Formel

$$KO, HO$$

gegeben und es Kaliumoxydhydrat genannt. Die neuere atomistisch-moleculare Betrachtungsweise leitet das Kaliumhydroxyd von einem Molekül Wasser ab, in der Art, dass 1 Atom H im Wassermolekül durch 1 At. K ersetzt zu denken ist.

Die Auflösungen des Kaliumhydroxyds zeigen auch in sehr verdünntem Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, alkalische Reaction, d. h. sie bläuen durch Säuren geröthetes Lackmuspapier und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel.

Vorkommen.

Vorkommen. Weder das Kaliumoxyd noch das Kaliumhydroxyd kommen in der Natur als solche vor.

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt das Kaliumhydroxyd aus dem kohlensauren Kalium, indem man dieses, in Wasser gelöst, durch Calciumhydroxyd bei Kochhitze zersetzt. Der dabei stattfindende Vorgang ist der durch nebenstehende Formelgleichung ausgedrückte:

$$K_2C_2O_6 + 2(CaHO_2) = Ca_2C_2O_6 + 2(KHO_2).$$

Man verfährt bei dieser Darstellung in nachstehender Weise: 1 Thl. kohlensaures Kalium, in 10 Thln. Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt und nun so lange in kleinen Partien gelöschter Kalk (Calciumhydroxyd) eingetragen, bis die Zersetzung vollendet ist. Die durch Absetzenlassen geklärte Auflösung des Kalihydrats: Kalilauge, wird mittelst eines Hebers abgezogen, in einem blanken silbernen oder eisernen Kessel rasch bis zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Silbertiegel bei Glühhitze geschmolzen (*Kali causticum fusum*).

Kaliumsalze.

Kalisalze. Syn.

Allgemeiner Charakter derselben.

Alle Kaliumsalze sind in schwacher Glühhitze nichtflüchtig, sie lösen sich fast alle leicht in Wasser und sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die meisten sind krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische violette Farbe. Das Spectrum der Kaliflamme zeigt zwei charakteristische Linien, eine rothe, der Fraunhofer'schen Linie A des Sonnenspectrums entsprechend und eine blaue. Bei den Spectroskopen, deren Scale die Natriumlinie und zugleich die Fraunhofer'sche Linie D bei 50 zeigt, oder darauf eingestellt ist, liegt die rothe Kaliumlinie bei 15, die blaue bei 157. (Vgl. die beigeheftete Spectraltafel*). Die Auflösungen der Kaliumsalze werden durch einen Ueberschuss von Weinsäure und durch Platinchlorid gefällt. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreiche und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der Asche zurück. Namentlich die Asche der Landpflanzen ist reich an gewissen Kaliumsalzen.

Die wichtigeren Kaliumsalze sind folgende:

Neutrales kohlensaures Kalium, Kaliumcarbonat, neutrales kohlensaures Kali: $K_2C_2O_6$ oder K_2CO_3 oder $2KO, C_2O_4$.

Neutrales kohlensaures Kali.

Dieses Salz stellt eine weisse, an der Luft rasch zerfliessende, nur schwierig krystallisirbare, laugenhaft schmeckende und stark alkalisch reagirende Masse dar, die in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist und in starker Glühhitze schmilzt. Aus einer heiss bereiteten concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche 20 Procent Wasser enthalten und nach der Formel $K_2C_2O_6 + 4$ aq. zusammengesetzt sind.

Pottasche.

Durch verschiedene andere Salze verunreinigtes kohlensaures Kalium ist die sogenannte Pottasche, welche gewöhnlich etwas bläulich oder grünlich gefärbt ist.

---

*) Bei allen späteren, sich auf die Spectren beziehenden Angaben ist diese Scaleneinstellung zu Grunde gelegt.

Die Pottasche ist eine in den Gewerben, so namentlich in der Glas- und Seifenfabrikation, in grossen Quantitäten gebrauchte Substanz, welche aus der Holzasche dargestellt wird. Die Holzasche und die Asche auch anderer Pflanzenorgane von Binnenpflanzen ist ein Gemenge verschiedener, in Wasser theils löslicher, theils unlöslicher Salze. Von den löslichen macht das kohlensaure Kalium den Hauptbestandtheil aus. Wird die Asche mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die sogenannte rohe Pottasche darstellt. Sie besteht, wie bereits oben bemerkt, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalium, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich schwefelsaures Kalium, Chlorkalium und Natriumsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kieselsaurem Kalium. Die rohe Pottasche wird gewöhnlich geglüht (calcinirt) und so in den Handel gebracht.

Aus der Pottasche erhält man ein ziemlich reines kohlensaures Kalium durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei die schwerer löslichen Salze zum Theil schon ungelöst zurückbleiben und Eindampfen der Lösung, bis alle fremden (sämmtlich schwerer löslichen) Salze auskrystallisirt sind. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Pottasche.

Gereinigte Pottasche.

Kohlensaures Kalium erhält man ferner durch Glühen von Weinstein, dem Kaliumsalz einer organischen Säure: der Weinsäure, welches durch Glühen in kohlensaures Kalium übergeht. Auch durch directe Einwirkung von Kohlensäuregas auf Kaliumhydroxyd erhält man kohlensaures Kalium, indem, wie bereits oben bemerkt wurde, das Kaliumhydroxyd die Kohlensäure aus der Luft sehr begierig anzieht. In der That wenden wir, diese Verhältnisse benutzend, wenn es sich darum handelt, Kohlensäuregas aus einem Gasgemenge zu entfernen, oder Kohlensäure überhaupt zu absorbiren, stets Kaliumhydroxyd an, wie bereits weiter oben (S. 319) des Näheren auseinandergesetzt wurde.

Das kohlensaure Kalium findet eine ausgedehnte praktische Anwendung, namentlich auch in der Medicin unter dem Namen *Kali carbonicum purum*, ferner zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate, zur Bereitung der Seifensiederlauge (unreine Kalilauge) und unter Anderem auch in der Glasfabrikation.

Saures kohlensaures Kali

Saures kohlensaures Kalium. Saures Kaliumcarbonat. Saures kohlensaures Kali: HKC_2O_6 oder $HKC\Theta_3$ oder KO,HO,C_2O_4. Bildet ziemlich grosse durchsichtige, farblose, nicht zerfliessliche Krystalle des monoklinometrischen Systems. Löst sich in etwa 4 Thln. kalten Wassers, reagirt schwach alkalisch und wird beim Kochen seiner Lösung in neutrales Salz verwandelt. Die Krystalle des Salzes, erhitzt verwandeln sich in neutrales kohlensaures Kalium, Wasser und Kohlensäureanhydrid: $2(HKC_2O_6) = K_2C_2O_6 + 2HO + C_2O_4$.

Das Salz führt auch den Namen zweifach kohlensaures Kali (*Kali bicarbonicum*).

Es wird erhalten durch Einwirkung von Kohlensäuregas auf neutrales kohlensaures Kalium und findet in der Medicin zu den sogenannten Saturationen Anwendung. findet zu Saturationen Anwendung.

Neutrales schwefelsaures Kalium. Kaliumsulfat. Schwefelsaures Kali: $K_2S_2O_8$ oder K_2SO_4 oder $2\,KO,\ S_2O_6$. Krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen, besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack und schmilzt in der Rothglühhitze ohne Zersetzung. In Wasser ist dieses Salz ziemlich schwierig löslich, in Weingeist ganz unlöslich. Neutrales schwefelsaures Kali.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil der Holzasche und findet sich überhaupt als Bestandtheil vieler Pflanzen; im Thierreiche dagegen findet es sich nur im Harn in erwähnenswerther Menge, im Blute sind jedoch ebenfalls geringe Mengen davon enthalten. Das schwefelsaure Kalium erhält man bei der Reinigung der Pottasche als Nebenproduct, ferner durch Sättigen von kohlensaurem Kalium mit Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation.

Es findet eine sehr beschränkte Anwendung in der Medicin (*Kali sulfuricum purum*).

Saures schwefelsaures Kalium. Saures Kaliumsulfat. Saures schwefelsaures Kali: HKS_2O_8 oder $HKSO_4$ oder HO,KO,S_2O_6. Monoklinometrische, farblose, sauerschmeckende, in Wasser leicht lösliche und leicht schmelzbare Krystalle. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser und Schwefelsäure und verwandeln sich in neutrales schwefelsaures Kalium. Saures schwefelsaures Kali.

Das saure schwefelsaure Kalium erhält man als Nebenproduct bei der Bereitung der Schwefelsäure, oder durch Zusammenschmelzen des neutralen Salzes mit seinem halben Gewicht Schwefelsäure.

Salpetersaures Kalium. Kaliumnitrat. Salpetersaures Kali. Salpeter: KNO_6 oder KNO_3 oder KO,NO_5. Das salpetersaure Kalium oder der Salpeter bildet farblose, durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle Krystalle des rhombischen Systems von kühlendem, scharf salzigem Geschmack. Bis auf 350° C. erhitzt, schmilzt er zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt zersetzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Kalium zurückbleibt. In noch höherer Temperatur zersetzt sich auch dieses, indem Sauerstoff und Stickstoff entweichen und im Rückstande nur noch Kaliumoxyd mit etwas Kaliumsuperoxyd enthalten ist. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur Salpetersaures Kali.

bedeutend zu. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 13 Thle. Salpeter auf, 100 Thle. Wasser aber von 97° C. 236 Thle.

Der Salpeter ist, wie alle salpetersauren Salze (vgl. S. 121 u. 430), ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und veranlasst in höherer Temperatur die Oxydation von brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, Zink u. a. m. unter lebhafter Licht- und Wärmeentwickelung. Gemenge von Salpeter und Kohle, oder von Schwefel und Salpeter, oder endlich von Schwefel, Kohle und Salpeter verpuffen in der Hitze mit grosser Heftigkeit; Salpeter auf glühende Kohlen geworfen, bewirkt ihre Verbrennung unter lebhaftem Funkensprühen.

Der Salpeter findet sich in der Natur in heissen Ländern, namentlich in Aegypten und Ostindien nach der Regenzeit, in ziemlicher Menge an gewissen Stellen des Erdbodens ausgewittert. Der durch Auslaugen der Erde und Abdampfen der Salzlauge gewonnene Salpeter ist noch nicht rein und wird als indischer Rohsalpeter in den Handel gebracht. Ein Theil des käuflichen Salpeters wird aber künstlich im Grossen durch Nachahmung derjenigen Bedingungen gewonnen, auf welchen wahrscheinlich die Bildung des natürlichen Salpeters beruht. Die Bildung des natürlich vorkommenden Salpeters scheint nämlich darauf zu beruhen, dass in der Erde vorhandene, thierische stickstoffhaltige faulende oder verwesende Stoffe bei ihrer Zersetzung Ammoniak liefern, welches durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zunächst in salpetrige Säure verwandelt wird: $H_3N + 6O = NO_3 + 3HO$. Die salpetrige Säure vereinigt sich dann mit den in der Erde vorhandenen Basen, namentlich Kali und Kalk, zu salpetrigsauren Salzen, die unter der fortdauernden Einwirkung des Sauerstoffs allmälig in salpetersaure Salze übergehen.

Indischer Rohsalpeter.

Künstliche Darstellung des Salpeters in den Salpeterplantagen.

Man gewinnt nun in den sogenannten Salpeterplantagen in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige thierische faulende und verwesende Stoffe, Harn, Mistjauche und thierische Abfälle aller Art, mit Kali- und kalkhaltiger Erde, z. B. Bauschutt, oder auch wohl kohlensauren Salzen: natürlichem kohlensauren Kalk oder kohlensaurer Bittererde, auch wohl mit Holzasche, oder kalihaltigen Gebirgsarten, z. B. verwittertem Feldspat versetzt, Jahre lang der Einwirkung der Luft aussetzt und zwar in einer Weise, die den Zutritt der Luft möglichst begünstigt. Dies geschieht durch mauer- und terrassenförmiges Aufschichten der Salpetererde: des oben erwähnten Gemenges, wobei diese Mauern dem herrschenden Winde zugekehrt sind. Aus der Salpetererde werden nach jahrelanger Einwirkung der atmosphärischen Luft die salpetersauren Salze durch Wasser ausgelaugt und nun daraus Salpeter dargestellt. Sind, wie dies gewöhnlich der Fall ist, die ausgelaugten Salze ein Gemenge von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Kalk und salpetersaurer Bittererde, so versetzt man die Lösung der Salze mit Holzasche, wobei das kohlensaure Kali der Holzasche den Kalk und die Bittererde aus ihrer Verbindung mit Salpetersäure ausscheidet, indem der salpe-

tersaure Kalk und die salpetersaure Bittererde in kohlensaure Salze übergehen:

$$2(CaNO_6) + K_2C_2O_6 = Ca_2C_2O_6 + 2(KNO_6)$$

Aus den Laugen wird durch Abdampfen zuerst ein roher brauner Salpeter und daraus durch Umkrystallisiren der gereinigte gewonnen. Auch aus dem Bewurf alter Gebäude, aus dem sogenannten Mauerfrass der Viehställe, endlich aus eigens mit kalkhaltiger Erde versetztem Lehmpflaster der Vieh- und Schafställe lässt sich Salpeter gewinnen. Direct erhält man das salpetersaure Kalium durch Sättigen von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kalium mit reiner Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation.

Der Salpeter findet Anwendung als Arzneimittel (*Kali nitricum depuratum*), bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure, als Oxydationsmittel und als Bestandtheil von Feuerwerkssätzen. Seine Hauptanwendung aber findet er zur Fabrikation des Schiesspulvers. Das Schiesspulver ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle und zwar in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militairpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver etc.) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich folgende oder nahezu folgende sind: Salpeter 75 Proc., Schwefel 12 Proc. und Kohle 13 Proc. Dieses Gewichtsverhältniss entspricht sehr nahe 1 Aeq. Salpeter auf 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Kohle. Die grosse Wirkung des Pulvers beruht darauf, dass es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet und dass bei seiner Verbrennung ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen gebildet wird, die, im Momente ihrer Entstehung stark erhitzt, mit grosser Kraft sich auszudehnen streben; geschieht die Verbrennung des Pulvers z. B. in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so werden durch den Druck der sich gewaltsam ausdehnenden Gase die Projectile mit grosser Kraft aus dem Rohre getrieben. Die bei dem Verpuffen des Schiesspulvers stattfindende Zersetzung lässt sich theoretisch durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:

Schiesspulver.

Theorie seiner Wirkung.

$$2(KNO_6) + 2S + 6C = 2KS + 3C_2O_4 + 2N;$$

es würden sonach durch die Verbrennung des Schiesspulvers 2 Aeq. Stickgas und 3 Aeq. Kohlensäuregas gebildet, während im Rückstande Schwefelkalium bliebe. Factisch aber ist in Folge unvollständiger Verbrennung der Vorgang ein viel complicirterer. Das Schiesspulver giebt nämlich beim Abbrennen ein Gemenge von Stickstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd-, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas, während schwefelsaures, schwefligsaures, kohlensaures und salpetersaures Kalium, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Kohle, Schwefel und kohlensaures Ammonium im Rückstand bleiben (Beschlag öfter gebrauchter Gewehre).

Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. vollkommen trockenem kohlensauren Kalium und 1 Thl. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und

Knallpulver.

dann mit heftigem Knalle explodirt. Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 1 Thl. Schwefel und 1 Thl. Sägespähnen (Schnellfluss) entwickelt entzündet eine so intensive Hitze, dass kleine Silber- oder Kupfermünzen darin sofort schmelzen.

Chlorsaures Kali

Chlorsaures Kalium. Kaliumchlorat. Chlorsaures Kali: $KClO_6$ oder $KClO_3$ oder KO, ClO_5, bildet gewöhnlich weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinometrischen Systems, besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei stärkerer Hitze zersetzt, indem es allmählich allen Sauerstoff abgiebt und sich in Chlorkalium verwandelt:

$$KClO_6 = KCl + 6O.$$

Auf dieser Zersetzung beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. dieses). Sie wird beschleunigt, wenn man dem chlorsauren Kalium Braunstein oder auch wohl Kupferoxyd zusetzt.

explodirt mit brennbaren und organischen Substanzen.

Das chlorsaure Kalium ist in Wasser löslich, in warmem Wasser aber viel leichter wie in kaltem. Es ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel wie der Salpeter und detonirt nicht nur allein mit grosser Gewalt beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, organische Substanzen etc., sondern es explodiren derartige Gemenge häufig schon bei blossem Stosse oder Schlag. Es wurde diese Eigenschaft der chlorsauren Salze bereits bei der Chlorsäure (S. 213) ausführlich erörtert und durch Experimente veranschaulicht.

Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters chlorsaures Kalium anwendet, explodiren mit grösserer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Ein Schiesspulver, zu dessen Bereitung man statt des Salpeters chlorsaures Kalium anwendet, zersprengt die Geschützrohre sehr leicht. Dagegen ist ein Gemenge von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kalium unter dem Namen weisses Schiesspulver als Surrogat des gewöhnlichen Schiesspulvers in neuerer Zeit empfohlen. Auch hat man als Füllmasse für Zündhütchen ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und Schwefel oder Schwefelantimon hier und da angewendet. Das chlorsaure Kalium ist ein nur mit grosser Vorsicht zu handhabender Körper. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Salz zersetzt, indem Unterchlorsäure entweicht, während überchlorsaures und zweifach schwefelsaures Kalium im Rückstande bleiben. Hierbei finden ebenfalls leicht Explosionen statt, indem die Unterchlorsäure sich in wenig erhöheter Temperatur unter Explosion zersetzt.

Weisses Schiesspulver.

Das chlorsaure Kalium findet sich in der Natur nicht. Man erhält es, indem man Chlorgas in heisse Auflösungen von Kaliumhydroxyd leitet. 6 Aeq. KHO_2 setzen sich dabei mit 6 Aeq. Cl in der Weise um, dass 5 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. chlorsaures Kalium gebildet werden, welch letzteres Salz sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen abscheidet. Nachstehende Formelgleichung erläutert den Vorgang:

$$6KHO_2 + 6Cl = 5KCl + KClO_6 + 6HO.$$

Unterchlorigsaures Kalium. Unterchlorigsaures Kali: $KClO_2$ oder $KCl\Theta$ oder KO, ClO, bis jetzt nur in Lösung bekannt, in welcher es energisch bleichende Wirkungen äussert und unter dem Namen *Eau de Javelle* in den Handel kommt. Unterchlorigsaures Kalium. Eau de Javelle.

Wird erhalten durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte kalte Lösung von kohlensaurem Kali, wobei unter Entwickelung von Kohlensäure, Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali gebildet werden:

$$K_2C_2O_6 + 2Cl = KCl + KClO_2 + C_2O_4.$$

Kaliumsalze der Phosphorsäuren: Derselben sind mehrere. Die wichtigeren dieser Verbindungen sind die der dreibasischen Phosphorsäure, nämlich die Salze: Phosphorsaures Kalium.

$$K_3PO_8$$
$$K_2HPO_8$$
$$KH_2PO_8.$$

Das Kaliumsalz der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure hat die Formel K_2PO_7 und jenes der einbasischen oder Metaphosphorsäure die Formel KPO_6 (vergl. über die verschiedenen Phosphorsäuren S. 247).

Dreibasisches normales phosphorsaures Kalium. Normales Kaliumphosphat. Dreibasisches phosphorsaures Kali: K_3PO_8 oder $K_3P\Theta_4$ oder $3KO, PO_5$, entsteht durch Glühen von Phosphorsäure mit überschüssigem kohlensauren Kalium. Bildet kleine weisse Krystalle oder eine weisse Masse, welche in gelinder Glühhitze zu einem klaren Glase schmilzt, welches beim Erkalten wieder undurchsichtig wird. Normales phosphorsaures Kalium.

Das Salz KH_2PO_8 oder $KH_2P\Theta_4$ oder $2HO, KO, PO_5$, einmetallisches oder zweifach saures phosphorsaures Kalium, erhält man, indem man kohlensaures Kalium so lange mit Phosphorsäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt und abdampft. Bildet grosse, wohl ausgebildete Krystalle von saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Dieses Salz ist in Wasser viel leichter löslich, wie obiges. Saures phosphorsaures Kalium.

Kaliumsalze der Meta-, Pyro- und dreibasischen Phosphorsäure (Orthophosphorsäure) finden sich im Thierorganismus als Bestandtheil des Blutes, des Fleisches und der Drüsensäfte. In den Muskeln findet sich davon mehr wie im Blute und im Blute viel mehr in den Blutzellen, wie im Blutserum. Phosphorsaures Kalium ist Bestandtheil des thierischen Organismus.

Neutrales antimonsaures Kalium. Neutrales antimonsaures Kali: $KSbO_6$ oder $KSb\Theta_3$ oder KO, SbO_5, erhält man durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter und nach Auslaugen des letzteren, als eine gummiartige, weisse, unkrystallisirbare, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht lösliche Masse. Neutrales antimonsaures Kalium.

Wird neutrales antimonsaures Kalium längere Zeit mit überschüssigem Kaliumhydroxyd (Kalihydrat) erhitzt, so geht es in metantimonsaures Kalium über, ein Salz, welches aus Natronlösungen metanti- Metantimonsaures Kalium.

monsaures Natrium als weissen Niederschlag fällt, während gewöhnliches antimonsaures Kalium in Natronlösungen keinen Niederschlag erzeugt.

Man erhält das metantimonsaure Kali durch Behandlung des mit Kaliumhydroxyd geschmolzenen antimonsauren Kalis mit wenig Wasser, welches das metantimonsaure Kali auflöst und beim Verdunsten in prismatischen Krystallen von der Formel K_2SbO_7 absetzt. Es ist also in diesem Salze eine Säure enthalten, welche zweibasisch ist, während die gewöhnliche Antimonsäure einbasisch ist. In der That besitzt auch die aus den metantimonsauren Salzen abgeschiedene Säure von der gewöhnlichen etwas abweichende Eigenschaften; sie löst sich nämlich viel leichter in Salzsäure und in Ammoniak auf. Allmählich verwandelt sich aber die Metantimonsäure im freien Zustande und in ihren Salzen von selbst wieder in gewöhnliche Antimonsäure. Diese Verhältnisse bieten vieles Dunkle dar.

Das saure metantimonsaure Kali ist ein Reagens zur Erkennung des Natrons.

Behandelt man die mit Kalihydrat geschmolzene Masse von antimonsaurem Kali mit viel Wasser, so scheidet sich saures metantimonsaures Kalium: $KHSbO_7 + 6$ aq. als schwer lösliches körnig krystallinisches Pulver ab.

Wegen der Fällung der Natronsalze durch metantimonsaures Kali wird diese Verbindung als Reagens auf Natronsalze angewendet. Sie muss aber zu diesem Zwecke frisch bereitet sein.

Kieselsaures Kalium.

Kieselsaures Kalium. Kaliumsilicat. Kieselsaures Kali. Die Kieselsäure scheint sich mit Kali in mehreren Verhältnissen verbinden zu können, allein es gelingt nicht, irgend eine dieser Verbindungen krystallisirt zu erhalten, so dass die Formel derselben noch nicht genau festgestellt ist. Man erhält sie durch Auflösen von gallertiger Kieselsäure in Kaliumhydroxyd, oder durch Zusammenschmelzen von krystallisirter Kieselsäure (Quarz, Bergkrystall) und kohlensaurem Kalium. Das sogenannte Wasserglas, welches man durch Schmelzen von Quarzsand mit kohlensaurem Kalium erhält, eine farblose, glasartige Masse, welche beim Erwärmen mit Wasser sich löst, ist ebenfalls eine Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalium. Die Auflösung des Wasserglases, auf Holz oder Papier gestrichen, trocknet zu einem glasartigen Firniss ein, welcher diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend macht. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Theaterrequisiten, Coulissen u. dergl. vor Feuersgefahr zu schützen; auch hat es in neuerer Zeit eine sehr interessante Anwendung in der Stereochromie, zur Fixirung von Wandgemälden gefunden. Imprägnirt man mit Wasserglaslösung Bausteine, so werden dieselben sehr hart und der Verwitterung weniger zugänglich.

Wasserglas und seine Anwendung.

Kieselsaures Kalium ist ferner ein Bestandtheil vieler Mineralien, so des Feldspaths und mancher Glassorten, die namentlich diesem Bestandtheile ihre Schwerschmelzbarkeit verdanken, so unter Anderem des böhmischen Glases.

Haloidsalze des Kaliums.

Es werden darunter die Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Brom, Jod und Fluor verstanden. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle überhaupt. Sie sind alle in Wasser löslich, krystallisirbar und besitzen einen scharf salzigen Geschmack. Sie schmelzen in der Glühhitze und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur. Sie krystallisiren im regulären System.

Chlorkalium: KCl. Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Würfeln, schmeckt wie Kochsalz, ist in Wasser leicht löslich und verknistert beim Erwärmen. Chlorkalium

Bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in Chlorgas, durch Sättigen von kohlensaurem Kalium mit Chlorwasserstoff und durch längeres Erhitzen von chlorsaurem Kalium.

Es ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen, der Asche der Pflanzen und der thierischen Flüssigkeiten und Gewebe. Ist ein Bestandtheil des thierischen Organismus.

Bromkalium: KBr. Krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Würfeln und ist überhaupt dem Chlorkalium in allen Stücken ähnlich. Durch Chlorgas wird daraus das Brom ausgeschieden, mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es ebenfalls freies Brom, mit Schwefelsäure allein Bromwasserstoffsäure. Bromkalium.

Wird direct durch Verbrennung des Kaliums in Bromdampf, welche mit Explosion vor sich geht und indirect auf ähnliche Weise wie das Chlorkalium gewonnen.

Geringe Mengen davon finden sich im Meerwasser, den Salzsoolen und einigen Mineralquellen. Namentlich die Kreuznacher Soole und die Adelheidsquelle in Oberbaiern sind ziemlich reich an Brommetallen.

Jodkalium: KJ. Das Jodkalium krystallisirt in farblosen Würfeln, die theils klar, theils weiss und undurchsichtig sind, schmeckt stechend salzig und ist in Wasser und Weingeist löslich. In seinem übrigen Verhalten bietet es vollkommene Analogie mit dem Chlor- und Bromkalium dar. Durch Chlor, Brom, durch Salpetersäure die salpetrige Säure enthält und durch activen Sauerstoff wird daraus das Jod abgeschieden. Aus letzterem Grunde wendet man Papierstreifen, die mit Stärkekleister bestrichen sind, in welchem Jodkalium aufgelöst ist (sogenannter Jodkaliumstärkekleister), als empfindliches Reagens auf activen Sauerstoff an. Derartige Papierstreifen, in ozonisirte Luft oder activen Sauerstoff gebracht, färben sich blau, indem das freiwerdende Jod sich mit der Stärke zu blauer Jodstärke vereinigt (Ozonometer). Uebermangansaures Kalium verwandelt es in jodsaures Kalium, während gleichzeitig Kaliumhydroxyd und Mangansuperoxydhydrat gebildet werden. Jodkalium. Ozonometer.

Es giebt mehrere Methoden der Gewinnung des Jodkaliums. Die bei der Darstellung dieser Verbindung am häufigsten angewandte besteht darin, Jod bis zur Sättigung in Kaliumhydroxyd aufzulösen, wobei sich

Jodkalium und jodsaures Kalium bilden: ($6\,KHO_2 + 6\,J = 5\,KJ + KJO_6 + 6\,HO$). Zur Verwandlung des jodsauren Kaliums in Jodkalium wird der Lösung Holzkohle oder Kienruss zugemischt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand gelinde geglüht. Der Rückstand mit Wasser behandelt, nimmt das Jokalium auf, welches durch Krystallisation rein erhalten wird. Eine andere, ebenfalls häufig in Anwendung gezogene Methode besteht darin, Jod mit Wasser und Eisenfeile zu behandeln, wobei sich lösliches Eisenjodür bildet und die Lösung des letzteren mit kohlensaurem Kalium zu zersetzen, wobei kohlensaures Eisenoxydul sich niederschlägt und Jodkalium gebildet wird, welches aus der concentrirten Lösung krystallisirt: ($2\,FeJ + K_2C_2O_6 = 2\,KJ + Fe_2C_2O_6$).

Das Jodkalium findet sich in erheblicher Menge in der Asche gewisser Seepflanzen (der Varecsoda), namentlich von Fucus- und Ulvaarten, ferner im Seewasser und gewissen Mineralquellen (vergl. Jod).

Jodkalium ist ein sehr wichtiges Arzneimittel.

Jodkalium ist ein sehr geschätztes und häufig angewandtes Arzneimittel. Auch Bromkalium findet als Arzneimittel Anwendung.

Fluorkalium.

Fluorkalium: KFl. Krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln. Schmeckt scharf salzig und zerfliesst an der Luft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt.

Wird erhalten durch Behandlung von kohlensaurem Kalium mit wässeriger Fluorwasserstoffsäure in Gefässen von Silber oder Platin.

Kieselfluorkalium.

Kieselfluorkalium: $KFl, SiFl_2$. Weisses, fast unlösliches Pulver. Giebt beim Erhitzen mit Kalium Silicium. Wird erhalten durch Sättigen von Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Man nimmt deren gewöhnlich 5 an, nämlich:

KS = Einfach-Schwefelkalium.
KS_2 = Zweifach-Schwefelkalium.
KS_3 = Dreifach-Schwefelkalium.
KS_4 = Vierfach-Schwefelkalium.
KS_5 = Fünffach-Schwefelkalium.

Kalium und Schwefel zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter starker Feuerentwickelung. Welche Verbindungen dabei gebildet werden, ist von den Mengenverhältnissen der Bestandtheile und anderen Umständen abhängig.

Die wichtigeren dieser Verbindungen sind Einfach- und Fünffach-Schwefelkalium.

Kaliumsulfuret. Kaliummonosulfuret. Einfach-Schwefelkalium: KS oder K_2S. Farblose krystallinische Masse, wenn es durch Abdampfen aus Lösungen gewonnen wird, geschmolzen dagegen dunkelroth und krystallinisch, in Wasser leicht und unter Erwärmung löslich, an der Luft zerfliesslich. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu schwefelsaurem Kali. In sehr fein zertheiltem Zustande, durch Glühen eines Gemenges von 2 Thln. schwefelsaurem Kali und 1 Thl. Kohle erhalten, stellt es einen Pyrophor, d. h. eine Masse dar, welche sich von selbst entzündet, wenn sie an die Luft kommt. Das Einfach-Schwefelkalium entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel: Einfach-Schwefelkalium. Ist ein Pyrophor.

$$2\,KS + H_2S_2O_8 = K_2S_2O_8 + 2\,HS.$$

Es reagirt stark alkalisch und ist die stärkste Sulfobase.

Man erhält Einfach-Schwefelkalium durch Glühen von schwefelsaurem Kalium mit Kohle:

$$K_2S_2O_8 + 8\,C = 2\,KS + 4\,C_2O_2.$$

Als dem Kaliumhydroxyd proportionales Kaliumhydrosulfid erhält man es, indem man eine Lösung von Kaliumhydroxyd vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt: $KHO_2 + 2\,HS = 2\,HO + KHS_2$. Aus der concentrirten Lösung schiesst es in gelbbraunen Krystallen an. Ist ebenso ätzend und alkalisch wie Aetzkali und sehr zerfliesslich. Auch beim Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Feuererscheinung diese stärkste aller Sulfobasen. Theilt man eine Lösung von Aetzkali in zwei gleiche Hälften, sättigt die eine mit Schwefelwasserstoffgas und mischt die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium nach der Formelgleichung: Kaliumhydrosulfid.

$$KHS_2 + KHO_2 = 2\,KS + 2\,HO.$$

Kaliumpentasulfuret. Fünffach-Schwefelkalium: KS_5 oder K_2S_5. Dunkelgelbbraune, leberfarbene, nach Schwefelwasserstoff riechende, an der Luft zerfliessliche und in Wasser mit gelber Farbe lösliche Masse, mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelnd, unter gleichzeitiger Fällung von weissem pulverförmigen Schwefel (Schwefelmilch). Von alkalisch bitterem Geschmack und alkalischer Reaction. Fünffach-Schwefelkalium.

Man erhält das Fünffach-Schwefelkalium durch Erhitzen von Einfach-Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel. Schmilzt man gleiche Theile kohlensaures Kalium und Schwefel bei gelinder Glühhitze zusammen, so bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure eine braune spröde Masse, die Schwefelleber der älteren Pharmacopoeen. Sie besteht aus einem Gemenge von $^1/_4$ schwefelsaurem Kalium und $^3/_4$ Fünffach-Schwefelkalium. Erhitzt man bei dieser Operation nicht bis zur Rothgluth, so entsteht Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium:

$$3\,(K_2C_2O_6) + 24\,S = 4\,KS_5 + K_2S_4O_6 + 3\,C_2O_4.$$

Setzt man zu dem Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel noch Kohle, so entsteht in der Rothglühhitze nur Fünffach-Schwefelkalium. Auf nassem Wege erhält man das Fünffach-Schwefelkalium durch Kochen von Schwefel mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd. Die Auflösung enthält Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali. Werden die Auflösungen des Fünffach-Schwefelkaliums der Luft ausgesetzt, so absorbiren sie rasch Sauerstoffgas und das Schwefelkalium verwandelt sich zuerst in unterschwefligsaures, dann in schwefelsaures Kalium, gleichzeitig setzt sich Schwefel ab.

Das Fünffach-Schwefelkalium wird als Schwefelleber: *Hepar Sulfuris kalinum*, in der Medicin zu Schwefelbädern angewendet; ausserdem dient es zur Bereitung der Schwefelmilch. Durch Salzsäure wird nämlich daraus Schwefel abgeschieden.

$$KS_5 + HCl = KCl + HS + 4S.$$

So wie die Schwefelleber übrigens nach den neueren Pharmacopoen dargestellt wird, ist sie ein Gemenge von 2 Aeq. Dreifach-Schwefelkalium und 1 Aeq. unterschwefligsaurem Kalium: $2KS_3, K_2S_4O_6$, und wird durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. kohlensaurem Kali und $1^1/_2$ Thln. Schwefel dargestellt:

$$3(K_2C_2O_6) + 16S = 4(KS_3), K_2S_4O_6 + 3C_2O_4.$$

Selen- und Phosphorkalium.

Selenkalium, KSe oder K_2Se, ist eine stahlgraue bis braunschwarze Masse, die sich dem Schwefelkalium ähnlich verhält. Die Verbindungsverhältnisse sind jedoch nicht genau untersucht. Die rothe Lösung setzt an der Luft alles Selen als röthlich schwarzes Pulver ab. Mit Säuren entwickelt es Selenwasserstoff.

Phosphorkalium. Braune Masse, die in Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt. Wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Kalium und Phosphor bei Ausschluss der Luft, wobei die Vereinigung unter Feuererscheinung stattfindet.

Kaliumamid.

Kaliumamid, NH_2K. Kalium zersetzt in der Wärme Ammoniak, es entweicht 1 Aeq. H und es bleibt Kaliumamid als eine heiss, grünblaue Flüssigkeit zurück, die in der Kälte zu einer fleischrothen Masse erstarrt.

Legirungen des Kaliums.

Legirungen des Kaliums.

Das Kalium legirt sich mit beinahe allen Metallen. Diese Legirungen werden theils auf galvanischem Wege erhalten, theils direct durch Zusammenbringen der betreffenden Metalle oder ihrer Oxyde mit Kalium, theils endlich durch Reduction der Oxyde mittelst Kohle bei Gegenwart des Kaliums. Im Allgemeinen entwickeln sie aus dem Wasser Wasserstoffgas unter Oxydation des Kaliums und Zurücklassung des anderen Metalls.

Rubidium.

Symb. Rb. Aequivalentgewicht = 85,36. Atomgewicht = 85,36.
Specifisches Gewicht 1,52.

Silberglänzendes Metall mit einem Stich ins Gelbe. Läuft an der Luft augenblicklich an und verbrennt erhitzt sofort mit röthlichem Lichte; mit Quecksilber bildet es ein Amalgam von silberweisser Farbe und krystallinischem Gefüge, welches sich rasch an der Luft zersetzt, Wasser schon in der Kälte zerlegt und mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer Kette verbunden sich gegen letzteres elektropositiv verhält. Bei — 10° C. ist das Rubidium noch weich wie Wachs, es schmilzt bei 38,5° C. und verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf. Auf Wasser geworfen, verbrennt es ähnlich wie Kalium, mit dem es überhaupt in seinen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung zeigt. Eigenschaften.

Vorkommen. Das Rubidium als solches findet sich in der Natur nicht. Vorkommen.

Darstellung. Analog der des Kaliums. Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen galvanischen Strom, der von einer Graphitstange als positiver Elektrode zu einem Eisendraht als negativem Pole geht, so steigt das Rubidium an die Oberfläche, verbrennt aber sofort. Darstellung.

Geschichtliches. Das Rubidium wurde von Bunsen und Kirchhoff, während ihrer spectralanalytischen Untersuchungen 1861 entdeckt und später von Bunsen in seinen chemischen Beziehungen näher untersucht. Geschichtliches.

Verbindungen des Rubidiums.

Rubidium und Sauerstoff.

Von den Sauerstoffverbindungen des Rubidiums ist vorläufig nur das Rubidiumhydroxyd oder Rubidiumoxydhydrat dargestellt.

Rubidiumhydroxyd. Rubidiumoxydhydrat.

$RbHO_2$ oder RbO, HO	$RbHO$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 102,36.	Molekulargewicht = 102,36.

Grauweisse poröse Masse, schon unter der Glühhitze schmelzend, ohne Verlust ihres Krystallwassers. In hohen Hitzegraden sich verflüchtigend. Löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, wirkt kaustisch, zerfliesst Eigenschaften.

an der Luft und verhält sich überhaupt dem Kalihydrat vollkommen ähnlich. Zieht aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich in einfach-, dann zweifach-kohlensaures Rubidium.

Darstellung. Wurde aus dem schwefelsauren Rubidium durch Fällung mit Barytwasser und Abdampfen des Filtrats erhalten.

Verbindungen des Rubidiums mit Säuren.

Rubidiumsalze.

Rubidiumsalze. Die Rubidiumsalze sind den Kaliumsalzen zum Verwechseln ähnlich und können weder durch das Löthrohr noch durch Reagentien von denselben unterschieden werden. Durch Weinsäure und durch Platinchlorid werden ihre Lösungen genau so gefällt, doch ist das Rubidiumplatinchlorid weit weniger löslich als das Kalium-Platinchlorid (Weg zur Trennung des Rubidiums vom Kalium). Ganz besonders charakteristisch für die Rubidiumsalze ist ihr Flammenspectrum, welches zur Entdeckung des Rubidiums führte. Es zeigt neben hellorange-grünen und rothen Linien zwei dunkelrothe, welche noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie A des Sonnnenspectrums fallen, die eine bei 12 und die andere bei 14 der Scala und zwei indigoblaue Linien von grosser Farbenintensität, die eine bei 140 und die andere bei 142 der Scala. Die Rubidiumsalze kommen wie es scheint in der Natur sehr verbreitet, aber nur in geringer Menge vor. Bisher hat man sie in einigen Mineralien, im Lepidolith, dem Lithiumglimmer von Zinnwald, in den Mutterlaugen mehrerer Soolquellen, in den Rückständen der Salpeterraffinerien, aber auch in gewissen Sorten von Pottasche, in der Holzasche, in der Asche des Havanna- und Kentucky-Tabacks, sowie in der Thee- und Kaffeeasche aufgefunden.

Von den Salzen des Rubidiums sind folgende dargestellt:

Neutrales kohlensaures Rubidium: $Rb_2C_2O_6 + 2$ aq. oder $Rb_2CO_3 + H_2O$ oder $2RbO, C_2O_4 + 2$ aq. Undeutlich ausgebildete, in Alkohol unlösliche, stark alkalisch-reagirende Krystalle, die beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und wasserfreies Salz als sandiges Pulver zurücklassen. An der Luft zerfliesst es und verwandelt sich in

Saures kohlensaures Rubidium: $HRbC_2O_6 + 2$ aq. oder $HRbCO_3 + H_2O$ oder $RbO, HO, C_2O_4 + 2$ aq. Glasglänzende luftbeständige Krystalle von schwach alkalischer Reaction und kühlendem Geschmack, beim Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Rubidium: $RbNO_6$ oder $RbNO_3$ oder RbO, NO_5. Krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, sich sonst wie Salpeter verhaltend, etwas leichter löslich in Wasser als dieser.

Schwefelsaures Rubidium: $Rb_2S_2O_8$ oder $Rb_2S\Theta_4$ oder $2RbO, S_2O_6$. Grosse harte glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems, dem schwefelsauren Kali isomorph. Viel löslicher in Wasser als schwefelsaures Kali. Mit schwefelsaurer Thonerde bildet es einen Alaun, mit schwefelsaurem Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Magnesia etc. den entsprechenden Kaliverbindungen isomorphe Doppelsalze. — Das saure schwefelsaure Rubidium, $HRbS_2O_8$ oder $HRbS\Theta_4$ oder HO, RbO, S_2O_6, verhält sich dem sauren Kalisalz vollkommen analog. Es geht durch Erhitzen in das neutrale Salz über.

Chlorsaures Rubidium: $RbClO_6$ oder $RbCl\Theta_3$ oder RbO, ClO_5. Luftbeständige unangenehm salzig-kühlend schmeckende Krystalle.

Ueberchlorsaures Rubidium: $RbClO_8$ oder $RbCl\Theta_4$ oder RbO, ClO_7. In Wasser schwierig lösliches Krystallpulver, in schwacher Rothgluth sich in Sauerstoff und Chlorrubidium zersetzend.

Borsaures Rubidium: $Rb_2Bo_4O_{14} + 12$ aq. oder $Rb_2Bo_4\Theta_7 + 6H_2\Theta$ oder $RbO, 2BO_3 + 6$ aq. Kleine glänzende rhombische Krystalle, luftbeständig, in heissem Wasser löslicher als in kaltem.

Von den Verbindungen des Rubidiums mit Salzbildnern ist Chlorrubidium: $RbCl$, am genauesten studirt. Krystallisirt schwierig in Würfeln, leicht schmelzbar und in hohen Hitzegraden flüchtig, leichter löslich in Wasser als Chlorkalium.

Chlorrubidium-Platinchlorid, $RbCl, PtCl_2$, erhält man durch Fällung der Chlorrubidiumlösung mit Platinchlorid; es ist dem Kaliumplatinchlorid völlig ähnlich, aber in Wasser viel schwerer löslich als letzteres. 100 Thle. Wasser von + 10° C. lösen 0,74 Thle. Kaliumplatinchlorid, aber nur 0,184 Thle. Chlorplatinrubidium. Dieses Salz und seine geringere Löslichkeit ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der Rubidiumverbindungen überhaupt. Man fällt nämlich die Lösung der Alkalien mit Platinchlorid und kocht die Niederschläge wiederholt mit Wasser aus, um das Kaliumsalz zu entfernen. Der ausgekochte Niederschlag wird dann durch Wasserstoff reducirt und aus dem Rückstande das Chlorrubidium durch kochendes Wasser ausgezogen.

Caesium.

Symb. Cs. Aequivalentgewicht = 133. Atomgewicht = 133. Specif. Gewicht nicht bestimmt.

Die Eigenschaften des Caesiummetalls kennt man noch wenig. Das aus Chlorcaesiumlösung durch den Strom, bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Caesiumamalgam oxydirt sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam, zersetzt das Wasser sehr leicht und verhält sich gegen Kalium- und Rubidiumamalgam elektropositiv; es ist daher das Caesium das elektropositivste aller bis jetzt bekannten Elemente. Eigenschaften

Vorkommen.

Vorkommen. Das Caesium findet sich als solches nicht in der Natur; seine Verbindungen scheinen ein steter Begleiter der Rubidiumverbindungen zu sein.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Caesium wurde im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff im Laufe ihrer spectral-analytischen Untersuchungen entdeckt.

Verbindungen des Caesiums.

Caesium und Sauerstoff.

Caesiumhydroxyd, $CsHO_2$, CsO,HO oder $CsH\Theta$, wird wie das Rubidiumhydrat erhalten. Undeutlich krystallisirte zerfliessliche, höchst kaustische Masse, welche Platin und Glas angreift. Verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumhydrat völlig analog, ist namentlich auch in Alkohol leicht löslich.

Verbindungen des Caesiums mit Säuren.

Caesiumsalze.

Caesiumsalze.

Die Caesiumoxydsalze können weder durch das Löthrohr, noch durch Reagentien von den Kali- und Rubidiumoxydsalzen unterschieden werden. Charakteristisch für sie ist ihr Flammenspectrum, welches zwei sehr intensiv scharf begrenzte blaue Linien zeigt. Dieselben liegen zwischen den Fraunhofer'schen Linien F und G des Sonnenspectrums und zwar die erste bei 109, die zweite bei 112 der Scala (vergl. die Spectraltafel). Die Caesiumsalze scheinen constante Begleiter der Rubidiumsalze zu sein, jedoch nur in sehr spärlichen Mengen. Am reichlichsten wurden sie bis nun im Mineralwasser von Bourbonnes les Bains und im Dürkheimer Soolwasser aufgefunden.

Von den Salzen des Caesiumoxyds sind folgende dargestellt:

Neutrales kohlensaures Caesium, $Cs_2C_2O_6$ oder $Cs_2C\Theta_3$ oder $2CsO,C_2O_4$, wird wie das Rubidiumsalz erhalten. Die syrupdicke Lösung des Salzes schiesst in undeutlichen wasserhaltigen, leicht zerfliesslichen Krystallen an, die beim Erhitzen das wasserfreie Salz als eine sandige weisse Masse hinterlassen, welche an der Luft allmählich zerfliesst und in saures kohlensaures Salz übergeht. Das kohlensaure Caesium ist in absolutem Alkohol löslich, während das kohlensaure Rubidium darin unlöslich ist (Weg zur Trennung beider).

Saures kohlensaures Caesium, $CsHC_2O_6 + 2$ aq. oder $CsHC\Theta_3 + H_2\Theta$ oder $HO,CsO,C_2O_4 + 2$ aq., grosse gestreifte luftbeständige prismatische Krystalle, durch Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Caesium, $CsNO_6$ oder $CsN\Theta_3$ oder CsO,NO_5, hexagonale Krystalle, sich sonst dem Salpeter ähnlich verhaltend. Beim

Erhitzen schmilzt das Salz, geht in salpetrigsaures und dann unter Aufnahme von Wasser in Caesiumoxydhydrat über.

Schwefelsaures Caesium, $Cs_2S_2O_8$ oder Cs_2SO_4 oder $2CsO, S_2O_6$, bündelförmig gruppirte Krystalle, leichter löslich in Wasser als das Kalisalz, verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumsalz gleich. Das saure schwefelsaure Caesium, $CsHS_2O_8$ oder $CsHSO_4$ oder HO, CsO, S_2O_6, bildet Prismen des rhombischen Systems, schmeckt und reagirt stark sauer, und verwandelt sich beim Erhitzen in neutrales Salz.

Von den Verbindungen des Caesiums mit Salzbildnern ist das

Chlorcaesium, $CsCl$, dargestellt. Krystallisirt in Würfeln, schmilzt bei beginnender Rothgluth und wird bei längerem Glühen an der Luft etwas basisch. Mit Platinchlorid vereinigt sich das Chlorcaesium zu

Caesium-Platinchlorid. $CsCl, PtCl_2$, ein hellgelbes sandiges, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Pulver. Ist von den Platindoppelchlorüren des Kaliums, Rubidiums und Caesiums das schwerlöslichste. 100 Thle. Wasser von $+ 10^0$ C. lösen 0,05 Chlorplatincaesium auf. Aus dem Gemenge von Chlorplatincaesium und Chlorplatinrubidium entfernt man das Rubidium, indem man die Platindoppelsalze in kohlensaure Salze verwandelt und diese mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das kohlensaure Caesium auflöst, das kohlensaure Rubidium ungelöst lässt.

Natrium.

Symb. Na. Aequivalentgewicht = 23. Atomgewicht = 23. Specif. Gewicht 0,972.

Die Eigenschaften des Natriums zeigen mit denen des Kaliums sehr grosse Uebereinstimmung. Wie dieses, ist es ein silberglänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches an der Luft, indem es sich oxydirt, alsogleich anläuft und das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit zersetzt. Seine von denen des Kaliums abweichenden Eigenschaften sind folgende: es schmilzt erst bei 95,6° C., hat ein höheres specifisches Gewicht und entzündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem Wasser herum, indem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt und löst sich endlich als Natriumhydroxyd auf, welches dem Wasser stark alkalische Reaction ertheilt. Man kann übrigens die Entzündung des Natriums bewirken, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen Bogen ungeleimtes Papier bringt und auf diesen das Natrium legt. Es verbrennt dann das Natrium mit intensiv gelber Flamme. Auch hier aber ist es, wie beim Kalium, vorzüglich der Wasserstoff, welcher brennt und dessen Flamme durch das in Folge der dabei erzeugten Hitze verdampfende und mit verbrennende Natrium gelb gefärbt erscheint. Eigenschaften.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Natrium mit gelber Flamme zu Natriumoxyd, bei Luftabschluss bis zur Rothgluth erhitzt, verwandelt es sich in Dampf und lässt sich destilliren.

Sein übriges Verhalten stimmt mit dem des Kaliums vollständig überein. Wie dieses muss es unter Steinöl aufbewahrt werden.

Vorkommen.

Vorkommen. Auch das Natrium findet sich als solches nicht in der Natur. Seine Verbindungen sind aber zum Theil sehr verbreitet.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Natrium nach ähnlichen Methoden wie das Kalium. Die gewöhnlichste Methode besteht darin, ein Gemenge von kohlensaurem Natrium und Kohle in dem zur Darstellung des Kaliums dienenden Apparate bis zur Rothgluth zu erhitzen. Das reducirte Natrium destillirt dabei über und sammelt sich in erstarrenden kugeligen Tropfen unter dem Steinöl der Vorlage an.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Duhamel wies 1736 nach, dass Kali und Natron (Natriumoxyd) verschiedene Körper seien. H. Davy stellte 1807 das Metall dar.

Verbindungen des Natriums.

Natrium und Sauerstoff.

Wir kennen zwei Oxyde des Natriums:

		Natrium		Sauerstoff
$Na\,O$ = Natriumoxyd		23	:	8
$Na\,O_2$ = Natriumsuperoxyd		23	:	16

Natriumoxyd. Natron.

Natriumoxyd.

Syn. Natron.

NaO	$Na_2\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 31.	Molekulargewicht = 62.

Eigenschaften und Darstellung des Natrons stimmen mit denen des Kalis überein.

Natriumhydroxyd.

Syn. Natriumoxydhydrat. Natronhydrat. Aetznatron. Natron-Aetzstein.

$NaHO_2$ oder $Na\,O, H\,O$	$NH\,\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 40.	Molekulargewicht = 40.

Natronhydrat.

Die Eigenschaften des Natriumhydroxyds stimmen mit denen des Kaliumhydroxyds überein. Es ist nicht so zerfliesslich wie Kaliumhydroxyd und verwandelt sich allmählich an der Luft in kohlensaures Na-

trium, ein ebenfalls nicht zerfliessliches Salz. Die wässerige Lösung des Natriumhydroxyds führt den Namen Natronlauge, oder *Liquor Natri caustici.* Natronlauge.

Vorkommen. Weder Natriumoxyd noch Natriumhydroxyd finden sich als solche in der Natur. Vorkommen.

Darstellung. Die kaustische Natronlauge erhält man, indem man eine Auflösung von kohlensaurem Natrium unter öfterem Umschütteln längere Zeit mit Kalkhydrat (gelöschtem Kalk) in Berührung lässt: Darstellung.

$$Na_2C_2O_6 + 2\,CaHO_2 = Ca_2C_2O_6 + 2\,NaHO_2.$$

Das geschmolzene, oder überhaupt feste Aetznatron erhält man daraus durch Abdampfen und Schmelzen. Das Natriumhydroxyd findet dieselbe Anwendung wie das Kalihydrat.

Verbindungen des Natriums mit Säuren.

Natriumsalze.

Syn. Natronsalze.

Die Natronsalze verhalten sich im Allgemeinen den Kalisalzen ähnlich. Sie sind meist in Wasser löslich, in schwacher Glühhitze nicht flüchtig, ungefärbt, wenn die Säure ungefärbt ist und krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische, intensiv gelbe Färbung, und auch ihr Flammenspectrum zeigt eine intensiv gelbe Linie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie *D* des Sonnenspectrums und dem Theilstrich 50 der Scala zusammenfällt. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreich und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der Asche zurück. Während die Aschen der Landpflanzen reich an Kalisalzen sind, wiegen in der Asche der See- und Strandpflanzen in der Regel die Natronsalze bedeutend vor. Im Thierreiche ist das Natron im Allgemeinen ebenfalls in reichlicherer Menge vorhanden. Im Blute selbst findet ein Gegensatz zwischen Kali- und Natronsalzen in der Art statt, dass in den Blutzellen die Kalisalze, im Blutserum die Natronsalze vorwiegen. Natronsalze.

Die wichtigeren Natriumsalze sind folgende:

Kohlensaures Natrium. Kohlensaures Natron.

Die Kohlensäure bildet mit Natron drei Salze: das neutrale, das saure oder doppelt-kohlensaure Natron und das anderthalb-kohlensaure Natron. Kohlensaures Natron.

Neutrales kohlensaures Natrium. Neutrales Natriumcarbonat. Neutrales kohlensaures Natron. **Soda:** $Na_2C_2O_6 + 20aq$.

oder $Na_2 C O_3 + 10 H_2 O$ oder $2 NaO, C_2 O_4 + 20$ aq. Dieses durch seine zahlreichen Anwendungen sehr wichtige und in der Technik und den Gewerben unter dem Namen Soda bekannte Salz bildet grosse farblose monoklinometrische Krystalle, welche 62,9 Procent Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Wie überhaupt, ist auch hier das Verwittern darin begründet, dass das Krystallwasser allmählich entweicht. Erwärmt, schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser und wird dann zu wasserfreiem kohlensauren Natrium, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht. In Wasser ist es leicht löslich; bei einer Temperatur von 36° C. tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Lässt man es aus warmer Lösung krystallisiren, so krystallisirt es mit 18 Proc. Krystallwasser. Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt es zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Es schmeckt und reagirt alkalisch.

Soda.

Vorkommen.

Vorkommen. Das kohlensaure Natrium findet sich an einigen Orten der Erde, so namentlich in Ungarn und Armenien im Wasser gewisser kleiner Seen, der sogenannten Natronseen, welche beim Verdunsten während der heissen Jahreszeit Salzmassen absetzen, die neben schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium viel kohlensaures Natrium enthalten. In anderen Gegenden wittert es in grossen Mengen aus der Erde aus und ist auch aus Mauern auswitternd beobachtet. Das neutrale kohlensaure Natrium ist ferner ein vorwiegender Bestandtheil der Asche gewisser Strandpflanzen, insbesondere von Salsola- und Salicornia-Arten. Die nach Verbrennung dieser Pflanzen zurückbleibende graue steinartige Asche kommt unter dem Namen rohe Soda in den Handel. Die beste Sorte davon war früher die Barilla-Soda, welche 25 bis 30 Proc. kohlensaures Natron enthält. Der sogenannte Kelp und die Varec-Soda, die Asche von Seetangen ist viel ärmer daran.

Rohe Soda.

Aus diesen Sodaarten wurde früher das reine Salz gewonnen.

Darstellung.

Darstellung. Gegenwärtig gewinnt man beinahe alle Soda durch ein Verfahren, welches eben so sinnreich als ökonomisch ist und die natürliche Soda entbehrlich macht. Dieses zur Zeit der Continentalsperre, die den Preis der natürlichen Sodasorten ausserordentlich in die Höhe trieb, von Leblanc entdeckte Verfahren ist in seinen Grundzügen folgendes:

Leblanc's Verfahren.

Man verwandelt Kochsalz: Chlornatrium, durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium und Chlorwasserstoff und setzt das so gewonnene schwefelsaure Natrium in eigens construirten Flammöfen, den Sodaöfen, durch ein Gemenge von kohlensaurem Calcium und Kohle in kohlensaures Natrium und eine Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk (Calciumoxyd) um.

Der Process der Sodabereitung zerfällt in drei Perioden, von welchen die beiden letzteren in der Ausführung zusammenfallen.

I. In der ersten Periode wird Kochsalz in schwefelsaures Natron verwandelt:

$$\underset{\text{Kochsalz}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2S_2O_8} = \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2S_2O_8} + \underset{\text{Salzsäure.}}{2\,HCl}$$

II. In der zweiten Periode wird das schwefelsaure Natrium durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirt:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2S_2O_8} + \underset{\text{Kohle}}{8\,C} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4\,C_2O_2} + \underset{\text{Schwefelnatrium.}}{2\,NaS}$$

III. In der dritten Periode wird das Schwefelnatrium durch kohlensaures Calcium in kohlensaures Natrium und Schwefelcalcium umgesetzt:

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{2\,NaS} + \underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{Ca_2C_2O_6} = \underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{Na_2C_2O_6} + \underset{\text{Schwefelcalcium.}}{2\,CaS}$$

In der Ausführung selbst fallen die zweite und dritte Periode zusammen, indem das schwefelsaure Natrium in einer Operation mit Kohle und kohlensaurem Calcium gleichzeitig behandelt wird. Dabei verbindet sich ferner das Schwefelcalcium, welches gebildet wird, mit einem Theil des Kalks zu einer unlöslichen Doppelverbindung: $3\,CaS,\,CaO$, so dass durch obige Formelgleichungen die Theorie des Verfahrens wohl richtig erläutert ist, in der Praxis aber der Vorgang etwas complicirter erscheint. Die Zersetzung geht thatsächlich in einer Weise vor sich, die durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt wird:

$$3\,(Na_2S_2O_8) + 4\,(Ca_2C_2O_6) + 26\,C = 3\,(Na_2C_2O_6) + 6\,CaS,\,2\,CaO + 14\,C_2O_2.$$

Die durch diese Operationen gebildete, steinharte geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, welches das kohlensaure Natrium löst, während die Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk ungelöst bleibt. Durch Abdampfen der Laugen wird die Soda krystallisirt erhalten.

Die Sodafabrikation bietet ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens chemisch-technischer Operationen dar.

Die Sodafabrikation ist einer der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie, und liefert ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens der chemisch-technischen Operationen. Bei der Sodaproduction gewinnt man Salzsäure als Nebenproduct. Diese lässt man aber nicht verloren gehen, sondern verwerthet sie entweder als solche, oder benutzt sie zur Chlorentwickelung mit Braunstein, indem man nebenbei Chlorkalk fabricirt. Da zur Umwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron Schwefelsäure erforderlich ist, so fabriciren die Sodafabrikanten diese Säure, statt

sie von Aussen zu beziehen, häufig selbst, so dass also bei einem derartigen Betriebe Salzsäure, Chlorkalk, Soda, schwefelsaures Natron und Schwefelsäure erzeugt und verwerthet werden.

Im Allgemeinen sind die Anwendungen der Soda dieselben, wie die der Pottasche. Die ausgedehnteste Anwendung findet sie in der Seifen- und Glasfabrikation. Ausserdem wird sie in der Medicin und in der analytischen und praktischen Chemie vielfach gebraucht.

Saures kohlensaures Natron.

Saures kohlensaures Natrium. Saures Natriumcarbonat. Saures kohlensaures Natron. Natronbicarbonat: $NaHC_2O_6$ oder $NaH\ddot{C}\dot{O}_3$ oder HO, NaO, C_2O_4. Kleine, farblose, durchsichtige, in Wasser schwierig lösliche Krystalle. Besitzt im Uebrigen dieselben Eigenschaften und wird auf ähnliche Weise dargestellt, wie das entsprechende Kalisalz.

Es ist ein Bestandtheil sehr vieler Mineralwässer, namentlich der sogenannten Säuerlinge und Stahlquellen.

Am einfachsten erhält man es durch Sättigen eines innigen Gemenges von 1 Thl. krystallisirtem und 3 Thln. entwässertem neutralen kohlensauren Natrium mit Kohlensäuregas. Man benutzt dazu bei der fabrikmässigen Darstellung die aus gährenden Flüssigkeiten (Bier, Wein) sich entwickelnde, oder auch die an manchen Orten dem Erdboden entströmende Kohlensäure. Es wird vorzugsweise in der Medicin angewandt und ist ein Bestandtheil der sogenannten Brausepulver.

Brausepulver.

Anderthalbkohlensaures Natron.

Anderthalb-kohlensaures Natrium. Anderthalb-kohlensaures Natron. Natriumsesquicarbonat: $2\,(Na_2C_2O_6), C_2O_4 + 6$ aq. oder $2\,(2\,NaO, C_2O_6).2\,HO, C_2O_4 + 6$ aq. Dieses Salz stellt grosse, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte monoklinometrische Krystalle dar, welche in einer Soda enthalten sind, die unter dem Namen Trona oder Urao in den Handel kommt. Dieselbe stammt aus den Natronseen Aegyptens und Mexicos.

Schwefelsaures Natron.

Neutrales schwefelsaures Natrium. Neutrales Natriumsulfat. Neutrales schwefelsaures Natron. Glaubersalz: $Na_2S_2O_8 + 20$ aq. oder $Na_2S\dot{O}_4 + 10\,H_2\dot{O}$ oder $2\,NaO, S_2O_6 + 20$ aq. Findet sich im Handel in grossen, durchsichtigen, klaren, monoklinometrischen Krystallen, die 55,76 Proc. Krystallwasser enthalten. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht in ihrem Krystallwasser und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen letzteres gänzlich; es bleibt wasserfreies Salz zurück. Das schwefelsaure Natrium besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack und wirkt abführend. Es wird daher als Arzneimittel gebraucht. In Wasser ist es leicht löslich. Das Maximum seiner

Löslichkeit liegt bei 33° C.; von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit wieder ab. Krystallisirt das Salz aus seiner Lösung bei einer unter 20° C. liegenden Temperatur, so krystallisirt es mit 20 Aeq. Krystallwasser. Krystallisirt es aber bei höheren Temperaturen, so scheidet es sich wasserfrei ab. Wird eine bei 33° C. gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ebenfalls wasserfreies Salz als feines Krystallpulver ab.

Wasserfreies schwefelsaures Natrium mit schwefelsaurem Kalium zu gleichen Aequivalenten zusammengeschmolzen, giebt eine glasige amorphe Masse, die, in siedendheissem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwickelung ein krystallisirtes Doppelsalz absetzt.

Das schwefelsaure Natrium ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer und Salzsoolen, so wie sich auch geringe Mengen desselben in Meerwasser und mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute finden. Ganze Gebirgsmassen bildend, findet es sich mit Gyps, Kochsalz und schwefelsaurer Bittererde in Spanien im Ebrothale, bei Madrid und an anderen Orten. Man erhält es direct durch Sättigung von Natronhydrat oder kohlensaurem Natrium mit Schwefelsäure. Es wird aber im Grossen fabrikmässig bei der Sodafabrikation durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure:

$$2\,NaCl + H_2S_2O_8 = NaS_2O_8 + 2\,HCl$$

und bei mehreren anderen chemisch-technischen Processen als Nebenproduct gewonnen. Aus der Mutterlauge der Salzsoolen erhält man es nach dem Auskrystallisiren des grössten Theils des Kochsalzes, indem man dieselbe stark erkältet, wobei das schwefelsaure Natrium auskrystallisirt. Das Salz wird bei der Soda- und Glasfabrikation und als Arzneimittel angewendet.

Saures schwefelsaures Natrium. Saures Natriumsulfat. Saures schwefelsaures Natron: $HNaS_2O_8$ oder $\overline{H}NaS\Theta_4$ oder HO, NaO, S_2O_6. Wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von neutralem schwefelsauren Natron noch ebenso viel Schwefelsäure setzt, als es bereits enthält, und zur Krystallisation verdampft. Lange vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche von saurem Geschmack. Beim Erwärmen verlieren sie alles Wasser und die Hälfte ihres Säuregehalts. Es bleibt neutrales Salz zurück. Saures schwefelsaures Natron.

Unterschwefligsaures Natrium. Unterschwefligsaures Natron. Natriumhyposulfit: $Na_2S_4O_6$ oder $Na_2S_2\Theta_3$ oder $2\,NaO, S_4O_4$. Grosse, wasserhelle, schiefe Säulen, kühlend, hinterher bitter schmeckend und luftbeständig. Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron. An der Luft stark erhitzt, brennt es mit blauer Flamme. Löst sich leicht in Wasser. Die wässerige Lösung Unterschwefligsaures Natron.

setzt in verschlossenen Gefässen Schwefel ab und verwandelt sich in schwefligsaures Natron:

$$Na_2S_4O_6 = Na_2S_2O_6 + 2\,S.$$

Bei Luftzutritt setzt sich Schwefel ab und das schwefligsaure Natrium oxydirt sich zu schwefelsaurem Natrium.

Man erhält es, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit einer heiss gesättigten Lösung von Schwefel in Natronlauge vermischt. Auch durch Oxydation einer Lösung von Schwefelnatrium an der Luft wird es gebildet. Man wendet es in der Photographie an, um die in der Camera obscura durch die Einwirkung des Lichtes nicht veränderten Antheile des Jod- und Chlorsilbers, welche Verbindungen in unterschwefligsaurem Natron löslich sind, hinwegzunehmen. Auch zur Entfernung des, in mit Chlor gebleichten Zeugen rückständigen Chlors wird es benutzt; seine Wirkung beruht hier darauf, dass es sich mit Chlor bei Gegenwart von Wasser in Salzsäure und schwefelsaures Salz umsetzt. Daher der Name Antichlor, unter welchem es in den Handel kommt.

Antichlor.

Salpetersaures Natron.

Salpetersaures Natrium. Salpetersaures Natron. Natriumnitrat. Syn. Chilisalpeter: $NaNO_6$ oder $NaNO_3$ oder NaO, NO_5. Krystallisirt in zuweilen würfelähnlichen Rhomboëdern und hat daher auch den Namen cubischer oder Würfelsalpeter erhalten.

Seine Eigenschaften stimmen mit denen des Salpeters überein und es wird auch im Allgemeinen wie dieser angewendet. Namentlich wird es seines niedrigeren Preises halber gegenwärtig allgemein zur Bereitung der Salpetersäure gebraucht. Auch Kalisalpeter kann man daraus gewinnen, indem man Lösungen von salpetersaurem Natrium und kohlensaurem Kalium vermischt. Es bildet sich dabei kohlensaures Natrium und salpetersaures Kalium, welch letzteres Salz sich beim vorsichtigen Eindampfen und Abkühlen der eingedampften Lösung in Krystallen ausscheidet:

$$2\,NaNO_6 + K_2C_2O_6 = Na_2C_2O_6 + 2\,KNO_6;$$

auch durch Chlorkalium kann man daraus Kalisalpeter gewinnen.

Zur Fabrikation des Schiesspulvers eignet sich das salpetersaure Natron nicht, da es aus der Luft leichter Wasser anzieht, hygroskopisch ist und sich weniger leicht entzündet. Von diesem Salze finden sich in einigen Fuss mächtigen Lagern, welche sich über viele Quadratmeilen erstrecken, in Südamerika, im District Tampa, an der Grenze von Chili und Peru ungeheure Quantitäten, deren Ausbeutung einen wichtigen Handelsartikel bildet. Das Salz wird einfach gesammelt, roh nach Europa gesendet und hier durch Umkrystallisiren gereinigt. Von diesem Vorkommen rührt der Name Chilisalpeter her. Direct erhält man es durch Sättigen von Natriumhydroxyd oder von kohlensaurem Natron mit Salpetersäure.

Natriumsalze der Phosphorsäuren.

Die Verbindungen des Natriums mit der Phosphorsäure sind denen des Kaliums mit dieser Säure analog. So wie bei den Kalisalzen haben wir die Natriumsalze der dreibasischen oder gewöhnlichen Phosphorsäure, die der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure, und endlich die der einbasischen oder Metaphosphorsäure zu unterscheiden. Natriumsalze der Phosphorsäuren.

Die Natriumsalze der dreibasischen Phosphorsäure sind folgende:

$$\text{I. } Na_3PO_8; \quad \text{II. } Na_2HPO_8; \quad \text{III. } NaH_2PO_8.$$

Die Salze der Pyrophosphorsäure sind:

$$\text{I. } Na_2PO_7; \quad \text{II. } NaHPO_7.$$

Das metaphosphorsaure Natron ist:

$$NaPO_6.$$

Von diesen Salzen ist unter dem Namen **gewöhnliches phosphorsaures Natrium** oder phosphorsaures Natron der Officinen, sowie unter der neueren Bezeichnung: Hydrodinatriumphosphat, bekannt die Verbindung: Gewöhnliches phosphorsaures Natrium: $Na_2H, PO_8 + 24$ aq.

$$Na_2HPO_8 + 24\,aq.$$

Dieses Salz bildet grosse, klare, leicht verwitternde Krystalle von kühlend salzigem Geschmack und alkalischer Reaction. Seine 24 Aequivalente Wasser, dem Gewichte nach 60,33 Proc. des Salzes, gehen schon beim Erwärmen bis auf 100° C. weg, ein weiteres aus dem unzersetzten Wasserstoff der Säure stammendes geht erst beim Glühen des Salzes fort. Lässt man das Salz bei + 31° C. krystallisiren, so enthält es dann nur 17 Aeq. Wasser; es hat also dann die Formel

$$Na_2HPO_8 + 16\,aq.$$

Mit salpetersaurem Silber giebt das gewöhnliche phosphorsaure Natrium einen gelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber.

Dieses Salz findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich auch im Harn. Man erhält es durch Sättigen reiner oder aus Knochen bereiteter Phosphorsäure mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction und Abdampfen, wobei es sich in Krystallen abscheidet. Der noch unzersetzte Wasserstoff in diesem Salze kann durch Basen vertreten werden.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natronlauge und dampft ab, so erhält man das Salz Dreibasisches phosphorsaures Natrium.

$$Na_3PO_8$$

Trinatriumphosphat in dünnen Prismen, in welchem also alle 3 Wasserstoffäquivalente der Säure durch Natrium vertreten sind. Dasselbe enthält ebenfalls 24 Aeq. Krystallwasser und es ist demnach seine eigentliche Formel:

$$Na_3PO_8 + 24\,aq.$$

Wird dagegen der Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums eben so viel Phosphorsäure zugesetzt, als es bereits enthält, und hierauf abgedampft, so krystallisirt das Salz

$$Na_2HPO_8,$$

Saures phosphorsaures Natrium.

welches auch wohl als **saures phosphorsaures Natrium** oder Dihydronatriumphosphat bezeichnet wird. Dieses Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, ist in Wasser leicht löslich und die Lösung desselben röthet Lackmus. Es enthält 2 Aeq. Krystallwasser, so dass die Formel des krystallisirten Salzes:

$$Na_2HPO_8 + 2\ aq.$$

geschrieben werden muss. Die zwei Aequivalente Krystallwasser gehen beim Erwärmen auf 100° C. fort.

Pyrophosphorsaures Natrium, $2\ Na, PO_8 + 10\ aq.$

Pyrophosphorsaures Natrium: $Na_2PO_7 + 10\ aq.$ oder $2NaO, PO_5 + 10\ aq.$ Farblose, an der Luft nicht verwitternde Krystalle, in Wasser weniger leicht löslich als das gewöhnliche phosphorsaure Natron, alkalisch reagirend und mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber gebend. Durch Glühen dieses Salzes, oder auch durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums wird es im wasserfreien Zustande erhalten, wobei es in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Wird das saure Salz Hydro-Natriumpyrophat:

$$NaHPO_7 + 2\ aq.$$

bis auf 190 bis 204° C. erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser.

Metaphosphorsaures Natrium, $NaPO_6$.

Metaphosphorsaures Natrium: $NaPO_6$ oder NaO, PO_5. Man erhält dieses Salz durch Glühen des sauren phosphorsauren Natriums: $NaH_2PO_8 + 2\ aq.$, als ein wasserhelles, in Wasser leicht lösliches und an der Luft zerfliessliches Glas. Die Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber.

Lässt man das geschmolzene Salz langsam erkalten, so ist es dann in Wasser schwieriger löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 3 Aeq. Krystallwasser.

Unterchlorigsaures Natrium.

Unterchlorigsaures Natrium. Unterchlorigsaures Natron: $NaClO_2$ oder $NaCl\Theta$ oder NaO, ClO. Bis jetzt nur in Lösung bekannt und dann eine gelblich-grüne, chlorartig riechende und stark bleichende Flüssigkeit darstellend (Chlornatronflüssigkeit, *Eau de Labarraque*), beim Kochen sich entfärbend und Chlor entwickelnd.

Bildet sich durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlensaurem Natron. Die Auflösung enthält unzersetztes kohlensaures Natrium und Chlornatrium, ist also kein reines unterchlorigsaures Natrium. Auch durch Behandlung von Chlorkalk mit kohlensaurem Natrium wird es dargestellt.

Diese so erhaltene Lösung findet als Bleichmittel, als Oxydationsmittel in der analytischen Chemie und als Zerstörungsmittel für faule Gerüche, Miasmen und Contagien Anwendung.

Borsaures Natrium. Man kennt zwei Verbindungen der Borsäure mit dem Natrium: ein sogenanntes neutrales und ein saures oder zweifachborsaures Natron. Beide sind anomale Salze und entsprechen nicht der normalen Borsäure: HBO_6, sondern zwei Säuren des Bors, welche sich zu jener ähnlich verhalten, wie die Pyro- und Metaphosphorsäure zur dreibasischen: $H_2Bo_4O_{14}$ und HBO_4. Das wichtigste Salz ist das der ersteren Säure entsprechende, unter dem Namen Borax bekannte. Borsaures Natrium.

Borsaures Natrium. Saures borsaures Natron. Borax: $Na_2Bo_4O_{14} + 20aq.$ oder $Na_2Bo_4O_7 + 10H_2O$ oder $NaO, 2BoO_3 + 10aq.$ Farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monoklinometrische Krystalle, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumzunahme aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase. Der Borax schmeckt schwach alkalisch und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Lässt man dieses Salz aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen 60 bis 80° C. krystallisiren, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche nur 10 Aeq. Krystallwasser enthalten (octaëdrischer Borax). Borax.

Der Borax ist in einigen Seen Chinas, Thibets und anderer asiatischer Länder in Auflösung enthalten und wird daraus durch Verdunsten des Wassers derselben im rohen Zustande gewonnen und unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Weit grössere Quantitäten des Salzes werden aber in Europa (Italien) aus Borsäure und kohlensaurem Natrium dargestellt. Tinkal.

Der Borax ist ein technisch wichtiges Salz, indem er zum Löthen der Metalle und als Fluss bei der Reduction von Metalloxyden häufige Anwendung findet. Auch hat das durch Erhitzen des Borax erhaltene Glas die Eigenschaft, fast alle Metalloxyde mit besonderer Färbung aufzulösen, so dass man sich dieser Eigenschaft des Boraxglases bedient, um die Metalloxyde zu erkennen und von einander zu unterscheiden. Auch in der Glasfabrikation findet der Borax Anwendung. Seine Anwendung zum Löthen beruht nicht etwa darauf, dass er selbst als Bindemittel, d. h. als Loth, zwischen den zu löthenden Metallen wirkte, sondern er wird dem Lothe zugesetzt, um die zu löthenden Metallstücke bei seinem Schmelzen zu reinigen, d. h. von Oxydüberzügen, welche er auflöst, zu befreien und sie andererseits durch die firnissartige Decke, welche er bildet, vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen beim Löthen erfolgt nämlich nur dann, wenn sie vollkommen rein sind. Der Borax wird vorzüglich zum Löthen des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man den octaëdrischen Borax vor.

Eine Verbindung von Borax mit borsaurem Kalk bildet ein unter dem Namen Boronatrocalcit bekanntes Mineral.

Kieselsaures Natron.

Kieselsaures Natrium. Kieselsaures Natron. Natriumsilicat. Von diesem Salze gilt alles bei Gelegenheit der Besprechung des kieselsauren Kalis Gesagte. Wie letzteres ist es ein Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Die wässerige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natrons führt den Namen Natronwasserglas und wird wie das Kaliwasserglas angewendet.

Natronwasserglas.

Haloidsalze des Natriums.

Haloidsalze des Natriums.

Ihr Charakter ist derselbe, wie der der Haloidsalze des Kaliums. Die wichtigste der hierher gehörigen Verbindungen ist das

Chlornatrium.

Chlornatrium. Kochsalz. Steinsalz. Seesalz.: NaCl. Diese Verbindung, unser gewöhnliches Küchensalz, krystallisirt in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig aneinander gelagert sind, bei Gegenwart gewisser organischer Materien auch wohl in Octaëdern, ist farblos, durchscheinend bis durchsichtig und besitzt den bekannten rein salzigen Geschmack, von dem die Bedeutung der Bezeichnung „salziger Geschmack“ überhaupt abgeleitet ist.

Werden die Krystalle des Chlornatriums erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser, dampfförmig werdend, die Krystalle auseinandersprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich.

Das Kochsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 36 Thle. Chlornatrium auf. In warmem Wasser ist es nur wenig löslich. Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natrium umgesetzt, eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht und die als Ausgangspunkt bei der Fabrikation der künstlichen Soda dient.

Vorkommen.

Das Kochsalz findet sich auf der Erde in grosser Menge und zwar in mächtigen Lagern, meist gemengt mit Gyps und anderen Mineralien in fester Form als Steinsalz, ferner in Auflösung in den sogenannten Salzsoolen, natürlichen Quellen, welche grössere Mengen Kochsalz aufgelöst enthalten, mit dem sie sich, in der Tiefe über Steinsalzlager fliessend, sättigten, in vielen Mineralquellen und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge im Meerwasser, welches seinen salzigen Geschmack zum grossen Theile diesem Bestandtheile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3,4 bis 3,7 Proc. des Meerwassers und etwa 78 Proc. vom Rückstande desselben. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, es ist ein Bestandtheil der Asche der Pflanzen und findet sich

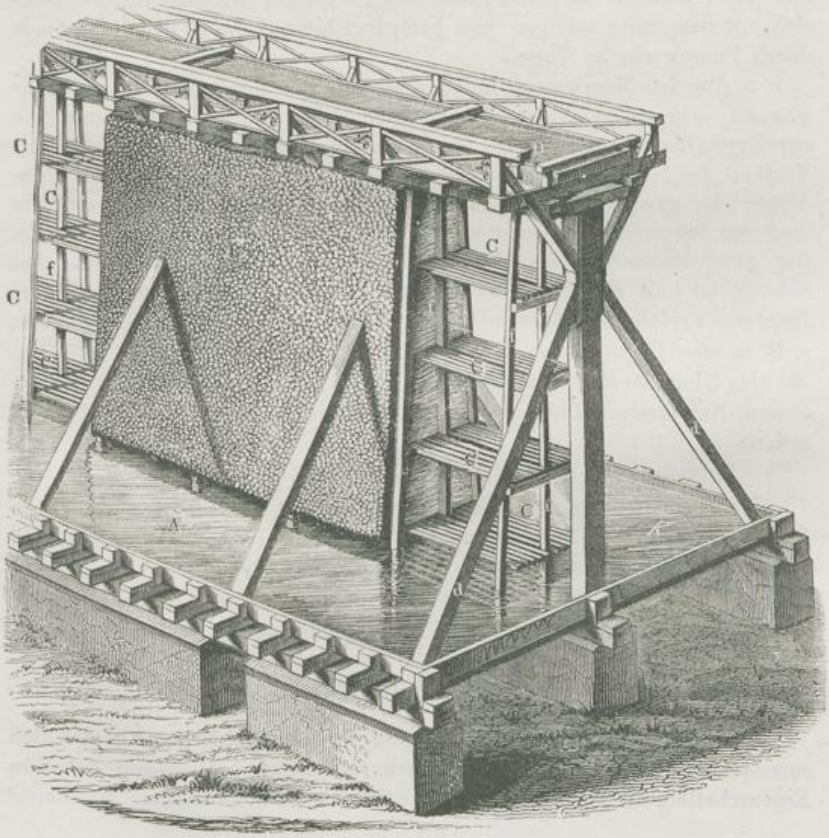
in allen Säften und Flüssigkeiten des Thierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in unseren Haushaltungen zum Würzen der Speisen, zur Seifenbereitung, ferner in der Landwirthschaft als Düngsalz, als Futterzusatz, in der künstlichen Sodafabrikation u. s. w. wird das Kochsalz im Grossen gewonnen und zwar Gewinnung.

a. bergmännisch als Steinsalz, Bergmännisch.

b. durch Abdampfen seiner natürlichen Soolen zur Krystallisation. Salinenbetrieb. Gewöhnlich sind diese Soolen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nöthigen Aufwand von Brennmaterial zu decken. Um letzteren zu vermindern, werden solche Soolen zum Theil ohne Anwendung von Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigenthümlich construirten Gebäuden leitet, die, nur aus Balkenwerk bestehend und der herrschenden Windrichtung ausgesetzt, mit dürrem Reisig, sogenannten Dornenwänden, gefüllt sind durch welche die Soole herunter-

Fig. 176.



tropft, wobei sie durch die dabei stattfindende feine Vertheilung sehr rasch verdunstet und namentlich einen nicht unbeträchtlichen Theil ihrer schwerlöslichen fremden Salze an den Dornen absetzt. Diese Operation wird das Gradiren der Soole genannt und derartige Gebäude heissen Gradirhäuser. Fig. 176 (a. v. S.) zeigt ein Gradirwerk mit einem Stücke der Dornenwand. Die Soole fliesst aus den Reservoirs *D*, die sich über die ganze Dornenwand hinziehen, in Rinnen auf der Höhe des Gradirwerkes und von hier aus auf die Dornen *B*, wo sie in feine Tropfen vertheilt und in Folge der ausserordentlichen Flächenvermehrung, namentlich bei trockener mässig bewegter Luft sehr rasch verdunstet. Die so concentrirte Lauge sammelt sich in dem Bassin *A* allmählich an, in welchem die Dornenwand steht. Hat die Soole eine gewisse Concentration durch wiederholtes Gradiren erlangt, so heisst sie sudwürdig und wird dann mit Anwendung von Wärme in den sogenannten Sudhäusern durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. In ähnlicher Weise behandelt man die sogenannten künstlichen Soolen, die man da bereitet, wo das Steinsalz zu unrein ist, um als solches in den Handel gebracht zu werden. Man lässt nämlich zu den Steinsalzlagern Wasser fliessen und letzteres sich mit dem Salze sättigen und befördert hierauf die so erhaltene Soole durch Pumpwerke zu Tage.

Gradirhäuser.

c. Aus dem Meerwasser, indem man selbes in den sogenannten Salzgärten, sehr ausgedehnten aber seichten Behältern, durch Sonnenwärme zur Krystallisation verdunsten lässt, eine Methode, deren man sich mit Vortheil der Natur der Sache nach nur in südlichen heissen Ländern bedient; oder gewissermaassen nach dem entgegengesetzten Principe, indem man das Seewasser gefrieren lässt, wobei nach Abscheidung des als Eis fest gewordenen Wassers eine Flüssigkeit zurückbleibt, die noch alles Salz gelöst hält und leicht zur Krystallisation abgedampft werden kann. Letzteres Verfahren kommt selbstverständlich nur in sehr kalten Ländern, z. B. an den Ufern des weissen Meeres, zur Anwendung.

Aus dem Meerwasser.

Im Kleinen erhält man das Chlornatrium durch Sättigen von kohlensaurem Natrium mit Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen zur Krystallisation:

$$Na_2C_2O_6 + 2HCl = 2NaCl + 2HO + C_2O_4.$$

Die bedeutendsten Steinsalzbergwerke sind die zu Wieliczka in Polen, Cardona in Spanien und die erst in neuerer Zeit eröffneten zu Stassfurt bei Magdeburg und in der Gegend von Erfurt. Salinen, Anstalten, wo das Kochsalz durch Gradiren und Verdunsten der Soolen gewonnen wird, befinden sich beinahe in allen Ländern. In Deutschland unter Anderem bei Halle, Hallein und Ischl, Reichenhall, Friedrichshall, Hall in Würtemberg, Schöningen, Schönebeck, Kreuznach, Stassfurt, Nauheim u. s. w.

Jod-, Brom- und Fluornatrium.

Jod-, Brom- und Fluornatrium verhalten sich ganz analog den correspondirenden Kaliumverbindungen, ebensowohl in Bezug auf ihre Eigenschaften, als auch auf ihr Vorkommen.

Verbindungen des Natriums mit Schwefel.

Dieselben verhalten sich den Kaliumverbindungen durchaus entsprechend; von den Sulfosalzen des Natriums erwähnen wir:

Sulfantimonsaures Natrium. Antimonsulfid-Schwefelnatrium. Schlipp'sches Salz: $Na_3SbS_8 + 18$ aq. oder $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ oder $3NaS, SbS_5 + 18$ aq. Schlipp'sches Salz.

Diese Verbindung bildet blassgelbe, regelmässige Tetraëder von bitterlich alkalischem Geschmack. Die Krystalle sind in Wasser löslich und aus der Lösung fällen Säuren Antimonsulfid als schön orangerothen Niederschlag. Es wird deshalb diese Verbindung zur Darstellung des Goldschwefels benutzt. (Vgl. S. 289.) Die Fällung durch Säuren erläutert nachstehende Formelgleichung:

$$2(Na_3SbS_8) + 3(H_2S_2O_8) = 3(Na_2S_2O_8) + 6HS + 2(SbS_5).$$

Das Antimonsulfid-Schwefelnatrium erhält man, indem man Grauspiessglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht, aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus.

Lithium.

Symbol Li. Aequivalentgewicht = 7. Atomgewicht = 7. Specif. Gewicht 0,5936.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall von vollkommenem Metallglanze, läuft aber auf frischen Schnittflächen an der Luft etwas gelblich an. Es ist zähe, lässt sich zu Draht ausziehen, lässt sich schweissen, ist viel härter wie Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Bei 180° C. schmilzt es, ist aber in der Rothglühhitze nicht flüchtig. Es lässt sich also nicht destilliren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle, indem es wenig mehr als halb so schwer wie Wasser ist. Es ist im Allgemeinen weniger leicht oxydirbar, wie das Kalium und Natrium. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit weissem intensiven Lichte zu Lithiumoxyd, aber erst, wenn es bis über 180° C. erhitzt wird. Das Wasser zersetzt es so wie Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte. Eigenschaften.

Vorkommen. Als solches findet sich das Lithium in der Natur nicht. Vorkommen.

Darstellung. Das Lithium erhält man aus dem Chlorlithium durch Zersetzung dieser Verbindung im geschmolzenen Zustande mittelst eines galvanischen Stroms. Die Darstellung des Lithiums auf diesem Wege bietet ein prägnantes Beispiel der Wirkungen galvanischer Ströme dar Darstellung.

und insbesondere der Metallreductionen. Es eignet sich deshalb die Darstellung des Lithiums zu einem Collegienversuche. Bei der Anstellung desselben verfährt man wie folgt: Reines Chlorlithium wird in einem dickwandigen kleinen Porzellantiegel über der doppelten Weingeist- oder Gaslampe geschmolzen und in das geschmolzene Chlorür werden die Pole einer aus vier bis sechs Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie eingesenkt. Das eine Polende besteht aus einer aus Cokes gefeilten Spitze, das andere aus einem stricknadeldicken Eisendrahte. Der Strom geht von der Kohlenspitze durch das geschmolzene Chlorür in den Eisendraht. Schon nach wenigen Secunden bildet sich an letzterem ein silberweisser Regulus, der nach etwa drei Minuten bereits die Grösse einer kleinen Erbse erreicht hat. Mittelst eines kleinen eisernen Spatels wird der Regulus sammt dem darin stehenden Poldrahte herausgehoben, der Poldraht aus dem noch flüssigen Regulus entfernt und letzterer unter Steinöl von dem Spatel mittelst eines Messers oder dergl. abgelöst. Auf diese Weise läst sich, da man diese Operation alle drei Minuten wiederholen kann, in kurzer Zeit eine ganze Unze Lithium reduciren.

Durch Methoden, ähnlich denjenigen, die man zur Reduction des Kaliums und Natriums anwendet, das Lithium zu gewinnen, ist bisher nicht gelungen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Lithiumoxyd wurde 1817 von Arfvedson entdeckt. Das Metall selbst wurde, wie es scheint, schon 1822 von Brande aus dem Oxyde durch den Strom abgeschieden, allein es blieben die Eigenschaften desselben bis 1855 so gut wie unbekannt. In diesem Jahre aber wurden seine Gewinnung und seine Eigenschaften von Bunsen und Matthiessen genau studirt; ihnen gelang es erst, das Metall mit Sicherheit leicht und in grösserer Menge abzuscheiden.

Verbindungen des Lithiums.

Lithium und Sauerstoff.

Lithion.

Man nimmt zwei Oxyde des Lithiums an: das Lithiumoxyd, Lithion oder Lithon, LiO, und das Lithiumsuperoxyd. Keines von beiden aber ist im reinen Zustande bekannt, und vom Lithiumsuperoxyd ist auch die Formel noch nicht festgestellt. Das Lithiumhydroxyd oder Lithionhydrat: $LiHO_2$ oder $LiHO$ oder LiO,HO, stellt eine weisse, durchsichtige, schon unter der Rothgluth schmelzende Masse dar, welche im Allgemeinen mit dem Kali- und Natronhydrat grosse Aehnlichkeit hat, aber an der Luft nicht zerfliesslich und in Wasser weniger löslich ist.

Lithium- oder Lithionsalze.

Lithionsalze.

Sind meist farblos, leichter schmelzbar als die entsprechenden Kali- und Natronsalze, feuerbeständig, grossentheils in Wasser löslich (das

kohlensaure und phosphorsaure Lithion schwierig) und färben die Weingeist- und Löthrohrflamme schön carminroth. Ihr Flammenspectrum zeigt eine sehr charakteristische prächtig carminrothe, zwischen den Fraunhofer'schen Linien B und C des Sonnenspectrums und bei 31 der Scala (Natriumlinie bei 50) liegende und eine schwache gelbe Linie, welche aber nicht mit der gelben Natronlinie zusammenfällt, sondern bei 46 der Scala liegt. Wegen der Schwerlöslichkeit des kohlensauren und phosphorsauren Lithiums werden die Auflösungen der übrigen Lithiumsalze in concentrirtem Zustande durch kohlensaures Ammonium und durch phosphorsaures Natrium gefällt.

Die Lithionsalze finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in geringen Mengen. Wahrscheinlich an Kieselsäure gebunden findet sich das Lithium im Petalit, Triphan, Lepidolith, Spodumen und Turmalin, an Phosphorsäure gebunden im Triphylin und Amblygonit. Ausserdem ist Lithium in zahlreichen Mineralwässern, in auffallend reichlicher Menge in einer englischen Mineralquelle bei Redrouth in Cornwall, welche innerhalb 24 Stunden 400 Kilo Chlorlithium liefern soll, im Meerwasser, in der Asche von Seetangen, im Orthoklas und Quarz des Odenwälder Granits, in Meteoriten, in mehreren Pflanzenaschen, so namentlich in der Tabacksasche, aber auch in der Asche von Milch und Blut in geringer Menge gefunden.

Kohlensaures Lithium: $Li_2C_2O_6$ oder Li_2CO_3 oder $2LiO, C_2O_4$. Weisse Masse, bei dunkler Rothgluth schmelzend, schwach, aber deutlich alkalisch schmeckend und reagirend, bedarf 100 Thle. Wasser zur Lösung. Kann beim langsamen Abdampfen auch krystallisirt erhalten werden. Kohlensaures Lithium.

Salpetersaures Lithium: $LiNO_6$ oder $LiNO_3$ oder LiO, NO_5. Rhombische, an der Luft zerfliessliche Säulen von salpeterähnlichem Geschmack. Salpetersaures Lithium.

Schwefelsaures Lithium: $Li_2S_2O_8 + 2$ aq. oder $Li_2SO_4 + H_2O$ oder $2LiO, S_2O_6$. Glänzende, rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen. Beim Erhitzen verknistern sie und verlieren ihr Krystallwasser. Auch ein saures Salz kann dargestellt werden. Schwefelsaures Lithium.

Phosphorsaures Lithium: $Li_3PO_8 +$ aq. oder $Li_3PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ oder $3LiO, PO_5 +$ aq. Weisses, schweres, körniges Krystallpulver, welches bei 100° C. sein Krystallwasser vollständig verliert. Bedarf zur Lösung 2539 Thle. reinen und 3920 Thle. ammoniakhaltigen Wassers. Phosphorsaures Lithium.

Chlorlithium: LiCl. Krystallisirt in Würfeln, ist leicht schmelzbar, schmeckt salzig wie Kochsalz und zerfliesst an der Luft. In offenen Gefässen erhitzt, verliert es etwas Chlor und verflüchtigt sich in der Weissglühhitze. Das Chlorlithium dient zur elektrolytischen Darstellung des Lithiums. Chlorlithium.

Ueber die Verbindungen des Lithiums mit Schwefel, Selen u. s. w. vergl. die grösseren Handbücher.

Anhang zu den Metallen der Alkalien.

Ammonium: NH_4.

Die wässerige Auflösung des Ammoniaks verhält sich wie ein Oxydhydrat eines Alkalimetalls.

Wir haben gesehen, dass die wässerige Auflösung des Ammoniakgases: das sogenannte kaustische Ammoniak, oder der Ammoniakliquor, eine laugenhaft schmeckende, kaustisch, d. h. ätzend wirkende und energisch basisch oder alkalisch reagirende, d. h. geröthetes Lackmus bläuende und Curcuma bräunende Flüssigkeit darstelle, sonach Eigenschaften besitze, welche, abgesehen von dem Mangel an Feuerbeständigkeit, ganz mit denen der kaustischen Alkalien, oder der sogenannten Hydroxyde (Oxydhydrate) der Alkalimetalle zusammenfallen. Dem kaustischen Ammoniak kommt aber überdies noch die Fähigkeit zu, Säuren genau so und ebenso vollständig zu neutralisiren, als dies die kaustischen Alkalien thun. Neutralisirt man eine beliebige Säure durch kaustisches Ammoniak und dampft die neutralisirte Flüssigkeit vorsichtig ab, so erhält man eine Krystallisation, welche alle Eigenschaften der sogenannten Salze zeigt und zwar der Salze der Alkalien im Allgemeinen und der des Kalis insbesondere, insofern nämlich die so aus der Neutralisation von Säuren mit Ammoniak entstehenden Salze mit den correspondirenden Kalisalzen isomorph sind. Die wässerige Auflösung des Ammoniaks verhält sich sonach in allen Stücken wie ein Hydroxyd eines Alkalimetalls, obgleich seiner Zusammensetzung nach eine Analogie mit letzterem in keiner Weise besteht. So schwierig es daher auf den ersten Blick scheinen mag, die Verhältnisse des Ammoniaks und seiner Verbindungen auf eine consequente Weise mit der Theorie der Alkalimetalle und ihrer Salze in Einklang zu bringen, so hat man dies doch zu thun versucht, gestützt auf wichtige Thatsachen, die nun folgende sind:

Wenn sich Ammoniak mit Säurehydraten vereinigt, so wird das sogenannte Hydratwasser der Säure nicht abgeschieden.

Wir haben bereits auseinandergesetzt, dass, wenn eine Säure sich mit einer Base zu einem Salze vereinigt, dabei Wasser abgeschieden wird. Wenn aber das Ammoniak sich mit einer Säure zu einem Salze vereinigt, so findet dabei eine Abscheidung von Wasser nicht statt. Wir haben demnach hier einen sehr wesentlichen Unterschied in dem Verhalten des Ammoniaks gegen Säuren, gegenüber dem entsprechenden Verhalten der Metalloxyde.

Durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit Schwefelsäure erhalten wir schwefelsaures Kalium und Wasser:

$$2\,KHO_2 + H_2S_2O_8 = K_2S_2O_8 + 4\,HO.$$

Durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wir Chlorkalium und Wasser:

$$KHO_2 + HCl = KCl + 2\,HO.$$

Durch Neutralisation von Ammoniak mit Schwefelsäure dagegen erhalten wir sogenanntes schwefelsaures Ammoniak:

$$2\,NH_3 + H_2S_2O_8 = 2\,NH_3, H_2S_2O_8,$$

und durch Neutralisation von Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure sogenanntes chlorwasserstoffsaures Ammoniak:

$$NH_3 + HCl = NH_3, HCl.$$

Man hat Gründe, die Existenz einer Verbindung: NH_4, des Ammoniums anzunehmen.

Nun hat man aber gewichtige Gründe, anzunehmen, dass auch eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff bestehe, die auf 1 Aeq. Stickstoff 4 Aeq. Wasserstoff enthält, und deren Formel demnach:

$$NH_4$$

wäre.

Das Ammonium verhält sich wie ein Metall.

Diese Verbindung: das Ammonium, ist zwar im freien Zustande nicht genau bekannt, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber, in welchem sie alle Eigenschaften eines Amalgams, d. h. einer Legirung von Quecksilber besitzt und mit den Amalgamen des Natriums und Kaliums überraschende Uebereinstimmung zeigt. Es stellt dieses Ammoniumamalgam eine metallglänzende Masse dar, von der Farbe des Quecksilbers, zuweilen in Krystallen zu erhalten und bei gewöhnlicher Temperatur von Butterconsistenz. Wird das Ammoniumamalgam sich selbst überlassen, so zerfällt es in Quecksilber und Ammoniak- und Wasserstoffgas und zwar in solchen Raumverhältnissen, dass man das Ammonium eben nach der Formel NH_4 zusammengesetzt betrachten kann.

Aus diesen merkwürdigen Thatsachen folgt, dass die Verbindung NH_4, das Ammonium, ein metallähnlicher Stoff sein muss, da er sich mit Quecksilber gleich Metallen amalgamirt und wir hätten sonach hier die bemerkenswerthe Anomalie, dass ein zusammengesetzter Körper sich wie ein einfacher verhalten kann, dass es, wenn man will, aus Metalloiden zusammengesetzte Metalle gebe. Man erhält das Ammoniumamalgam, indem man den galvanischen Strom durch Quecksilber und Ammoniak in der Weise gehen lässt, dass sich der negative Pol im Quecksilber, welches unter Ammoniakflüssigkeit liegt und der positive Pol in letzterer befindet. Ammoniak nimmt dabei durch Wasserzersetzung gebildeten Wasserstoff auf und wird zu Ammonium, welches sich sogleich mit dem Quecksilber zu Amalgam vereinigt, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers am positiven Pole frei wird. Auch auf die Weise kann man Ammoniumamalgam erhalten, dass man Natriumamalgam mit chlorwasserstoffsaurem Ammoniak in Berührung bringt. Die Formel des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks ist:

$$NH_3, HCl.$$

NH_3, HCl nun und $HgNa$ geben nach der Formelgleichung

$$NH_3, HCl + HgNa = NaCl + NH_4Hg$$

Chlornatrium und Quecksilberamalgam.

In jüngster Zeit hat man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Kalium oder Natrium, in zugeschmolzenen Röhren und bei niederer Temperatur Verbindungen dargestellt, welche man Kalium- und Natriumammonium nennt und die als Ammonium betrachtet werden können, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Kalium oder Natrium ersetzt ist, deren Formel demnach NH_3K und NH_3Na geschrieben werden muss. Man hat ferner durch wechselseitige Einwirkung von Chlorsilberammoniak und Natrium, auf ein Gemisch der Chloride des Baryums, Kupfers, Quecksilbers und Silbers, Baryum-, Kupfer-, Quecksilber- und Silberammonium, als schon bei gewöhnlichem Drucke und mittlerer Temperatur sich von selbst zersetzende dunkelrothe oder blaue metallglänzende Flüssigkeiten erhalten und glaubte endlich auch das freie Ammonium, durch Behandlung von Chlorammonium mit Kalium- oder Natriumammonium im zugeschmolzenen Rohre und bei niederer Temperatur gewonnen zu haben. Es soll eine dunkelblaue, metallglänzende Flüssigkeit darstellen, welche Quecksilber auflöst, aber ausserordentlich wenig beständig ist, auch bei niederer Temperatur nur wenig Stunden sich unzersetzt hält und über 12° bis 14° sich rasch in Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Die Eigenschaften dieser Körper machen eine genaue Untersuchung derselben sehr schwierig und Analysen exacterer Art so gut wie unmöglich. Es sind demnach alle diese Angaben mit Vorsicht aufzunehmen.

Versuche, das freie Ammonium zu gewinnen.

Ist nun aber nach den gegebenen Erläuterungen es so gut wie gewiss, dass NH_3 Wasserstoff aufzunehmen und zu NH_4, d. h. Ammonium, einem metallähnlichen Stoffe, zu werden vermag, so liegt ebenso gut die Möglichkeit vor, dass dieses Ammonium sich mit Sauerstoff zu einem Oxyde, dem Ammoniumoxyde, NH_4O, zu vereinigen vermöge, dessen basische Natur ebenso ausgebildet wäre, wie die des Natrons oder Kalis und welches sich von diesen Oxyden im Wesentlichen nur dadurch unterscheiden würde, dass das darin enthaltene Metall kein einfacher Körper wäre, sondern ein zusammengesetzter, aber sich wie ein einfacher verhaltender.

Nach der Ammoniumtheorie ist das Oxyd des Ammoniums im wässerigen Ammoniak enthalten.

Nimmt man die Existenz eines solchen Ammoniumoxydes an, so ist dieses im kaustischen Ammoniak enthalten und es würde sich überall da, wo Ammoniak mit Wasser oder den Elementen zusammenkommt, Ammoniumoxyd bilden.

NH_3 und HO würden sich umsetzen zu:

$$(NH_4)O.$$

Der Ammoniakliquor wäre demnach eine Auflösung von Ammoniumhydroxyd $(NH_4)HO_2$ oder $(NH_4)O,HO$, d. h. Ammoniumoxydhydrat in Wasser.

$2NH_3$ und $H_2S_2O_8$ würden sich umsetzen in:

$$(NH_4)_2S_2O_8,$$

d. h. zu schwefelsaurem Ammonium.

Wo Ammoniak endlich mit Wasserstoffsäuren in Wechselwirkung träte, vereinigte sich der Wasserstoff der letzteren mit dem Ammoniak

zu Ammonium und dieses mit den Salzbildnern zu einem Haloidsalz: NH_3 und HCl gäben daher $(NH_4)Cl$, d. h. Chlorammonium.

Nach dieser Theorie, welche unter dem Namen der Ammoniumtheorie bekannt ist, wären die Ammoniaksalze Ammoniumsalze.

Alle Ammoniaksalze mit Sauerstoffsäuren sind Ammoniumsalze.

Bei der Ammoniumtheorie handelt es sich nicht um die Zahl, das Gewichtsverhältniss oder die Qualität der Elemente der betreffenden Verbindungen, sondern einfach um die Art, wie man sich diese Elemente gruppirt denkt; die Theorie führt nur zur Annahme zusammengesetzter Körper, die sich wie einfache verhalten und der Zweck derselben ist, eine Consequenz der Anschauung in der Betrachtung, in ihren Eigenschaften sich sehr ähnlicher Verbindungen.

Die Theorie des Ammoniums wird durch die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie gestützt.

Es ist aber nicht zu verkennen, dass die Annahme eines Metalls, welches ein zusammengesetzter und aus zwei Metalloiden bestehender Körper wäre, eine Anomalie ist und dass durch selbe die Einfachheit der übrigen Metalle, wenn man consequent sein will, gewissermaassen in Frage gestellt wird. Wir werden aber später in der organischen Chemie sehen, dass das Ammonium, welches als zusammengesetzter, sich wie ein einfacher verhaltender Körper, in der anorganischen Chemie eine Anomalie ist, in der Constitution organischer Körper eine sehr mächtige Stütze findet, denn bei diesen wird die Anomalie, dass sich zusammengesetzte Körper wie einfache verhalten, zur Regel und wir werden dort eine Menge solcher Körper, sogenannte zusammengesetzte Radicale, kennen lernen. Zu den organischen Körpern und namentlich zu einer gewissen Classe derselben, stehen das Ammoniak und Ammonium in einer sehr nahen und merkwürdigen Beziehung, auf die wir am geeigneten Orte zurückkommen werden.

Schematische Zusammensetzung der Formeln.

Zur übersichtlichen Erläuterung der obigen Theorien lassen wir eine Gegenüberstellung der Formeln einiger Ammoniakverbindungen nach der Ammoniak- und Ammoniumtheorie folgen:

NH_3, HO Ammoniak,	$(NH_4)O$ Ammoniumoxyd, $(NH_4)HO_2$ Ammoniumhydroxyd, Ammoniakliquor,
$2NH_3, H_2S_2O_8$ Schwefelsaures Ammoniak,	$(NH_4)_2S_2O_8$ Schwefelsaures Ammoniumoxyd,
NH_3, HNO_6 Salpetersaures Ammoniak,	$(NH_4)NO_6$ Salpetersaures Ammoniumoxyd,
NH_3, HCl Chlorwasserstoffsaures Ammoniak,	$(NH_4)Cl$ Chlorammonium,
NH_3, HS Schwefelwasserstoff-Ammoniak,	$(NH_4)S$ Schwefelammonium

u. s. w.

Geschichtliches. Die Ammoniumtheorie wurde von Berzelius entwickelt, nachdem sie bereits früher von Ampère versucht war.

Ammonium- oder Ammoniaksalze.

Ammoniaksalze.

Alle Ammoniaksalze verflüchtigen sich in der Hitze entweder unzersetzt, oder unter Zersetzung. Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, krystallisirbar, schmecken salzig-stechend und lösen sich leicht in Wasser. Viele verlieren beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung, einige schon beim blossen Liegen an der Luft, einen Theil ihres Ammoniaks. Mit den Alkalien und anderen Metalloxyden stark basischen Charakters zusammengerieben oder erwärmt, entwickeln sie Ammoniak, erkennbar am Geruch und an der Bräunung von darüber gehaltenem Curcumapapier, sowie an der Eigenschaft, mit einer, in Gestalt eines Tropfens an einem Glasstabe, darüber gehaltenen flüchtigen Säure weisse Nebel zu bilden. Sie sind mit den Kalisalzen isomorph. Die Ammoniaksalze haben grosse Neigung mit anderen Sauerstoffsalzen Doppelsalze zu bilden. Platinchlorid fällt daraus einen gelben Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid.

Die Ammoniaksalze finden sich in der Natur ziemlich verbreitet, so in der Luft, im Schnee- und Regenwasser, im Seewasser, gewissen Mineralwässern, im Steinsalz gewisser Salinen, in der Dammerde und überall da, wo stickstoffhaltige thierische Stoffe: Leichen, Excremente, in Fäulniss und Verwesung übergehen. Ueber die Bildungsweisen der Ammoniaksalze vergl. die Bildung des Ammoniaks (S. 152). Eine sehr gewöhnliche Bildungsweise des Ammoniaks in Form von kohlensaurem Ammoniak ist die trockene Destillation stickstoffhaltiger thierischer Stoffe und die Fäulniss des Harns. Die wichtigeren Ammoniaksalze sind folgende:

Kohlensaures Ammonium.

Kohlensaures Ammonium. Ammoniumsesquicarbonat. Anderthalb kohlensaures Ammoniak: $2([NH_4]_2C_2O_6), C_2O_4$ oder $2([NH_4]_2CO_3), CO_2$ oder $2NH_4O, C_2O_6$. Weisse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzerzetzt verflüchtigend. In Wasser leicht löslich. An der Luft oder in schlecht verwahrten Gefässen verwandelt es sich unter Verlust von Ammoniak in zweifach-kohlensaures Ammoniak oder saures kohlensaures Ammonium $(NH_4)H, C_2O_6$, grosse, farblose, rhombische Prismen.

Das anderthalb kohlensaure Ammonium ist das kohlensaure Ammoniak des Handels und der Pharmacie (*Ammonium carbonicum*), und wird unrein durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Thierstoffen: Horn, Klauen, Hufen, Lederabfällen, gewonnen. Das so gewonnene durch brenzliche Oele verunreinigte Salz führt in der Pharmacie die Namen: *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz, oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* und wird zu ärztlichen Zwecken auch wohl

Sal cornu cervi volatile.

künstlich durch Vermischen von reinem kohlensauren Ammonium und brenzlichem Thieröl bereitet.

Rein erhält man das kohlensaure Ammonium durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Chlorammonium und 2 Thln. kohlensaurem Kalk:

$$6\,(NH_4Cl) + 3\,(Ca_2C_2O_6) = 6\,CaCl + ([NH_4]_4, C_6O_{16}) + 2\,NH_3 + 2\,HO.$$

Auch durch Sublimation von schwefelsaurem Ammonium und kohlensaurem Kalk und durch Destillation von gefaultem Harn kann man kohlensaures Ammoniak gewinnen.

Schwefelsaures Ammonium. Ammoniumsulfat. Schwefelsaures Ammoniak: $(NH_4)_2S_2O_8$ oder $(NH_4)_2S\Theta_4$ oder $2\,NH_4O, S_2O_6$. Mit denen des schwefelsauren Kalis isomorphe, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen verwandelt es sich in schwefligsaures Ammonium: $(NH_4)_2S_2O_6$, welches sublimirt, während Wasser und Stickstoff entweichen. Durch Zusatz von eben so viel Schwefelsäure, als es bereits enthält, kann das schwefelsaure Ammonium in das saure Salz: $(NH_4)HS_2O_8$, verwandelt werden. Man erhält das schwefelsaure Ammonium durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelsäure, im Grossen fabrikmässig durch Sublimation von kohlensaurem Ammonium mit schwefelsaurem Kalk, oder auch als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, indem man das viel Ammoniak enthaltende Leuchtgas behufs der Reinigung durch Schwefelsäure leitet. Schwefelsaures Ammonium.

Salpetersaures Ammonium. Ammoniumnitrat. Salpetersaures Ammoniak: $(NH_4)NO_6$ oder $(NH_4)N\Theta_3$ oder NH_4O, NO_5. Lange, farblose, sechsseitige Säulen von stechend scharfem Geschmack, in Wasser sehr leicht löslich und schon beim Liegen an der Luft feucht werdend. Bei der Auflösung dieses Salzes in Wasser entsteht beträchtliche Kälte, daher es zu Kältemischungen Anwendung findet. Beim Erwärmen schmilzt es leicht und zerfällt bei fortgesetztem Erhitzen geradeauf in Wasser und Stickoxydul: Salpetersaures Ammonium.

$$(NH_4)NO_6 = 4\,HO + 2\,NO.$$

Man wendet es daher zur Darstellung des Stickoxydulgases an.

Auf Kohle geworfen verpufft es mit röthlicher Flamme, daher der Name *Nitrum flammans.*

Dieses Salz findet sich in geringer Menge im Regenwasser. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Ammoniak mit Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation, auch durch Einwirkung von activem Sauerstoff auf Ammoniak.

Salpetrigsaures Ammonium. Ammoniumnitrit. Salpetrigsaures Ammoniak: $(NH_4)NO_4$ oder $(NH_4)N\Theta_2$ oder NH_4O, NO_3. Undeutlich krystallisirte Salzmasse, die luftbeständig ist; beim Erhitzen zerfällt das Salz in Wasser und Stickstoffgas: Salpetrigsaures Ammonium.

$$(NH_4)NO_4 = 4\,HO + 2\,N.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die wässerige Lösung des Salzes, wenn sie bis auf 50° C. erhitzt wird.

Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Salmiak und Wasser, oder durch Zerlegung von salpetrigsaurem Blei mit schwefelsaurem Ammoniak. Geringe Mengen dieses Salzes bilden sich bei der Einwirkung von glühendem Platin auf Ammoniakdämpfe, wenn man Platinmohr mit Ammoniak benetzt, bei der Einwirkung von Kupfer und Luft auf Ammoniak, endlich bei der Verbrennung des Wasserstoffs und aller organischen Körper im Sauerstoffgase und in der atmosphärischen Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors in der Luft, ja sogar beim blossen Verdampfen des Wassers an der Luft scheinen sich Spuren dieser Verbindung zu bilden ($4HO + 2N = NH_4NO_4$).

Phosphorsaures Ammonium.

Phosphorsaures Ammonium. Die Phosphorsäure verbindet sich mit Ammonium in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste dieser Verbindungen ist das dem gewöhnlichen phosphorsauren Natrium entsprechende Salz Hydro-diammoniumphosphat:

$$(NH_4)_2HPO_8 \text{ oder } (NH_4)_2HP\Theta_4 \text{ oder } 2NH_4O, HO \,.\, PO_5.$$

Grosse, klare, monoklinometrische Krystalle, in Wasser leicht löslich und in der Hitze sich in sich verflüchtigendes Ammoniak und zurückbleibende Phosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisirt das saure phosphorsaure Ammonium, Dihydro-ammoniumphosphat:

$$(NH_4)H_2PO_8 \text{ oder } (NH_4)H_2P\Theta_4 \text{ oder } 2HO, NH_4O \,.\, PO_5.$$

Beide Salze sind den entsprechenden Kalisalzen isomorph.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium, Hydro-natrium-ammoniumphosphat: NH_4NaHPO_8 oder $NH_4NaHP\Theta_4$ übersichtlicher $\left.\begin{matrix}NH_4\\Na\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$, oder $NH_4O, NaO, HO \,.\, PO_5$. Dieses Salz krystallisirt mit 8 Aeq. Krystallwasser in wohlausgebildeten, glänzenden, monoklinometrischen Krystallen. Beim Erwärmen verliert es sein sämmtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und Wasser, so dass metaphosphorsaures Natrium zurückbleibt. Man kann dieses Salz durch Abdampfen von gefaultem Harn gewinnen, in dem es in reichlicher Menge enthalten ist; auch aus einem Gemische der Lösungen von phosphorsaurem Natron und Salmiak krystallisirt es.

Phosphorsalz.

Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Löthrohrversuchen angewendet.

Haloidsalze des Ammoniums.

Haloidsalze des Ammoniums.

Ihr allgemeiner Charakter ist der der Ammoniaksalze überhaupt. Sie sind farblos, krystallisiren in Würfeln oder Octaëdern, und sind un-

zersetzt flüchtig. Sie haben einen stechend salzigen Geschmack. Starke Basen machen daraus das Ammoniak frei. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Ammoniaks ist das

Chlorammonium. Syn. **Salmiak.** Salzsaures Ammoniak: $(NH_4)Cl$. So wie der Salmiak in den Handel kommt, stellt er entweder ein weisses Krystallpulver, oder durch Sublimation erhalten, runde, durchscheinende, zähe weisse Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Er krystallisirt in Octaëdern, die gewöhnlich faserig aneinandergereiht sind, wodurch das faserige Gefüge und die schwere Pulverisirbarkeit der Salmiakkuchen bedingt ist. Chlorammonium.

Der Salmiak schmeckt scharf, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in Würfeln und Octaëdern. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig und unzersetzt, ohne zu schmelzen und kann daher durch Sublimation gereinigt werden; stark erhitzt, zerfällt sein Dampf in Salzsäure- und Ammoniakdampf, welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium verbinden (Dissociation).

Das Chlorammonium ist bisher nur selten im Mineralreiche als vulcanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten und Höhlungen der Laven gefunden. Auch in einigen thierischen Se- und Excreten, so im Speichel, den Thränen, dem Harn, im Magensafte der Wiederkäuer sind geringe Mengen davon gefunden.

Wegen der technischen Wichtigkeit des Salmiaks — derselbe ist ein geschätztes Arzneimittel, dient zur Bereitung des kaustischen Ammoniaks (daher der ältere Name Salmiakgeist für letzteres Präparat), des kohlensauren Ammoniaks, findet in der Färberei Anwendung u. dgl. m. — wird derselbe gegenwärtig im grossen Maassstabe fabrikmässig dargestellt.

Früher wurde aller Salmiak aus Egypten bezogen, wo er aus dem durch die Verbrennung von getrocknetem Kameelmist erhaltenen Russ, der sehr reich an kohlensaurem Ammoniak ist, gewonnen wurde. Gegenwärtig aber wird der Salmiak in Europa bereitet und zwar gewöhnlich aus dem durch trockene Destillation von Thierstoffen erhaltenen kohlensauren Ammoniak durch Sättigung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen und Sublimiren, oder auch als Nebenproduct in den Leuchtgasfabriken, indem man das an Ammoniak reiche Gas durch Salzsäure leitet, endlich auch wohl durch Ueberführung des schwefelsauren Ammoniaks in Salmiak, indem man ersteres mit Kochsalz versetzt und sublimirt. Es sublimirt Salmiak und schwefelsaures Natron bleibt im Rückstand:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2\,NaCl = Na_2S_2O_8 + 2\,NH_4Cl.$$

Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel.

Schwefelammonium.

Schwefelammonium: NH_4S oder $(NH_4)_2S$. Diese dem Einfach-Schwefelkalium correspondirende Verbindung stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaction dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Theil ihres Ammoniaks verlieren.

In Lösung erhält man das Schwefelammonium, wenn man wässeriges kaustisches Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den andern hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Vol. Ammoniakgas bei sehr niederer Temperatur (— 18° C.) vermischt.

Ammoniumsulfhydrat.

Ammoniumhydrosulfür: Ammoniumsulfhydrat: $(NH_4)HS_2$ oder $(NH_4)HS$ oder NH_4S,HS. Farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb. Sehr starke Sulfobase.

Man erhält das Ammoniumhydrosulfür in Krystallen durch Vereinigung von gleichen Volumina Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung, oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man kaustischen Ammoniakliquor mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die so erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen Schwefelammonium in der analytischen Chemie eine häufige Anwendung findet und zur Erkennung und Scheidung der Metalle unentbehrlich ist.

Digerirt man Sulfide oder elektronegative Schwefelmetalle mit Ammoniumhydrosulfür (Schwefelammonium der Laboratorien), so bilden sich Sulfosalze.

II. Metalle der alkalischen Erden.

Baryum, Ba. Strontium, Sr. Calcium, Ca. Magnesium, Mg.

Allgemeiner Charakter der Metalle der alkalischen Erden.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanze, goldgelb oder weiss, bei gewöhnlicher Temperatur hart, ductil, können zu Drähten ausgezogen und zu Blättchen ausgeschlagen werden, lassen sich feilen und schmelzen erst in der Rothglühhitze. Schwerer wie

Wasser (specif. Gew. 1,57 bis 2,5), laufen an feuchter Luft an, halten sich aber in trockener ziemlich unverändert. Das Wasser zersetzen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur (Magnesium erst bei 30° C.) unter heftiger Wasserstoffgasentwickelung. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit glänzendem Lichte zu Oxyden, auch mit Chlor und Schwefel vereinigen sie sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Die Oxyde dieser Metalle heissen alkalische Erden und zwar weil sie in ihren Eigenschaften sich einerseits den Alkalien, andererseits aber den eigentlichen Erden (Oxyde der Metalle der nächsten Gruppe) anschliessen. Sie sind starke Salzbasen und vereinigen sich mit Wasser unmittelbar zu Hydroxyden oder Hydraten, den kaustischen alkalischen Erden. Diese haben einen ätzenden laugenhaften Geschmack, der aber weniger ausgesprochen ist, wie bei den kaustischen Alkalien und sind in Wasser, wenngleich schwieriger wie die Hydrate der Alkalien, löslich (Magnesiumhydroxyd beinahe unlöslich). Die Lösungen reagiren alkalisch. Die Hydrate der alkalischen Erden sind bei gewöhnlichen Hitzegraden feuerbeständig und verlieren in der Glühhitze ihr Wasser nicht. Sie ziehen aus der Luft Kohlensäure an. Die Salze der alkalischen Erden sind nur zum Theil in Wasser löslich. Die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Salze sind in Wasser unlöslich, es werden daher die löslichen Salze durch phosphorsaure und kohlensaure Alkalien gefällt. Die Oxyde dieser Metalle heissen alkalische Erden.

Die neuere Theorie betrachtet die Metalle der alkalischen Erden als bivalent oder zweiwerthig, mit welcher Annahme insbesondere die Atomwärme derselben in Uebereinstimmung steht (vgl. S. 391). Demgemäss wären die Atomgewichte derselben doppelt so gross wie ihre Aequivalentgewichte. Allein die Durchführung der Bivalenz dieser Metalle in den Formeln ihrer Salze stösst auf Schwierigkeiten bei den Salzen einbasischer Säuren, so namentlich der Salpetersäure. Wir werden daher in Nachfolgendem uns vorzugsweise der Aequivalentformeln bedienen.

Baryum.

Symbol Ba. Aequivalentgewicht = 68,5. Atomgewicht = Ba^{II} = 137.
Specifisches Gewicht: nicht bestimmt.

Das Baryum ist noch wenig gekannt. Es wurde bisher nur in Gestalt eines gelben, metallglänzenden Pulvers erhalten, welches sich an der Luft rasch oxydirt und das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Bildet mit Platin eine gelbe spröde Legirung. Eigenschaften.

Vorkommen. Findet sich als solches in der Natur nicht. Von dem Vorkommen seiner Verbindungen wird bei diesen die Rede sein. Vorkommen.

Darstellung.

Darstellung. Wurde bisher nur auf elektrolytischem Wege aus Chlorbaryum von Bunsen und Matthiessen erhalten. Die Verbindungen des Baryums sind durch ein sehr bedeutendes specifisches Gewicht ausgezeichnet, woher auch (von βαρύς, schwer) der Name Baryum und Baryt abgeleitet ist.

Verbindungen des Baryums.

Baryum und Sauerstoff.

Verbindungen des Baryums.

Es sind zwei Oxyde des Baryums bekannt:

		Baryum		Sauerstoff.
BaO = Baryumoxyd	. . . . .	68,5	:	8
BaO_2 = Baryumsuperoxyd	. . .	68,5	:	16

Baryumoxyd.

Syn. Baryt.

BaO	$Ba^{II}\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 76,5. Molekulargewicht = 153,0.

Baryumoxyd.

Grauweisse, zerreibliche, erdige Masse von ätzendem Geschmack und alkalischer Reaction. In gewöhnlicher Hitze unschmelzbar, viermal so schwer wie Wasser. Verbindet sich mit Wasser unmittelbar und unter heftiger Erhitzung zu Baryiumhydroxyd. Wird in Chlorwasserstoffgas erhitzt glühend unter Bildung von Chlorbaryum.

Das Baryumoxyd findet sich als solches in der Natur nicht, sondern wird durch Glühen des salpetersauren Baryumoxydes erhalten.

Baryumhydroxyd.

Baryumoxydhydrat.

Barythydrat, Aetzbaryt, kaustischer Baryt.

$BaHO_2$ oder BaO, HO	$Ba^{II}H_2\Theta_2$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 85,5. Molekulargewicht = 171.

Barythydrat.

Baryumoxyd mit Wasser befeuchtet, verbindet sich damit unter sehr starker Erhitzung und zerfällt dabei zu einem weissen Pulver, dem Baryumhydroxyd. Dasselbe schmilzt in gelinder Glühhitze und zieht aus der Luft Kohlensäure an, indem sich kohlensaurer Baryt bildet. Verliert auch durch das heftigste Glühen kein Wasser. In kochendem Wasser ist das Barythydrat leicht löslich. Beim Erkalten der heiss filtrirten

Lösung scheidet sich krystallisirter Aetzbaryt in Blättern oder grossen prismatischen Krystallen mit 10 Aeq. Krystallwasser: $BaHO_2 + 10$ aq. ab. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und verwandeln sich dadurch in das pulverförmige.

Die Auflösung des Baryumhydroxyds in Wasser führt den Namen Barytwasser. Sie reagirt und schmeckt alkalisch und überzieht sich an der Luft mit einem weissen Häutchen von kohlensaurem Baryt, indem sie aus der Luft Kohlensäure anzieht, welche sich mit dem Baryt zu unlöslichem kohlensauren Baryt vereinigt. Auf diese Weise wird durch blosses Stehen an der Luft aus der Lösung allmählich aller Baryt als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen.

Darstellung. Das Baryumhydroxyd erhält man durch Befeuchten des Baryumoxyds mit Wasser, gewöhnlich aber aus dem schwefelsauren Baryt, indem man diesen durch Glühen mit Kohle, die als Reductionsmittel wirkt, in Schwefelbaryum verwandelt: Darstellung

$$Ba_2S_2O_8 + 8C = 2BaS + 4C_2O_2$$

und die Lösung des letzteren in Wasser mit Kupferoxyd kocht, wobei sich Schwefelkupfer bildet, welches sich als unlöslich abscheidet, während das Baryumhydroxyd sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in Krystallen abscheidet: ($BaS + CuO + HO = BaHO_2 + CuS$). Am einfachsten erhält man den Aetzbaryt durch starkes Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Baryt, Kohle und Stärkekleister und Auskochen der Masse mit Wasser.

Baryumsuperoxyd.

BaO_2	$Ba^{II}O_2$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 84,5.	Molekulargewicht = 169.

Graue, erdige Masse, mit Wasser zu einem Hydrat zerfallend. Beim Erhitzen verliert es einen Theil seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Baryumoxyd. Auch beim Kochen mit Wasser verliert es Sauerstoff und wird in Baryumhydroxyd verwandelt. Mit verdünnten Säuren liefert es Barytsalze und Wasserstoffsuperoxyd (vergl. S. 112): Baryumsuperoxyd.

$$BaO_2 + HCl = BaCl + HO_2.$$

Hierauf beruht die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes.

Behandelt man es mit Schwefelsäure in der Kälte, so entwickelt sich Sauerstoff von ozonähnlichem Geruch, welcher auch Jodkalium-Stärkekleister bläut, sich aber von Ozon in mehrfachen Punkten, so namentlich durch seinen ekelerregenden Geruch, sowie auch dadurch unterscheiden soll, dass er mit Wasser geschüttelt, Wasserstoffsuperoxyd bildet, während der ozonähnliche Geruch verschwindet. Diesen Sauerstoff hielten Schönbein und Meissner für die positiv-active Modification des Sauerstoffs: Antozon (vergl. S. 357).

Man erhält das Baryumsuperoxyd durch gelindes Glühen von reinem Baryumoxyd im Sauerstoffgase.

Verbindungen des Baryums mit Oxysäuren.
Baryum- oder Barytsalze.

Barytsalze.

Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich, lösen sich aber alle, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, in verdünnter Salz- und Salpetersäure auf. Sie sind farblos, besitzen alle ein sehr bedeutendes specifisches Gewicht und werden beim Glühen meist zerlegt. Die löslichen Barytsalze sind giftig; einige davon ertheilen der Weingeistflamme eine gelbgrüne Färbung. Ihr Flammenspectrum ist sehr complicirt, charakteristisch sind eine orange ε und mehrere grüne Linien, von denen namentlich die Linien α und β in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie E besonders intensiv sind. Vergl. die Spectraltafel.

Die löslichen Barytsalze sind giftig.

Im Mineralreiche finden sich Barytsalze in einigen Mineralien und geringe Mengen davon in gewissen Mineralwässern. Neuerlich hat man Barytsalze spurenweise auch in Pflanzenaschen aufgefunden.

Die wichtigeren Barytsalze sind folgende:

Kohlensaurer Baryt.

Kohlensaures Baryum. Kohlensaurer Baryt. Baryumcarbonat: $Ba_2C_2O_6$ oder $Ba''C\Theta_3$ oder $2\,BaO, C_2O_4$. Künstlich durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit kohlensaurem Natron dargestellt, weisses, amorphes, erdiges, geschmack- und geruchloses Pulver. Verliert beim heftigen Glühen die Kohlensäure, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in kohlensäurehaltigem, als saurer kohlensaurer Baryt. Ist giftig. Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Witherit (Kernform: gerade Rhombensäule).

Findet sich im Mineralreiche als Witherit.

Schwefelsaurer Baryt.

Schwefelsaures Baryum. Schwefelsaurer Baryt. Baryumsulfat: $Ba_2S_2O_8$ oder $Ba''S\Theta_4$ oder $2\,BaO, S_2O_6$. Künstlich durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit Schwefelsäure dargestellt, weisses, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und in Säuren. Wegen der Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts werden auch die kleinsten Mengen von Schwefelsäure in einer Flüssigkeit durch Barytsalze angezeigt, indem sich schwefelsaurer Baryt bildet und als Niederschlag abscheidet. Man benutzt daher lösliche Barytsalze in der analytischen Chemie zur Entdeckung der Schwefelsäure und umgekehrt Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze zur Entdeckung des Baryts.

Findet sich im Mineralreiche als Schwerspath.

Im Mineralreiche findet sich der schwefelsaure Baryt krystallisirt als Schwerspath in gewöhnlich sehr grossen, wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems. Specifisches Gewicht 4,3 bis 4,5.

Durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxyd oder Wasserstoff wird der schwefelsaure Baryt zu Schwefelbaryum reducirt, durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht er in kohlensauren Baryt über:

$$Ba_2S_2O_8 + Na_2C_2O_6 = Ba_2C_2O_6 + Na_2S_2O_8;$$

weniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit den Lösungen kohlensaurer Alkalien.

Der schwefelsaure Baryt wird gegenwärtig in grosser Menge als weisse Farbe unter dem Namen Pergamentweiss oder „blanc fixe" in den Handel gebracht und in der Papier- und Cartonfabrikation u. a. m. verwendet.

Salpetersaures Baryum. Baryumnitrat. Salpetersaurer Baryt: $BaNO_6$ oder BaO, NO_5. Salpetersaurer Baryt.

Wollte man seine Formel der Bivalenz des Metalls und den neuen Theorien gemäss schreiben, so kann dies nur unter der Annahme geschehen, dass 1 At. des zweiwerthigen Metalls 2 At. Wasserstoff in 2 Molekülen Salpetersäure ersetzt und dieselben gewissermaassen verankert, was in der Formel:

$$\left\{\begin{matrix} N\Theta_3 \\ Ba^{II} \\ N\Theta_3 \end{matrix}\right.$$

und in dem Schema:

$$\frac{\left\{\begin{matrix} N\Theta_3 \\ H \end{matrix}\right.}{\left\{\begin{matrix} H \\ N\Theta_3 \end{matrix}\right.} + Ba^{II} = \left\{\begin{matrix} N\Theta_3 \\ Ba^{II} \\ N\Theta_3 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

seinen Ausdruck findet.

Weisse, glänzende, in Wasser leicht lösliche octaëdrische Krystalle. In Wasser leicht löslich, ist er in Säuren und säurehaltigem Wasser viel weniger löslich, in Salpetersäure beinahe ganz unlöslich. Aus der wässerigen Lösung des salpetersauren Baryts wird derselbe daher durch Zusatz von Salpetersäure als krystallinisches Pulver gefällt. Durch Glühen verwandelt er sich in Baryumoxyd, indem die Salpetersäure ausgetrieben wird. Sehr giftig.

Wird erhalten durch Sättigen von kohlensaurem Baryt mit Salpetersäure, oder durch Zersetzung des Schwefelbaryums mit Salpetersäure:

$$(BaS + HNO_6 = BaNO_6 + HS).$$

Phosphorsaures Baryum. Phosphorsaurer Baryt. Baryumphosphat: Ba_2HPO_8 oder $Ba^{II}HP\Theta_4$ oder $2\,BaO, HO.PO_5$. Dieses Salz erhält man durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron als weissen, schweren krystallinischen Niederschlag. In Wasser unlöslich, in Salz- und Salpetersäure aber löslich. Phosphorsaurer Baryt.

Chlorsaures Baryum. Baryumchlorat. Chlorsaurer Baryt: $BaClO_6$ oder BaO, ClO_5. Chlorsaurer Baryt.

Dieses Salz bietet, bezüglich der Unterordnung unter die neuen Theorien, dieselbe Schwierigkeit dar, wie der salpetersaure Baryt. Indem man annimmt, dass in demselben der Wasserstoff von 2 Molekülen Chlorsäure durch 1 At. Ba^{II} ersetzt ist, könnte seine Formel geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} HCl\Theta_3 \\ HCl\Theta_3 \end{matrix}\right\} \qquad Ba^{II}\left.\begin{matrix} Cl\Theta_3 \\ Cl\Theta_3 \end{matrix}\right\}$$

2 Mol. Chlorsäure. Chlorsaures Baryum.

Chlorsaurer Baryt.

Wasserhelle, säulenförmige Krystalle von herbem und stechendem Geschmack, in Wasser leicht löslich, ertheilt den Flammen eine schön grüne Farbe und verpufft mit brennbaren Körpern sehr heftig. Entwickelt beim Erhitzen Sauerstoffgas. Wird am einfachsten durch Sättigung von wässeriger Chlorsäure mit Barytwasser oder kohlensaurem Baryt erhalten.

Haloidsalze des Baryums.

Haloidsalze des Baryums.

Sie zeigen den allgemeinen Charakter der Haloidmetalle. Das Fluorbaryum ist in Wasser unlöslich. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Baryums ist das

Wasserfreies Chlorbaryum.

Chlorbaryum: $BaCl$ oder $Ba''Cl_2$. In wasserfreiem Zustande, wie man diese Verbindung durch Glühen von Baryumoxyd in Chlorgas, oder von Baryumoxyd in Chlorwasserstoffgas, oder endlich durch Erhitzen von wasserhaltigem Chlorbaryum erhält, stellt sie eine weisse, in starker Rothglühhitze schmelzende, in Wasser lösliche Masse dar. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt beim Abdampfen wasserhaltiges Chlorbaryum: $BaCl + 2\,aq.$, in wasserhellen, luftbeständigen rhombischen Tafeln. Ist in Salzsäure unlöslich, besitzt einen bitterscharfen, ekel- und brechenerregenden Geschmack und ist sehr giftig.

Wasserhaltiges Chlorbaryum: $BaCl + 2\,aq.$

Das krystallisirte Chlorbaryum erhält man am einfachsten durch Sättigung einer Auflösung von Schwefelbaryum mit Salzsäure:

$$(BaS + HCl = BaCl + HS),$$

und Abdampfen zur Krystallisation.

Kieselfluorbaryum.

Kieselfluorbaryum: $BaFl, SiFl_2$ oder $Ba''Fl_2, 2(SiFl_2)$. Krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich und beim Glühen in Fluorkieselgas und Fluorbaryum zerfallend. Entsteht beim Vermischen eines gelösten Barytsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Auf diesem Verhalten der letzteren Säure gegen Barytsalze beruht die Unterscheidung des Baryts von Strontian.

Verbindungen des Baryums mit Schwefel.

Einfach-Schwefelbaryum: BaS oder $Ba''S$, erhält man, wie bereits oben erwähnt, durch Reduction von schwefelsaurem Baryt mit Kohle. Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung des Aetzbaryts, des salpetersauren Baryts und des Chlorbaryums. Grauweisse, krystallinisch-körnige Masse, die mit Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfür oder Baryumsulfhydrat: $BaHS_2$ oder BaS, HS, nach den neuen Theorien $Ba''H_2S_2$, zerfällt:

$$(2\,BaS + 2\,HO = BaHO_2 + BaHS_2).$$

Die Polysulfurete des Baryums, d. h. die höheren Schwefelungsstufen erhält man durch Kochen von Schwefel mit Einfach-Schwefelbaryum.

Strontium.

Symb. Sr. Aequivalentgewicht = 43,75. Atomgewicht Sr^{II} = 87,5.
Specif. Gewicht 2,542.

Das Strontium ist ein schön goldgelbes Metall von vollkommenem Metallglanz, härter wie Blei, ductil, von hackig-körnigem Bruch. Schmilzt in der Rothgluth, entzündet sich an der Luft erhitzt, wobei es anfänglich kupferroth wird und verbrennt mit glänzendem Lichte zu Strontiumoxyd. Hält sich an trockener Luft lange unverändert, zersetzt aber das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Wasserstoffgasentwickelung und verbrennt in Chlorgas, Jod-, Brom- und Schwefeldampf. In verdünnten Säuren oxydirt es sich, wird aber von rauchender Salpetersäure beinahe nicht angegriffen. Eigenschaften.

Vorkommen. Das Strontium findet sich als solches, d. h. gediegen, in der Natur nicht. Vorkommen.

Darstellung. Wurde bisher noch auf keinem anderen Wege als durch elektrolytische Zerlegung des Chlorstrontiums dargestellt. Darstellung.

Geschichtliches. Das Strontiummetall im reinen Zustande wurde zuerst von Bunsen und Matthiessen 1855 dargestellt, nachdem bereits 1807 H. Davy Baryum und Strontium aus ihren Oxyden durch Elektrolyse, aber nicht rein, abgeschieden hatte. Die Eigenschaften des reinen Metalls wurden daher erst durch Bunsen und Matthiessen festgestellt. Das Oxyd des Strontiums wurde als ein eigenthümliches 1793 von Klaproth und Hope erkannt. Geschichtliches.

Verbindungen des Strontiums.

Das Strontium verhält sich zum Baryum, wie das Natrium zum Kalium. Die Verbindungen des Strontiums zeigen nämlich die grösste Uebereinstimmung mit denen des Baryums, nicht allein mit Bezug auf ihre Zusammensetzung, sondern auch in ihren Eigenschaften. Verbindungen des Strontiums.

Das Strontiumoxyd, SrO, $Sr^{II}O$, gewöhnlich Strontian geheissen (von Strontian, einem Dorfe in Schottland, dem Hauptfundorte des Strontians, so benannt), besitzt beinahe dieselben Eigenschaften und wird auf gleiche Weise dargestellt, wie das Baryumoxyd. Es findet sich als solches ebenso wenig wie das Baryumoxyd in der Natur, wohl aber, wie auch letzteres, in Verbindung mit Säuren. Strontiumoxyd.

Das Strontiumsuperoxyd, SrO_2, $Sr^{II}O_2$, verhält sich ebenfalls vollkommen analog dem Baryumsuperoxyd. Strontiumsuperoxyd.

Verbindungen des Strontiums mit Oxysäuren.
Strontium- oder Strontiansalze.

Strontiansalze.

Ihr allgemeiner Charakter ist der der Barytsalze. Wie letztere werden sie aus ihren Auflösungen durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze gefällt. Von den Barytsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt werden und dass sie die Flamme des Weingeistes und brennender Körper schön purpurroth färben. Auch werden sie durch eine Auflösung von chromsaurem Kalium nicht gefällt, während neutrale Auflösungen der Barytsalze dadurch gefällt werden. Das Flammenspectrum der Strontiansalze enthält mehrere charakteristische Linien, namentlich eine orangegelbe (α) bei 46 der Scala, mehrere rothe, von welchen eine (γ) bei 32 der Scala, mit der Fraunhofer'schen Linie C des Sonnenspectrums zusammenfällt und eine blaue (δ) bei 167 der Scala. (Vergl. die Spectraltafel.) Strontiansalze sind bisher nur im Mineralreiche als Bestandtheil einiger Mineralien und Mineralwässer aufgefunden.

Kohlensaurer Strontian. Findet sich im Mineralreiche als Strontianit.

Kohlensaures Strontium. Kohlensaurer Strontian. Strontiumcarbonat: $Sr_2C_2O_6$ oder $Sr\,C\,O_3$ oder $2\,SrO,\,C_2O_4$. Findet sich in geraden rhombischen Säulen oder krystallinischen Massen von strahliger Textur als Strontianit, ein vorzugsweise bei Strontian in der Grafschaft Argyleshire (Schottland) vorkommendes Mineral.

Künstlich dargestellt ein dem kohlensauren Baryt vollkommen ähnlich weisses Pulver.

Schwefelsaurer Strontian. Findet sich im Mineralreiche als Cölestin.

Schwefelsaures Strontium. Schwefelsaurer Strontian. Strontiumsulfat: $Sr_2S_2O_8$ oder $SrSO_4$ oder $2\,SrO,\,S_2O_6$. Bildet das unter dem Namen Cölestin bekannte Mineral, welches in ausgezeichnet schönen rhombischen Säulen in Sicilien, aber auch anderwärts vorkommt. Künstlich dargestellt ein weisses, dem schwefelsauren Baryt sehr ähnliches Pulver, welches wie letzteres durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Doch löst Wasser eine Spur schwefelsauren Strontians auf.

Salpetersaurer Strontian.

Salpetersanres Strontium. Salpetersaurer Strontian. Strontiumnitrat: $SrNO_6$ oder $\left\{\begin{matrix} N\,O_3 \\ Sr'' \\ N\,O_3 \end{matrix}\right.$ oder S_2O,NO_5. Grosse farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche reguläre Octaëder; bei niederer Temperatur aus Auflösungen sich ausscheidend, krystallisirt er in anderer Form mit 5 Aeq. Krystallwasser. Durch Zusatz von Salpetersäure wird er aus seiner wässerigen Lösung gefällt.

Chlorstrontium: $SrCl$ oder $Sr^{II}Cl_2$. Das wasserfreie ist dem wasserfreien Chlorbaryum ähnlich. Das krystallisirte bildet sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Prismen. Es enthält 6 Aeq. Krystallwasser. Es dient zur elektrolytischen Darstellung des Strontiums. Chlorstrontium.

Wegen ihrer Eigenschaft, die Flamme brennender Körper purpurroth zu färben, werden die Strontiansalze, namentlich aber der salpetersaure Strontian, in der Pyrotechnik angewandt. Das sogenannte rothe bengalische Feuer ist ein Gemenge von 56 Thln. salpetersaurem Strontian, 24 Thln. Schwefelblumen und 20 Thln. chlorsaurem Kali. Rothes Feuer.

Calcium.

Symb. Ca. Aequivalentgewicht = 20. Atomgewicht Ca^{II} = 40. Specif. Gewicht 1,577.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Calciums stimmen mit denen des Strontiums sehr überein. Es besitzt eine heller gelbe Farbe wie Strontium, etwa wie Glockenmetall, vollkommenen Metallglanz, die Härte des Kalkspaths und einen hackigen, etwas körnigen Bruch. Es ist sehr ductil, lässt sich zu dünnen Platten aushämmern, zu Drähten ausziehen, schneiden und feilen. In trockener Luft hält es sich längere Zeit unverändert, in feuchter bedeckt es sich mit einer Oxydschicht. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Erhitzung, schmilzt in der Rothgluth und oxydirt sich, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Feuererscheinung. Auch in Chlor-, Brom- und Jodgas verbrennt es. Von verdünnten Mineralsäuren wird es oxydirt, von concentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen. Eigenschaften.

Vorkommen. Das Calciummetall findet sich als solches in der Natur nicht. Vorkommen.

Darstellung. Calcium wurde von Bunsen auf elektrolytischem Wege zuerst rein dargestellt; man erhält es aber auch durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium bei hoher Temperatur und in geschlossenen Gefässen, so wie durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Zink und Natrium. Man erhält so eine Legirung von Calcium und Zink, aus welcher das Zink abdestillirt werden kann. Darstellung.

Geschichtliches. Die Reduction des Calciums auf elektrolytischem Wege durch Bunsen datirt vom Jahre 1855. Geschichtliches.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

Es giebt zwei Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff. Diese sind:

	Calcium		Sauerstoff.
CaO = Calciumoxyd . . .	20	:	8
CaO_2 = Calciumsuperoxyd . .	20	:	16

Calciumoxyd.

Syn. Kalk oder Kalkerde.

CaO $\mathrm{Ca^{II}O}$

Aequivalentgewichtsformel. Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 28. Molekulargewicht = 56.

Calciumoxyd. Weisse, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare und unveränderliche Masse von kaustischem Geschmack und alkalischer Reaction. Zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, wobei compacte Stücke zu einem feinen Pulver zerfallen. Da das Calciumoxyd durch Glühen des kohlensauren Kalks gewonnen wird, führt es, so wie es in den Gewerben verwendet und in den Kalköfen gewonnen wird, den Namen gebrannter Kalk.

Gebrannter Kalk.

Man erhält das Calciumoxyd durch Glühen von reinem kohlensauren Calcium (Marmor oder Kalkspath), wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird und Kalk zurückbleibt.

Im Grossen, so wie der Kalk, keineswegs ganz rein, in den Gewerben angewendet wird, stellt man ihn durch Glühen von Kalksteinen (mehr oder weniger reinem kohlensauren Kalk) in den Kalköfen dar, eine Operation, die unter dem Namen Kalkbrennen bekannt ist.

Calciumhydroxyd. Calciumoxydhydrat.

Syn. Kalkhydrat, gelöschter Kalk.

$CaHO_2$ oder CaO, HO $\mathrm{Ca^{II}H_2O_2}$

Aequivalentgewichtsformel. Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 37. Molekulargewicht = 74.

Kalkhydrat. Calciumoxyd oder gebrannter Kalk erhitzt sich sehr heftig, wenn er mit Wasser übergossen wird, indem er sich mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) vereinigt und dabei zu einem weissen Pulver zerfällt.

Zartes, weisses Pulver, schmeckt kaustisch und reagirt alkalisch und verliert Wasser erst in der Glühhitze. In Wasser ist das Kalkhydrat, wenngleich schwierig, löslich. Die wässerige Auflösung, die den Namen Kalkwasser oder *Aqua calcis* führt, schmeckt und reagirt alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich der darin aufgelöst gewesene Kalk als unlöslicher kohlensaurer Kalk niederschlägt und reines Wasser zurückbleibt. Das Kalkwasser muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Wird bei der Bereitung des Kalkhydrats mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydrats erforderlich ist, so entsteht ein weisser Brei, die sogenannte Kalkmilch. In der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Kalkhydrat ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist eine Auflösung von Kalkhydrat in Wasser oder Kalk-

Kalkwasser.

Kalkmilch.

wasser. Dies ist in der That die Methode, deren man sich bei der Bereitung des Kalkwassers bedient. Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Mörtels und wird daher im Grossen dargestellt. Diese Darstellung wird das Löschen des Kalks, und das so gewonnene Kalkhydrat gelöschter Kalk genannt. Kalklöschen.

Der Kalkstein, wie er in der Natur vorkommt, ist keineswegs ganz reiner kohlensaurer Kalk, sondern enthält verschiedene Verunreinigungen, von denen seine Anwendbarkeit sehr abhängig ist. Ein an kieselsaurer Thonerde reicher Kalkstein löscht sich, besonders wenn er zu heftig gebrannt wurde, schlecht oder gar nicht und wird todtgebrannter Kalk genannt. Todtgebrannter Kalk. Im Allgemeinen nennt man Kalksteine, die viel Kieselsäure und Thonerde enthalten, mageren Kalk. Solcher Kalk findet vorzugsweise zum Wassermörtel oder Cäment (bei Wasserbauten) Anwendung.

Calciumsuperoxyd: CaO_2, oder $Ca^{II}O_2$, kann in Gestalt krystallinischer Blättchen durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kalkwasser erhalten werden. Besitzt sehr geringe Beständigkeit. Calciumsuperoxyd.

Verbindungen des Calciums mit Oxysäuren.
Calcium- oder Kalksalze.

Dieselben sind meist farblos, besitzen ein geringeres specifisches Gewicht als die Baryt- und Strontiansalze und verhalten sich in Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse diesen ähnlich. Durch oxalsaures Ammoniak, durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien sowie aus concentrirten Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure werden sie niedergeschlagen. Die in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Kalksalze lösen sich meist in Salz- und Salpetersäure. Der Flamme des Weingeistes und Leuchtgases ertheilen sie eine rothgelbe Färbung. Das Flammenspectrum der Kalksalze zeigt eine intensiv grüne (β) bei 62 der Scala, eine intensiv orange (α) bei 40 bis 43 der Scala und eine sehr schwache indigoblaue Linie, die jenseits der Fraunhofer'schen Linie *G* des Sonnenspectrums liegt. (Vergl. die Spectraltafel.) Allgemeiner Charakter derselben.

Kalksalze sind in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Mineralreiche sind es namentlich der kohlensaure und schwefelsaure Kalk, die ganze Gebirge bilden. Kalksalze sind ferner ein Bestandtheil der Asche von pflanzlichen und thierischen Substanzen und finden sich in den Schalen der Schalthiere, den Muscheln, den Eierschalen, in reichlicher Menge in den Knochen und anderen Substanzen mehr.

Die wichtigeren Kalksalze sind folgende:

Kohlensaures Calcium. Kohlensaurer Kalk. Calciumcarbonat: $Ca_2C_2O_6$ oder $Ca^{II}CO_3$ oder $2\,CaO, C_2O_4$. Der kohlensaure Kalk gehört zu den verbreitetsten Körpern auf der Erdoberfläche und zwar findet er sich in der Natur in mehr oder weniger reinem Zustande Kohlensaurer Kalk.

in sehr zahlreichen Modificationen, deren äussere Charaktere aber so verschieden sind, dass Allgemeines über letztere anzugeben nicht möglich ist. Chemisch charakterisirt sich der kohlensaure Kalk durch Unlöslichkeit in Wasser, aber Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser, indem er sich in solchem als doppelt-kohlensaurer Kalk auflöst, ferner dadurch, dass er beim Glühen seine Kohlensäure verliert und in Calciumoxyd übergeht, eine Eigenschaft, auf der das Brennen des Kalkes beruht. Von Säuren wird er unter Austreibung der Kohlensäure zersetzt, indem sich ein Kalksalz der angewandten Säure bildet.

Vorkommen.

Vorkommen. Im Mineralreiche findet sich der kohlensaure Kalk in vollkommen reinem Zustande als Kalkspath und Arragonit in wohlausgebildeten Krystallen.

Kalkspath.

Der Kalkspath krystallisirt in Formen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, und deren Kernform ein stumpfes Rhomboëder ist. Die von dieser Kernform abgeleiteten, beim Kalkspath vorkommenden Krystallgestalten sind äusserst zahlreich und gehen in die Hunderte. In Island bei Rödefiord findet sich eine Varietät des Kalkspathes: der isländische Doppelspath, der ausgezeichnete, vollkommen durchsichtige und gewöhnlich farblose rhomboëdrische Krystalle bildet und zu optischen Zwecken Anwendung findet.

Eine zweite krystallisirte Modification des kohlensauren Kalks ist der Arragonit.

Arragonit.

Der Arragonit krystallisirt in Formen, welche dem rhombischen Systeme angehören und deren Kernform eine gerade Rhombensäule ist. Es ist der kohlensaure Kalk demnach dimorph und es wurden die Verhältnisse der Dimorphie beim kohlensauren Kalk zuerst näher studirt.

Ausserdem findet sich der kohlensaure Kalk im Mineralreiche als Marmor, Urkalk, Kreide, Kalkstein, Tropfstein (in den Tropfsteinhöhlen die sogenannten Stalactiten und Stalagmiten bildend), Kalksinter und Bergmilch. Alle diese Modificationen haben entweder krystallinische Textur oder sind, wie die Kreide, amorph.

Im Pflanzenreich findet sich der kohlensaure Kalk stets in der Asche der Pflanzen, ist aber häufig erst aus der Verbrennung organischer Kalksalze durch den Process der Einäscherung entstanden.

Im Thierreich ist der kohlensaure Kalk der vorwiegende Bestandtheil der Muscheln-, Austern-, Eierschalen, der Perlen, Korallen, ferner des Skeletts der wirbellosen Thiere; kohlensaurer Kalk findet sich ferner bei niederen Wirbelthieren in mikroskopischen Krystallen an verschiedenen Orten abgelagert, ist ein Bestandtheil vieler thierischer Concretionen, des Speichels der Pferde und des Urins pflanzenfressender Thiere, auch in den Knochen der Wirbelthiere und der Menschen ist eine nicht unerhebliche Menge desselben enthalten.

Doppelt-kohlensaurer oder **saurer kohlensaurer Kalk** ist ein Bestandtheil des Brunnenwassers und vieler Mineralquellen und als solcher darin aufgelöst. Beim Stehen an der Luft, oder beim Erhitzen des Wassers schlägt er sich als einfach-kohlensaurer Kalk daraus nieder. Doppelt-kohlensaurer Kalk ist ein Bestandtheil des Quellwassers und vieler Mineralwässer.

Darstellung. Künstlich wird der kohlensaure Kalk durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit kohlensaurem Natron als ein weisser Niederschlag gewonnen, der getrocknet ein feines weisses Pulver darstellt.

Schwefelsaures Calcium. Schwefelsaurer Kalk. Calciumsulfat. **Gyps**: $Ca_2S_2O_8$ oder $Ca''SO_4$ oder $2\,CaO, S_2O_6$. Auch der schwefelsaure Kalk findet sich in der Natur in mehreren Varietäten von verschiedenen physikalischen Charakteren. Mit 4 Aeq. Krystallwasser, sohin nach der Formel $Ca_2S_2O_8 + 4$ aq., bildet er Krystalle des klinorhombischen Systems, deren Kernform eine Klinorectangulärsäule ist. Die Krystalle sind zuweilen sehr vollkommen ausgebildet und durchsichtig, zeigen doppelte Strahlenbrechung, besitzen eine sehr geringe Härte und sind etwas biegsam. Schwefelsaurer Kalk.

Wasserfrei, ohne Krystallwasser, findet er sich im Mineralreiche als sogenannter Anhydrit in Krystallen des rhombischen Systems. Der schwefelsaure Kalk ist daher ebenfalls dimorph. Findet sich im Mineralreiche wasserfrei als Anhydrit.

Der schwefelsaure Kalk ist im Wasser nur schwierig löslich. 1000 Thle. Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr wie 2 Thle. davon auf. Von den gewöhnlichen Verhältnissen macht der schwefelsaure Kalk die Ausnahme, dass er in warmem Wasser noch weniger löslich ist, als in kaltem.

Wird der Krystallwasser enthaltende schwefelsaure Kalk erhitzt, so verliert er noch unter 200° C. sein Krystallwasser und verwandelt sich in wasserfreien schwefelsauren Kalk. Wird dieser mit Wasser benetzt, so nimmt er unter bedeutender Erhitzung sein Krystallwasser wieder auf und erhärtet dabei. Hierauf beruht die Anwendung des Gypses, d. h. des wasserhaltigen schwefelsauren Kalks, nachdem er gebrannt ist, d. h. entwässert ist, zu Abgüssen (Gypsstuck, Stucco). Zu stark gebrannter Gyps nimmt sein Wasser nicht wieder auf und ist daher zu letzteren Anwendungen untauglich. Brennen des Gypses.

In starker Glühhitze schmilzt der schwefelsaure Kalk zu einer weissen krystallinischen Masse.

Vorkommen. Der schwefelsaure Kalk findet sich im Mineralreiche, wie bereits oben bemerkt, als wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk: Gyps im engeren Sinne und als Anhydrit, d. h. wasserfreier schwefelsaurer Kalk. Im dichteren, unreineren Zustande bildet der Gyps als Gypsstein mächtige Gebirgslager, im körnigen krystallinischen Zustande führt er den Namen Alabaster, in wohlausgebildeten Krystallen heisst er Gypsspath, Fraueneis, Marienglas, auch wohl Selenit. Andere Arten des im Mineralreiche vorkommenden Gypses sind der Fasergyps, Schaum- Vorkommen.

gyps und die Gypserde. Ausser den genannten Mineralien findet sich der schwefelsaure Kalk in dem Wasser vieler Quellen und ist ein Bestandtheil mancher Pflanzenaschen; geringe Mengen davon sind auch in der Asche thierischer Gewebe und Flüssigkeiten gefunden.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält künstlich schwefelsauren Kalk durch Fällung eines löslichen Kalksalzes durch Schwefelsäure als einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Salpetersaurer Kalk.

Salpetersaures Calcium. Salpetersaurer Kalk. Calciumnitrat: $CaNO_6$ oder $\left.\begin{matrix} N\Theta_3 \\ Ca^{\prime\prime} \\ N\Theta_3 \end{matrix}\right\}$. Im wasserfreien Zustande stellt der salpetersaure Kalk eine weisse Masse von scharf bitterm Geschmack dar, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus der wässerigen Lösung schiesst das Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser in säulenförmigen Krystallen an. An der Luft zerfliesst es.

Der salpetersaure Kalk findet sich in der Lauge von der Salpeterfabrikation, als sogenannter Mauersalpeter, an feuchten Mauern von Ställen und dergl. ausgewittert und häufig in Brunnenwässern. Kann durch Sättigen von kohlensaurem Kalk mit Salpetersäure und Abdampfen gewonnen werden.

Unterchlorigsaurer Kalk

Unterchlorigsaures Calcium. Unterchlorigsaurer Kalk. Calciumhypochlorit: $CaClO_2$ oder $Ca^{\prime\prime}\left.\begin{matrix} Cl\Theta \\ Cl\Theta \end{matrix}\right\}$ oder CaO, ClO. Der unterchlorigsaure Kalk ist der Hauptbestandtheil des sogenannten Chlorkalks oder Bleichkalks, eines Gemenges von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat, welches als ein weisses, meist feuchtes Pulver von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure in den Handel kommt. Der Chlorkalk entwickelt mit Säuren Chlor und wirkt energisch bleichend; Wasser nimmt daraus unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium auf, während Kalkhydrat zurückbleibt. Beim Erhitzen verwandelt sich der Chlorkalk in ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk und verliert dadurch die Bleichkraft. Auch durch Liegen an der Luft zersetzt er sich allmählich und verliert dadurch die Eigenschaft zu bleichen; diese Selbstzersetzung ist zuweilen von Explosion begleitet.

wird fabrikmässig dargestellt.

Der Chlorkalk wird im grossen Maassstabe fabrikmässig durch Sättigung von gelöschtem Kalk mit Chlorgas, oder auch wohl als Flüssigkeit, durch Sättigen von Kalkmilch mit Chlorgas, dargestellt. Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$2\,CaHO_2 + 2\,Cl = CaClO_2 + CaCl + 2\,HO.$$

Da aber die Sättigung mit Chlorgas gewöhnlich nicht vollständig geschieht, so enthält, wie bereits oben bemerkt, der Bleichkalk gewöhnlich auch noch Kalkhydrat oder sogenanntes basisches Chlorcalcium. Die

Zusammensetzung des Chlorkalks lässt denselben als ein Gemenge erscheinen von 1 Aeq. $CaClO_2$, mit 1 Aeq. basischem Chlorcalcium von der Formel $CaCl, 2\,CaO + 4\,aq.$ Mit Säuren entwickelt er Chlor, mit Kobalt-, Nickel- oder Kupferoxyd in wässeriger Lösung erwärmt, Sauerstoffgas und dient zum Bleichen von Baumwolle, Leinen, Papier u. dergl. m., sowie zur Luftverbesserung in Spitälern und ähnlichen Orten, indem er, mit Essig befeuchtet, Chlor entwickelt, welches, wie man weiss, faule Gerüche, Miasmen und Ansteckungsstoffe zerstört, sowie zur Darstellung von Sauerstoffgas.

Phosphorsaurer Kalk.

Die verschiedenen Arten der Phosphorsäure vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit Kalk. Phosphorsaurer Kalk.

Die Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure mit Kalk sind folgende:

1. CaH_2PO_8 oder $CaO, 2\,HO.PO_5$, sogenannter saurer phosphorsaurer Kalk;
2. Ca_2HPO_8 oder $2\,CaO, HO.PO_5 + 4\,aq.$, sogenannter neutraler phosphorsaurer Kalk;
3. Ca_3PO_8 oder $3\,CaO.PO_5$, basisch-phosphorsaurer Kalk.

Von diesen Verbindungen verdienen die erste und die dritte für unsere Zwecke eine nähere Erwähnung.

Saures phosphorsaures Calcium. Saurer phosphorsaurer Kalk. Saures Calciumphosphat. Dihydro-Calciumphosphat: CaH_2PO_8 oder $Ca''H_4P_2O_8$ oder $CaO, 2\,HO.PO_5$. Krystallinische Blättchen und Schüppchen, in Wasser leicht löslich, von saurem Geschmack und saurer Reaction, welche an der Luft zerfliessen. Beim Glühen geht dieses Salz in eine glasige Masse über, indem es sämmtliches Wasser verliert und sich in metaphosphorsaures Calcium: $CaPO_6$, verwandelt. Saurer phosphorsaurer Kalk: $CaO, 2\,HO, PO_5$

Der saure phosphorsaure Kalk bildet sich, wenn neutraler oder basisch-phosphorsaurer Kalk in Phosphorsäure, Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, oder durch Schwefelsäure zersetzt wird. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich dieses Salz aus. Im unreinen Zustande wird dieses Salz zur Phosphorbereitung (s. d.) angewendet, indem es, mit Kohle innig gemengt und geglüht, Kohlenoxyd und Phosphor giebt, während basisch-phosphorsaurer Kalk im Rückstande bleibt. dient zur Phosphordarstellung.

Ein Gemenge von saurem phosphorsauren Kalk und Gyps, verunreinigt durch organische Substanz, kommt unter dem Namen aufgeschlossenes Knochenmehl oder Calciumsuperphosphat als Düngmittel in den Handel. Aufgeschlossenes Knochenmehl.

Basisch-phosphorsaures Calcium. Basisch-phosphorsaurer Kalk. Basisches Calciumphosphat. Tricalciumphosphat:

Basisch phosphorsaurer Kalk: 3 CaO, PO_5.

Ca_3PO_8 oder $Ca_3''P_2O_8$ oder $3CaO,P_5O$. Künstlich durch Fällung einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium durch phosphorsaures Natron dargestellt, bildet diese Verbindung einen durchscheinenden, gallertigen Niederschag, der sich durch Trocknen in ein weisses, erdiges Pulver verwandelt. Beim Glühen für sich wird dieses Salz nicht zersetzt; in reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich in bemerklicher Menge in kohlensäurehaltigem Wasser, sowie in Wasser, welches Chlornatrium, Ammoniaksalze oder gewisse organische Substanzen enthält. In Salpetersäure und Salzsäure ist es löslich, es geht aber dabei in sauren phosphorsauren Kalk über, ebenso durch Behandlung mit Schwefelsäure.

Der basisch-phosphorsaure Kalk kann durch Erhitzen von pyrophosphorsaurem: Ca_2PO_7 mit Wasser auf 280° C., in rectangulären Tafeln krystallisirt erhalten werden.

Findet sich im Mineralreiche als Apatit und Phosphorit und in den Knochen.

Basisch-phosphorsaurer Kalk findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Apatit. Dieses Mineral besteht aus basisch-phosphorsaurem Kalk mit wechselnden Mengen von Fluorcalcium und Chlorcalcium und bildet Krystalle des hexagonalen Systems, deren Kernform eine regelmässige sechsseitige Säule ist. Amorph oder wenigstens von dichter Textur findet sich der basisch-phosphorsaure Kalk im Mineralreiche als Phosphorit und Osteolith; der bei Amberg vorkommende enthält bemerkbare Mengen von Jod. Er findet sich ferner im Thierreiche in reichlicher Menge in den Knochen. Die weissgebrannten Knochen, d. h. die durch Verbrennen der Knochen erhaltene Asche besteht zu $^4/_5$ aus phosphorsaurem Kalk und zu $^1/_5$ aus kohlensaurem Kalk. Diese Asche führt den Namen Knochenerde. Sie dient zur Bereitung des Phosphors und der Phosphorsäure, zur Erzeugung des sogenannten Milchglases und als Düngmittel. Auch in anderen thierischen Geweben und Flüssigkeiten kommt der basisch-phosphorsaure Kalk vor.

Arsensaurer Kalk. Kieselsaurer Kalk.

Arsensaurer Kalk kommt im Mineralreiche als Pharmakolith, kieselsaurer Kalk als ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien vor. Eine derartige Verbindung bildet den sogenannten Tafelspath oder Wollastonit, ein krystallisirtes Mineral.

Borsaurer Kalk findet sich im Mineralreiche als Borcalcit; Datolith und Botryolith enthalten neben borsaurem Kalk auch kieselsauren Kalk, der Boronatrocalcit neben borsaurem Kalk borsaures Natron.

Haloidsalze des Calciums.

Haloidsalze des Calciums.

Die wichtigeren dieser Verbindungen sind das Chlorcalcium und Fluorcalcium.

Chlorcalcium

Chlorcalcium: $CaCl$ oder $Ca''Cl_2$. Im wasserfreien Zustande ist das Chlorcalcium eine weisse, poröse Masse von bitterlich-scharfem Ge-

schmack, welche in der Glühhitze schmilzt, dann durchscheinend wird und beim Glühen an der Luft etwas Chlor verliert, so dass dann die Lösung alkalisch reagirt. Das Chlorcalcium zieht sehr rasch Feuchtigkeit an der Luft an und zerfliesst. Wegen dieser energischen, Wasser entziehenden Kraft wird es zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten angewendet. Zu ersterem Behufe füllt man Röhren mit Stücken von Chlorcalcium an und lässt die zu trocknenden Gase durch diese Röhren streichen. Zu letzterem Zwecke schüttelt man die zu entwässernden Flüssigkeiten so lange mit Stücken von Chlorcalcium, als letztere noch feucht werden, oder man destillirt die Flüssigkeiten über Chlorcalcium, d. h. man destillirt sie aus Retorten oder Kolben, in welchen sich Stücke von Chlorcalcium befinden.

dient zum Trocknen von Gasen und Entwässern von Flüssigkeiten.

Bei dem Auflösen des Chlorcalciums in Wasser findet beträchtliche Erhitzung statt. Dampft man die Lösung vorsichtig ab, so krystallisirt es mit 6 Aeq. Krystallwasser: $CaCl + 6\,aq.$, in regulären, oft gestreiften sechsseitigen Säulen. Diese Krystalle lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser und geben beim Vermischen mit Schnee eine Kälte von — 48° C.

Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser vollständig.

Das Chlorcalcium erhält man in ähnlicher Weise wie das Chlorbaryum; auch durch Auflösen von kohlensaurem Calcium in Salzsäure, im unreinen Zustande als Rückstand bei der Ammoniakbereitung (s. d.).

Fluorcalcium: $CaFl$ oder $Ca''Fl_2$. Künstlich dargestellt ist das Fluorcalcium ein weisses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Verknistert beim Erhitzen und schmilzt erst in den höchsten Hitzegraden. Durch Säuren wird es unter Entwickelung von Flusssäure zersetzt. Hierauf beruht die Darstellung der Flusssäure (s. d.)

Fluorcalcium

Der Flussspath findet sich in der Natur sehr rein als das unter dem Namen Flussspath bekannte Mineral. Dieser bildet entweder wohl ausgebildete Krystalle des regulären Systems: Würfel, Octaëder und davon abgeleitete Formen, oder derbe dichte, körnige Massen, theils farblos, durchsichtig und von lebhaftem Glasglanz, theils undurchsichtig oder nur durchscheinend und von mannigfachen Farben. Der Flussspath leuchtet beim Erwärmen im Dunkeln, er bietet sonach ein Beispiel der Phosphorescenz dar. Gewisse Varietäten des Flussspaths, namentlich die grüne von Aston-Moor, zeigen ferner die Erscheinung der Fluorescenz, d. h. sie besitzen die Eigenschaft, Licht zu reflectiren oder durchzulassen, dessen Farbe von der des auffallenden verschieden ist. Der obenerwähnte grüne Flussspath sieht, in gewissen Richtungen betrachtet, blau aus. Ein bei Wölsendorf in der Oberpfalz vorkommender Flussspath verbreitet beim Zerschlagen einen ozonähnlichen Geruch; nach Schönbein verdankt er denselben einem Gehalte an Antozon (vergl. S. 357).

ist das unter dem Namen Flussspath bekannte Mineral.

Ausser im Mineralreiche findet sich Fluorcalcium auch im Thier-

reiche als Bestandtheil der Knochen und des Zahnschmelzes. Auch in gewissen Mineralwässern, wie z. B. im Carlsbader, hat man geringe Mengen davon nachgewiesen.

Künstlich erhält man das Fluorcalcium durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem löslichen Fluormetall, oder durch Behandlung von kohlensaurem Calcium mit wässeriger Flusssäure. Das Fluorcalcium dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Fluorverbindungen und wird als Zusatz zu sogenannten Flussmitteln, um gewisse Substanzen leichter in feurigen Fluss zu bringen, d. h. zu schmelzen, in Anwendung gezogen.

Verbindungen des Calciums mit Schwefel.

Calcium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ähnliche wie die der Schwefelverbindungen des Kaliums.

Einfach-Schwefelcalcium.

Einfach-Schwefelcalcium: CaS oder $\overset{\text{II}}{Ca}S$, erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle, oder durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas als eine gelblich-weisse, erdige, unschmelzbare Masse von hepatischem Geschmack, welche in Wasser als solche nicht löslich ist, sondern sich, damit behandelt, in der Art umsetzt, dass Calciumhydrosulfür: $CaHS_2$ oder $\overset{\text{II}}{Ca_2}H_2S_2$, und Calciumhydroxyd gebildet werden, von denen ersteres sich in Wasser auflöst:

$$2\,CaS + 2\,HO = CaHS_2 + CaHO_2.$$

Das Calciumhydrosulfür (Calciumsulfhydrat) erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung desselben besitzt die merkwürdige Eigenschaft, die Haare derart anzugreifen, dass sie leicht von der Haut abgestrichen werden können. Diese Verbindung ist auch der wirksame Bestandtheil des sogenannten Rhusma, eine salbenartige Masse, welche bei den Orientalen zur Entfernung von Bart- und Kopfhaaren ohne Anwendung des Messers gebraucht wird.

Rhusma.

Das Einfach-Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit den Sonnenstrahlen ausgesetzt war.

Fünffach-Schwefelcalcium.

Fünffach-Schwefelcalcium: CaS_5 oder $\overset{\text{II}}{Ca}S_5$, wird neben unterschwefelsaurem Kalk beim Kochen von Kalkhydrat und überschüssigem Schwefel mit Wasser in Gestalt einer gelbrothen Lösung erhalten. Sie dient zur Bereitung der Schwefelmilch und des Wasserstoffpersulfids.

Calcium und Phosphor.

Die Verbindung, welche durch Glühen von reinem kaustischen Kalk in Phosphordampf erhalten wird, hat die Formel Ca_2P oder $\overset{\text{II}}{Ca}P_2$, und

ist eine rothe bis schwarze amorphe Masse, die zur Bereitung des Phosphorwasserstoffgases dient. Wird sie nämlich in Wasser geworfen, so entwickelt sich sogleich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Dabei bildet sich zuerst flüssiger Phosphorwasserstoff: $Ca_2P + 4HO = 2(CaHO_2) + H_2P$, der aber alsbald in Phosphorwasserstoffgas: H_3P und festen Phosphorwasserstoff: HP_2, zerfällt:

$$5\,(H_2P) = 3\,H_3P + HP_2.$$

Man erhält dieses Phosphorcalcium, indem man zu Kugeln gekneteten Kalk in einen irdenen Tiegel füllt, Fig. 177, dessen Boden ein Loch hat, in welches der Hals eines mit Phosphor gefüllten Kölbchens passt. Der Tiegel steht auf dem Rost eines Ofens, das Kölbchen mit Phosphor befindet sich unterhalb desselben. Man bringt nun den bedeckten Tiegel durch Kohlen zum Rothglühen und legt hierauf unter das Kölbchen einige glühende Kohlen, so dass der Phosphor verdampft. Die Phosphordämpfe gelangen in den Tiegel und verbinden sich mit dem Calcium zu Phosphorcalcium.

Fig. 177.

Magnesium.

Symb. Mg. Aequivalentgewicht = 12. Atomgewicht = Mg^{II} = 24.
Specif. Gewicht. 1,743.

Das Magnesium ist ein silberweisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, ductil und hämmerbar und lässt sich feilen. Es schmilzt bei einer dem Schmelzpunkte des Zinns nahe liegenden Temperatur und lässt sich in sehr hohen Hitzegraden ähnlich dem Zink destilliren. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ausserordentlicher Lichtentwickelung zu Magnesiumoxyd. Ein Magnesiumdraht in den Saum der Flamme der Bunsen'schen Gaslampe gehalten, brennt mit einem weissen Lichte, welches so blendend ist, dass es das Auge nicht zu ertragen vermag. Die Leuchtkraft der Sonne ist zwar noch immer 524 mal grösser, wie die des Magnesiumlichtes, aber an chemisch-wirksamen Strahlen übertrifft sie letzteres nur um das Fünffache. Ein brennender Magnesiumdraht von 0,297 Millimeter Dicke giebt so viel Licht wie 74 Stearinkerzen, von denen fünf aufs Pfund gehen. Mit Chlor vereinigt es sich unter Feuererscheinung. An trockener Luft verändert es sich wenig und ist überhaupt weniger oxydabel als die vorhergehenden Metalle. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder wenigstens kaum merklich. Wasser von 30° C. zersetzt es unter Wasserstoffentwicke- Eigenschaften.

lung, aber nicht sehr energisch. Bei 100° C. aber geht diese Zersetzung sehr lebhaft von statten. Auf Chlorwasserstoffsäure geworfen, entzündet es sich, indem es sich in Chlormagnesium unter Wasserstoffentwickelung verwandelt. Von verdünnten Säuren wird es oxydirt und aufgelöst.

Vorkommen

Vorkommen. Das Magnesiummetall findet sich als solches in der Natur nicht.

und Darstellung

Darstellung. Man erhält das Magnesium durch Zersetzung von Chlormagnesium durch Kalium oder Natrium, besser und in grösserer Menge aber nach folgendem Verfahren: ein Gemenge von 6 Thln. Chlormagnesium, 1 Thl. geschmolzenem Chlornatrium-Chlorkalium und 1 Thl. gepulvertem Flussspath mischt man mit 1 Thl. Natrium in Stücken und trägt das Gemenge in einen glühenden irdenen Tiegel ein, erhitzt zuletzt stärker und rührt die Masse um. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und wäscht das zusammengeschmolzene reducirte Magnesium mit Wasser, oder verdünnter Salmiaklösung rasch ab.

durch Elektrolyse.

Behufs der elektrolytischen Darstellung des Magnesiums benutzt man eine Mischung von nahezu gleichen Gewichtstheilen Chlorkalium und Chlormagnesium, welche man erhält, indem man einer Lösung von Chlormagnesium eine dem Gehalte derselben entsprechende Gewichtsmenge Chlorkalium und etwas Chlorammonium zusetzt und die abgedampfte Masse schmilzt. Diese Masse bringt man dann in einen dickwandigen und hohen Porzellantiegel, der durch ein eingesetztes Stück Porzellan in zwei Zellen getheilt ist (Fig. 178).

Nachdem das Gemisch von Chlorkalium und Chlormagnesium in diesem Tiegel geschmolzen ist, setzt man einen Deckel auf, durch welchen die aus Gaskohle gefeilten Polenden in der Art gehen, dass dieselben in die beiden Abtheilungen des Tiegels und das darin geschmolzene Gemisch reichen. Die Einrichtung versinnlicht Fig. 179.

Fig. 178.

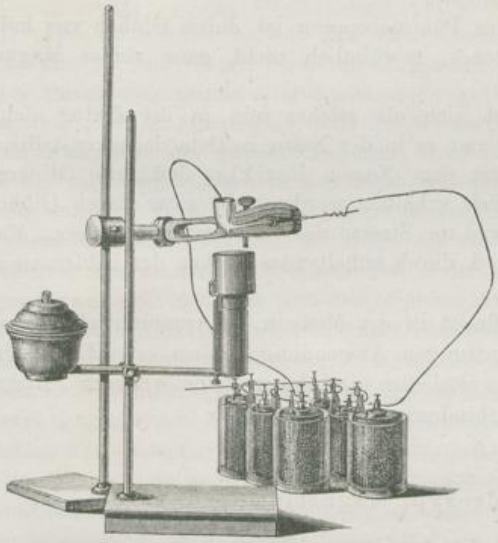
Fig. 179.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, giebt man dem negativen Pole eine treppenförmig eingekerbte Form, wodurch bezweckt werden soll, dass das reducirte Metall an diesen Einschnitten sich festsetze und dadurch verhindert werde, an die Oberfläche der geschmolzenen Flüssigkeit zu steigen, denn wenn letzteres stattfindet, so verbrennt das Magnesium sogleich. Doch wird durch diese Einrichtung dieser Uebelstand nicht vollständig vermieden. Die elektrolytische Darstellung des Magnesiums führt aus diesen Gründen einen grossen Verlust mit sich. Nach dem Erkalten findet man die Magnesiumkügelchen beim Zerschlagen des Kuchens in demselben überall eingewachsen.

Die elektrolytische Darstellung des Magnesiums eignet sich übrigens

zu einem Collegienversuche und kann in nachstehender Weise auch in einem sogenannten kölnischen Pfeifenkopfe ausgeführt werden: Man spannt selben, wie Fig. 180 versinnlicht, in einen Halter, füllt den Kopf mit Chlormagnesium-Chlorkalium, schmilzt dieses und bringt nun in selben durch das Pfeifenrohr eine Stricknadel, die mit dem einen Poldrahte in Verbindung steht, während man den anderen Pol, aus einer Kokesspitze bestehend, durch die Mündung des Kopfes in das geschmolzene Chlorür einsenkt. Nach dem Erkalten findet man kleine Magnesiumkügelchen in die Salzmasse eingesprengt, der grösste Theil des Magnesiums aber verbrennt bei diesem Experimente.

Fig. 180.



Geschichtliches. Davy stellte die ersten Versuche zur Isolirung des Magnesiums an, rein wurde es aber erst von Liebig und Bussy erhalten. Bunsen ermittelte die Bedingungen seiner Reindarstellung auf elektrolytischem Wege (1852). Geschichtliches.

Verbindungen des Magnesiums.

Man kennt bisher nur eine Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff, das Magnesiumoxyd.

Magnesiumoxyd.

Syn. Magnesia, Bittererde, Talkerde.

MgO	$Mg^{II}O$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 20. Atomgewicht = 40.

Sehr feines, weisses, voluminöses Pulver, welches nur in den höchsten Hitzegraden schmilzt, von 3,65 specif. Gewicht, geschmack- und geruchlos und beinahe unlöslich in Wasser (ein Theil Magnesia braucht Bittererde.

50,000 Thle. Wasser zur Auflösung). Reagirt, auf nasses geröthetes Lackmuspapier gelegt, schwach alkalisch und ist eine kräftige Salzbasis, die sich mit Säuren zu den Bittererde- oder Magnesiasalzen vereinigt. Aus der Luft zieht die Magnesia Kohlensäure an, indem sie sich damit zu kohlensaurer Magnesia verbindet.

Magnesia usta

Die *Magnesia usta* der Pharmacopoeen ist durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhaltenes, gewöhnlich nicht ganz reines Magnesiumoxyd.

Magnesiumoxyd findet sich als solches rein in der Natur nicht. Mit etwas Eisenoxydul kommt es in der Natur in Octaëdern krystallisirt vor und zwar als das unter dem Namen Periklas bekannte Mineral. Dasselbe kann auch künstlich erhalten werden und zwar durch Glühen von Magnesia und Eisenoxyd im Strome des Chlorwasserstoffgases. Man erhält reines Magnesiumoxyd durch anhaltendes Glühen der kohlensauren Bittererde.

Das Magnesiumoxyd findet in der Medicin als Arzneimittel und als Gegengift bei Arsenikvergiftungen Anwendung, indem es sich mit der arsenigen Säure zu einer unlöslichen und daher keine weiteren giftigen Wirkungen äussernden Verbindung vereinigt.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiumoxydhydrat.

Magnesiahydrat, Bittererdehydrat.

$MgHO_2$ oder MgO, HO	$Mg^{II}H_2O_2$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 29. Molekulargewicht = 58.

Bittererdehydrat

Das Magnesiumoxyd erhitzt sich mit Wasser nicht, verbindet sich aber damit allmählich zu Hydroxyd, welches entweder ein weisses, leichtes, geschmack- und geruchloses Pulver, oder eine halbdurchsichtige spröde Masse darstellt. Ist in Wasser so gut wie unlöslich und verliert 1 Aeq. Wasser bei gelindem Erhitzen.

findet sich im Mineralreiche als Brucit.

Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Brucit oder rhomboëdrischer Kupferglimmer in Krystallen des hexagonalen Systems. Wird künstlich erhalten durch Fällung eines löslichen Magnesiasalzes durch Kali oder Baryt, oder durch directe Einwirkung von Wasser auf Magnesia.

Magnesia alba.

Die sogenannte *Magnesia alba* der Pharmacopoeen enthält Magnesiumhydroxyd und kohlensaure Magnesia. Man erhält sie durch Fällung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Kali oder Natron und Trocknen des voluminösen Niederschlags. Die Zusammensetzung dieses Präparates variirt je nach der Concentration der Lösung, der Temperatur bei der Fällung und der Menge des zugesetzten Alkalis.

Das Bittererdehydrat findet dieselbe Anwendung wie das Magnesiumoxyd.

Verbindungen des Magnesiums mit Oxysäuren. Magnesium-, Magnesia- oder Bittererdesalze.

Die Bittererdesalze sind nur zum Theil in Wasser auflöslich. Die auflöslichen sind durch einen eigenthümlich und unangenehm bitteren Geschmack ausgezeichnet und wirken in grösseren Dosen, innerlich genommen, als Abführmittel. Alle in Wasser unlöslichen Bittererdesalze, mit Ausnahme der Bittererdesilicate, lösen sich in Salz- und Salpetersäure. Sie werden beim Glühen meist zersetzt. Endlich ist noch hervorzuheben, dass sie mit den Ammoniumsalzen gern Doppelverbindungen eingehen, sogenannte Doppelsalze bilden, die meist löslich sind. Hierauf beruht es, dass die Bittererdesalze durch Ammoniak nur zum Theil niedergeschlagen werden, indem sich das gebildete Ammoniumsalz mit dem noch unzersetzten Bittererdesalze zu einem Doppelsalze vereinigt, welches weder durch Ammoniak noch durch Bittererde eine weitere Zersetzung erleidet. Phosphorsaures Natron erzeugt in den mit etwas Ammoniak versetzten wässerigen Auflösungen der Bittererdesalze einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Bittererdesalze.

Bittererdesalze kommen in allen drei Naturreichen vor. Sie sind ein Bestandtheil mancher Gesteinsarten, vieler Mineralien, des auf der Erde vorkommenden Wassers und der Asche von Pflanzen und Thieren. Die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaures Magnesium. Kohlensaure Magnesia. Magnesiumcarbonat. Kohlensaure Bittererde: $Mg_2C_2O_6$ oder $Mg^{II}CO_3$ oder $2MgO.C_2O_4$. Durch Fällung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron oder Kali erhält man einen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen die sogenannte *Magnesia alba*, ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat, darstellt. Wird die *Magnesia alba* in Wasser suspendirt und Kohlensäuregas durchgeleitet, so scheiden sich aus der abfiltrirten Lösung kleine Prismen von der Zusammensetzung Kohlensaure Bittererde

$$Mg_2C_2O_6 + 6\ aq.,$$

sonach kohlensaure Magnesia mit 6 Aeq. Krystallwasser aus.

Neutrale kohlensaure Magnesia ohne Krystallwasser findet sich in der Natur als das unter dem Namen Magnesit bekannte Mineral. Dasselbe bildet compacte derbe Massen von weisser Farbe (dichter Magnesit), oder Krystalle des hexagonalen Systems (Magnesitspath); in freier Kohlensäure aufgelöst, als doppelt-kohlensaure Magnesia, findet sich die kohlensaure Magnesia in vielen Mineralwässern. Sie ist ferner ein Bestandtheil vieler pathologischer, im Thierorganismus sich bildender Concremente und des Harns der Herbivoren. bildet das Mineral: Magnesit.

Schwefelsaure Bittererde.

Schwefelsaures Magnesium. Schwefelsaure Magnesia. Schwefelsaure Bittererde. Magnesiumsulfat. **Bittersalz:** $Mg_2S_2O_8 + 14$ aq. oder $Mg''SO_4 + 7H_2O$ oder $2MgO.S_2O_6 + 14$ aq. Wasserklare, farblose, gewöhnlich kleine Krystalle des rhombischen Systems von ekelhaft bitter-salzigem Geschmack, in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen auf 150° C. verliert das Salz 12 Aeq. Krystallwasser, die beiden letzten aber erst bei einer Temperatur von 200° C. Lässt man die schwefelsaure Magnesia aus ihrer wässerigen Lösung bei 30° C. krystallisiren, so krystallisirt sie mit nur 12 Aeq. Krystallwasser in anderer Krystallform.

Bitterwasser.

Schwefelsaures Magnesium ist ein Bestandtheil der sogenannten Bitterwasser: Mineralquellen mit vorwiegendem Gehalte an diesem Salze. Die bekanntesten derartigen Mineralquellen sind die von Epsom in England (daher auch der Name Epsomer Salz), Saidschütz, Sedlitz und Püllna in Böhmen. Sie findet sich ferner im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salzsoolen und wittert endlich aus manchen Mauern und Gesteinen als sogenanntes Haarsalz aus. Die Mutterlauge mancher Salzsoolen ist so reich an schwefelsaurer Magnesia, dass sie als künstliches Bitterwasser in den Handel gebracht und ärztlich angewendet wird. Derartige künstliche Bitterwasser sind das Friedrichshaller und das Kissinger. Schwefelsaures Magnesium wird im Grossen aus den Bitterwassern, natürlichen wie künstlichen, durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen. Auch durch Behandlung des Dolomits, einer aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehenden Gesteinsart, kann durch Behandlung mit Schwefelsäure schwefelsaure Magnesia gewonnen werden. Es bildet sich dabei schwefelsaurer Kalk, der sich als schwerlöslich abscheidet und schwefelsaure Magnesia, die gelöst bleibt und durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann.

Salpetersaure Bittererde.

Salpetersaures Magnesium. Salpetersaure Magnesia. Magnesiumnitrat: $MgNO_6 + 6$ aq. oder $\left.\begin{matrix} NO_3 \\ Mg'' \\ NO_3 \end{matrix}\right\} + 6H_2O$ oder MgO, NO_5. Krystallisirt in rhombischen Säulen und Nadeln, von scharfbitterem Geschmack. Ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich und zerfliesslich. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen 5 Aeq. Krystallwasser.

Findet sich in manchen Brunnenwässern und bildet sich in den Salpeterplantagen. Wird durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Salpetersäure und Abdampfen erhalten.

Phosphorsaure Bittererde.

Phosphorsaures Magnesium. Phosphorsaure Magnesia. Magnesiumphosphat. Hydro-dimagnesiumphosphat: $Mg_2HPO_8 + 14$ aq. oder $Mg''HPO_4 + 7H_2O$ oder $2MgO, HO.PO_5 + 14$ aq. Man erhält diese Verbindung als amorphen Niederschlag, durch Fällung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit gewöhnli-

chem phosphorsauren Natron. Aus verdünnten Lösungen der beiden vermischten Salze scheidet sie sich allmählich in sechsseitigen Säulen und Nadeln ab. Die Krystalle verwittern an der Luft sehr rasch. Sie sind in Wasser schwer löslich, aber löslich in Säuren. Wenn man die Verbindung mit Wasser kocht, so zerfällt sie in Phosphorsäure und in ein basisches Salz.

Ist ein Bestandtheil der Getreidearten, namentlich der Samen, ferner der Knochen der Thiere und mancher pathologischer Concretionen (Blasen- und Darmsteine).

Kieselsaures Magnesium. Kieselsaure Magnesia bildet mehrere wichtige Mineralien. Von diesen sind zu nennen: Speckstein. Findet mannigfache Anwendung als Mittel zum Ausmachen von Flecken, als Putz- und Polirpulver, zur Verfertigung von Gasbrennern u. dgl. m. Meerschaum. Seine Anwendung zu Pfeifenköpfen ist bekannt. Talk mit seinen Varietäten. Bildet eine eigenthümliche Gebirgsart: den Talkschiefer und den sogenannten Topfstein. Wird zu Schminke, zur Fertigung von Geschirren u. dgl. verwendet. Serpentin oder Ophit, bildet eine eigenthümliche Gesteinart: den Serpentinfels. Findet zur Anfertigung von Reibschalen und anderen chemischen Geschirren Anwendung. Chrysolith, wird zu Schmuckgegenständen verarbeitet. Ist ein charakteristischer Gemengtheil von Basalten und basaltischen Laven. Kieselsaure Bittererde.

Verbindungen der Magnesiumsalze mit anderen Salzen. Magnesium-Doppelsalze.

Die Magnesiumsalze haben eine ausgesprochene Neigung, sogenannte Doppelsalze zu bilden. Von den zahlreichen derartigen Doppelsalzen mögen nachstehende besondere Erwähnung finden: Magnesium-Doppelsalze.

Kohlensaures Calcium-Magnesium: $MgCaC_2O_6$ oder $Mg^{II}CO_3 + Ca^{II}CO_3$ oder MgO, CaO, C_2O_4. Findet sich in der Natur in stumpfen Rhomboëdern krystallisirt als Bitterspath und ist der wesentliche Bestandtheil der unter dem Namen Dolomit bekannten Gesteinsart. Kohlensaures Calcium-Magnesium.

Schwefelsaures Kalium - Magnesium: $KMgS_2O_8 + 6$ aq. oder $K_2SO_4 + Mg^{II}SO_4 + 6H_2O$ oder MgO, KO, S_2O_6. Scheidet sich aus der abgedampften Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen, namentlich der Lüneburger, Schönebecker und Kissinger, in grossen durchsichtigen harten Krystallen des monoklinometrischen Systems aus. Verliert beim Erhitzen auf 132° C. alles Krystallwasser. Ist in Wasser löslich. Schwefelsaures Kalium-Magnesium.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Diamagnesiumammoniumphosphat: $Mg_2(NH_4)PO_8 + 12$ aq. oder $Mg''(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ oder $2MgO, NH_4O, PO_5 + 12$ aq. Stellt ein weisses, sandiges Krystallpulver dar, oder durchscheinende grössere Krystalle: vierseitige Säulen mit vier Flächen unregelmässig zugespitzt. In Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser. Verwandelt sich durch Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium:

$$Mg_2PO_7.$$

Auf der Bildung dieses Salzes beruht die Entdeckung und quantitative Bestimmung der Magnesia in Lösungen. Versetzt man nämlich eine Lösung, welche Magnesiumsalze enthält, mit Salmiak und Ammoniak und hierauf mit phosphorsaurem Natrium, so scheidet sich sämmtliche Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Gestalt eines krystallinischen Niederschlags aus. Wird derselbe nach seiner vollständigen Abscheidung auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, so kann man aus dem Gewichte der so erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia den Magnesiagehalt berechnen.

Ist ein Bestandtheil von Harnsteinen und Harnsedimenten.

Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist ein Bestandtheil gewisser Harnsteine und bildet sich bei dem Faulen des Harns, hier in wohlausgebildeten Krystallen, sowie auch anderer thierischer Flüssigkeiten. Wird auch in den Excrementen nicht selten gefunden. Die Bildung dieses Salzes im Thierkörper erklärt sich aus dem Vorkommen der phosphorsauren Bittererde im Thierkörper. Indem bei der Fäulniss stickstoffhaltiger thierischer Stoffe Ammoniak gebildet wird, vereinigt sich dieses Ammoniak zum Theil mit der vorhandenen phosphorsauren Magnesia zu dem Doppelsalz, welches sich seiner Schwerlöslichkeit halber ausscheidet.

Magnesia-Doppelsilicate.

Magnesia-Doppelsilicate finden sich im Mineralreiche ziemlich häufig. Kieselsaure Kalk-Magnesia ist in verschiedenen Verhältnissen der wesentliche Bestandtheil der Augite und Hornblenden. Auch der Asbest und Olivin gehören hierher.

Haloidsalze des Magnesiums.

Haloidsalze des Magnesiums.

Von diesen Verbindungen ist die wichtigste das

Chlormagnesium.

Chlormagnesium: $MgCl$ oder $Mg''Cl_2$. Im wasserfreien Zustande eine weisse, durchscheinende, bei schwachem Glühen schmelzende und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse darstellend, die sich in Wasser sehr leicht unter heftiger Erhitzung löst und aus der wässerigen Lösung beim Abdampfen nur schwierig in säulenförmigen Krystallen mit 6 Aeq. Krystallwasser, $MgCl$, 6 aq., anschiesst. Die Krystalle sind zerfliesslich, schmecken bitter und scharf, verlieren beim Erhitzen Salz-

säure und Wasser, und verwandeln sich in ein Gemenge von Magnesia und Chlormagnesium. Die Verbindung kann daher nicht unzersetzt durch Abdampfen von Magnesia mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden.

Das Chlormagnesium ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen und vieler anderer Mineralquellen.

Darstellung. Um trockenes Chlormagnesium, welches man zur elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums benutzt, darzustellen, versetzt man die wässerige Lösung des Chlormagnesiums mit Salmiak, dampft zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand zum Rothglühen. Dadurch wird die Zersetzung des Chlormagnesiums vermieden. Indem sich der Salmiak verflüchtigt, bleibt das Chlormagnesium als geschmolzene Masse zurück. Darstellung.

Brom- und Jodmagnesium, deren allgemeiner Charakter der des Chlormagnesiums ist, verdienen als Bestandtheile des Meerwassers, der Salzsoolen und gewisser jod- und bromhaltiger Mineralquellen Erwähnung. Brom- und Jodmagnesium.

Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel und anderen Metalloiden.

Die Affinität des Magnesiums zum Schwefel ist geringer, als die der bis nun abgehandelten Metalle und es sind die Verbindungen dieser beiden Elemente noch wenig studirt. Es giebt ein Magnesiumsulfuret: MgS oder $Mg''S$, und ein Magnesiumhydrosulfür: $MgHS_2$ oder $Mg''H_2S_2$. Die Bildung der letzteren Verbindung erfolgt in ähnlicher Weise, wie die des Calciumsulfhydrats. Magnesiumsulfuret.

Durch Einwirkung von Stickstoffgas auf Magnesium in der Rothgluth bildet sich Stickstoffmagnesium: Mg_3N oder $Mg_3''N_2$, eine grünlichgelbe amorphe Masse, welche in feuchter Luft in Magnesia und Ammoniak zerfällt, und mit Wasser dieselbe Zersetzung unter sehr starker Wärmeentwickelung erleidet. Mit verdünnten Säuren liefert es Magnesia- und Ammoniaksalze. Durch Kohlensäure und Kohlenoxyd wird es in Magnesia und Cyan verwandelt. Stickstoffmagnesium.

Glas.

Glas.

Bevor wir die Metalle der alkalischen Erden verlassen, ist es am Platze, das Wesentliche über die Natur und Zusammensetzung des Glases mitzutheilen. Das Glas ist ein Kunstproduct, welches seinen hohen Werth in dem Leben der Culturvölker seiner vollkommenen Durchsichtigkeit, seinen optischen Eigenschaften überhaupt und seiner grossen chemischen Beständigkeit verdankt. Zufolge ersterer Eigenschaft ist es zur Anfertigung von Trink- und anderen Geschirren, zu Fenstern u. s. w. bisher noch durch kein anderes Material ersetzbar, seiner übrigen genannten Eigenschaften halber wird es zu optischen Instrumenten, Spiegeln und chemischen Utensilien angewandt und ist namentlich in letzterer Beziehung dem Chemiker ganz unentbehrlich. Für letzteren ist es nicht allein seiner Durchsichtigkeit und Härte wegen so unschätzbar, sondern namentlich auch deshalb, weil es durch Säuren und die meisten Flüssigkeiten so gut wie nicht angegriffen und bei hoher Temperatur so weich wird, dass es von ihm nach Willkür in alle zu seinen Zwecken dienende Formen mit Leichtigkeit gebracht werden kann, so dass er seinen Apparaten mittelst der sogenannten Glasbläserlampe die gewünschte Form geben, ja sie sich ganz selbst construiren kann.

Das Glas ist ein Product, welches durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit verschiedenen Metalloxyden, insbesondere Kali, Natron, Kalk, Bittererde und zuweilen auch Bleioxyd erhalten wird. Seiner chemischen Natur nach ist es ein in Glühhitze zusammengeschmolzenes Gemenge zweier oder mehrerer kieselsaurer Salze, d. h. Silicate, worunter kieselsaures Kalium und kieselsaures Natrium in der Regel den Hauptbestandtheil ausmachen, doch giebt es auch Gläser, die vorwiegend aus kieselsaurem Calcium oder aus kieselsaurem Blei bestehen.

Verschiedene Arten des Glases.

Die wichtigsten Glassorten sind das Bouteillen- und Fensterglas (sogenanntes grünes Glas), das weisse Glas, Spiegelglas, Krystallglas, Flint- und Crownglas, der Strass, das Email und die farbigen Gläser.

Von diesen Gläsern bestehen das Bouteillen- und Fensterglas im Wesentlichen aus vorwiegend kieselsaurem Calcium mit kieselsaurem Magnesium, Aluminium, Kalium, Eisenoxyd und etwas Manganoxyd; das weisse böhmische, vorzugsweise aus kieselsaurem Kalium mit kieselsaurem Calcium; das weisse französische vorwiegend aus kieselsaurem Natrium; das Krystallglas aus kieselsaurem Kalium und kieselsaurem Blei; das zu optischen Zwecken, Linsen u. dgl. verwendete Flintglas ebenfalls aus kieselsaurem Kalium und kieselsaurem Blei, während das Crownglas, ein ebenfalls zu optischen Zwecken verwendetes Glas, bleifrei ist und vorwiegend kieselsaures Kalium enthält.

Der Strass ist ein zur Darstellung künstlicher Edelsteine dienendes Glas, welches im Wesentlichen aus Kieselsäure, Borsäure, Blei, Kalium

und Natron besteht und, falls gefärbte Edelsteine nachgeahmt werden sollen, noch einen Zusatz von gewissen anderen Metalloxyden bekommt. Gewisse Metalloxyde haben nämlich die Eigenschaft, der Glasmasse vor dem Schmelzen zugesetzt, dem Glase bestimmte Färbungen zu ertheilen.

Email ist ein leichtflüssiges, bleihaltiges Glas. Bei dem sogenannten undurchsichtigen Email wird die Undurchsichtigkeit durch einen Zusatz von Zinnoxyd bewerkstelligt. Auch das Milchglas ist ein in ähnlicher Weise durch Knochenasche undurchsichtig gemachtes Glas.

Von den farbigen Gläsern, deren Zusammensetzung im Allgemeinen die des gewöhnlichen Glases ist, wird das rothe gewöhnlich durch einen Zusatz von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Gold, das gelbe durch Antimon- oder Uranoxyd, das grüne durch Kupferoxyd oder Chromoxyd, das blaue und violette durch Kobaltoxydul und Braunstein (Mangansuperoxyd) erzeugt.

Man unterscheidet zwischen leicht- und schwerschmelzbarem Glase. Die bleihaltigen Gläser sind die am leichtesten schmelzbaren; deshalb und weil dieselben das Licht sehr stark brechen, finden diese Gläser vorzugsweise in der Optik Anwendung.

Von den gewöhnlichen weissen Gläsern ist das sogenannte Natronglas leicht schmelzbar, das böhmische Kaliglas dagegen das am schwierigsten schmelzbare und es ist daher letzteres dem Chemiker, wo es sich um die Anwendung von Glasröhren, Retorten u. dgl. handelt, die längere Zeit einer starken Hitze ausgesetzt werden sollen, ganz besonders unentbehrlich.

Die gewöhnlichen Materialien zur Glasfabrikation sind Quarz oder Sand (Kieselerde), Pottasche oder Soda (Kali und Natron), auch wohl Glaubersalz, — und Marmor, Kreide oder Kalkstein (Kalk- und Bittererde). Bei der Verfertigung des Bleiglases wird dem Glassatz noch eine gewisse Menge Mennige (Bleioxyd) zugesetzt. Diese Substanzen werden in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen, innig gemengt und als sogenannter Glassatz in den sogenannten Glashäfen, auf den Glashütten zusammengeschmolzen. Dabei findet die chemische Vereinigung statt und es entsteht eine flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade der Weichheit durchläuft, so dass sie sich giessen oder durch Blasen in jede beliebige Form bringen lässt. Die aus Glas gefertigten Gegenstände werden in der That durch Giessen, oder durch Blasen in die gewünschte Form gebracht. Glasfabrikation.

Bei der Fabrikation des weissen Glases wird dem Glassatze gewöhnlich auch etwas Mangansuperoxyd zugesetzt, welches erfahrungsgemäss als Entfärbungsmittel wirkt. Der Grund hiervon, über den die Ansichten getheilt sind, scheint ein physikalischer und auf die Theorie der complementären Farben zurückzuführen zu sein. Auch ein Zusatz von Salpeter oder arseniger Säure wird zuweilen in ähnlicher Absicht gemacht.

Das Glas ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt, der Aufschwung der Glasfabrikation und seine allgemeine Anwendung datirt aber erst aus dem sechszehnten Jahrhundert, wo in Venedig auf der Insel Murano noch heute bestehende Glashütten entstanden.

III. Metalle der eigentlichen Erden.

Aluminium, Al. Beryllium, Be. Zirkonium, Zr. Yttrium, Y. Erbium, E. Thorium, Th. Lanthan, La. Didym, D. Cerium, Ce.

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die Metalle der eigentlichen Erden sind als solche, im gediegenen Zustande, mit Ausnahme des Aluminiums und Berylliums noch wenig gekannt. Sie haben Metallganz, sind schwerer als Wasser, haben aber im Allgemeinen ein geringes specifisches Gewicht, verbrennen erst in hohen Hitzegraden, leichter in Chlorgas und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, auch beim Kochen nur wenig, wohl aber unter Mitwirkung einer starken Säure. Sind an der Luft ziemlich beständig.

Die Oxyde dieser Metalle, die sogenannten Erden, sind meist weisse, in der Ofenhitze unschmelzbare, feuerbeständige, geschmack- und geruchlose Pulver, in Wasser unlöslich und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie sind schwache Salzbasen und verhalten sich gegen starke Basen, wie Kali und Natron, als Säuren, d. h. elektronegativ. Mit Wasser bilden sie in Wasser unlösliche Hydroxyde (Hydrate). Ihre Salze, zum Theil löslich, zum Theil unlöslich, haben grosse Neigung, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden.

Von diesen Metallen werden gemäss den neueren Theorien Cerium, Didym, Erbium, Lanthan und Yttrium als zweiatomig oder zweiwerthig, Aluminium und Beryllium als drei- oder auch wohl als sechswerthig, Thorium und Zirkonium als vierwerthig betrachtet.

Aluminium.

Symb. Al. Aequivalentgewicht = 13,7. Atomgewicht Al^{III} = 27,5.
Specif. Gewicht 2,56.

Eigenschaften.

Silberweisses Metall mit etwas bläulichem Schein, von starkem Metallglanze und schönem Silberklange. Ist ductil und hämmerbar; seine Dehnbarkeit steht der des Goldes und Silbers am nächsten; es lässt sich

zu den feinsten Drähten ausziehen, zu den dünnsten Blechen und Blättern (Blattaluminium) aushämmern und walzen; ein Stück Blattaluminium von 16 Quadratzoll Grösse wägt nur 16 Milligr. Das Aluminium besitzt etwa die Härte des reinen Silbers, lässt sich feilen und wird durch Hämmern elastischer. Sein specifisches Gewicht, = 2,56, wird durch Hämmern auf 2,67 erhöht. Die Elektricität leitet es achtmal besser als Eisen.

Es schmilzt in der Rothglühhitze etwas leichter als Silber und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Das Aluminium unterscheidet sich von den bisher abgehandelten Metallen durch eine gewisse Beständigkeit. Es oxydirt sich in compactem Zustande an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen, ja selbst im Sauerstoffgas oxydirt es sich dann nur oberflächlich. In der Form von Blattaluminium dagegen verbrennt es in Sauerstoffgas mit blendender Lichterscheinung und oxydirt sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch feiner Aluminiumdraht verbrennt in der Gasflamme. Im compacten Zustande zersetzt es das Wasser selbst nicht bei Glühhitze; im fein vertheilten Zustande dagegen, als Pulver abgeschieden oder in Gestalt von Blattaluminium, zersetzt es das Wasser bei 100° C., wenngleich sehr langsam. Von verdünnten Säuren wird das Aluminium nur wenig angegriffen, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure, worin es sich leicht unter Wasserstoffgasentwickelung auflöst. Auch in concentrirter Salpetersäure löst es sich allmählich auf. In kaustischen Alkalien ist es unter Wasserstoffgasentwickelung löslich.

Mit verschiedenen anderen Metallen vereinigt sich das Aluminium zu Legirungen von bemerkenswerthen Eigenschaften.

Vorkommen. Das Aluminium findet sich als solches im gediegenen Zustande in der Natur nicht, wohl aber sind grosse Mengen im Mineralreiche in Verbindung mit Sauerstoff als sogenannte Thonerde vorhanden. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Aluminium durch Zersetzung seiner Chlorverbindung: des Chloraluminiums, durch Kalium oder Natrium in der Glühhitze. Man erhält es auf diese Weise als graues Metallpulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Im compacten Zustande erhält man das Aluminium auf folgende Weise: Man bringt in eine weite Glasröhre Chloraluminium, führt auf mehreren Prozellanschiffchen trockenes Natrium in dieselbe und leitet trockenes Wasserstoffgas durch. Man erwärmt hierauf die Röhre und verstärkt die Hitze bis zur Verflüchtigung des Chloraluminiums, wobei die Dämpfe desselben über das geschmolzene Natrium streichen. Es findet nun die Umsetzung in Chlornatrium und Aluminium alsbald statt. Nach beendigter Zersetzung nimmt man die Porzellanschiffchen aus der Röhre, bringt sie in eine Porzellanröhre und erhitzt sie darin zum starken Rothglühen, während abermals trockenes Wasserstoffgas darüber geleitet wird. Hierbei verflüchtigt sich unzersetztes Chloraluminium und Chloraluminium- Darstellung.

Chlornatrium und das metallische Aluminium bleibt als geschmolzener Metallregulus zurück, den man durch Abwaschen mit Wasser von Chlornatrium befreit.

Auch durch Zusammenschmelzen von Kryolith (Fluoraluminium-Fluornatrium) mit Natrium und einem Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium, sowie durch Reduction von reinem Fluoraluminium mittelst Natrium, endlich auf elektrolytischem Wege kann man Aluminium darstellen. Das Aluminium wird in Frankreich und England gegenwärtig fabrikmässig dargestellt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt, hierauf von ihm 1845 in compactem Zustande erhalten. In grösserem Maassstabe erhielt es 1854 H. Sainte-Claire Déville; zur gleichen Zeit wurde es von Bunsen auf elektrolytischem Wege abgeschieden. 1855 stellte es H. Rose aus Kryolith dar.

Das Aluminium wird bereits zu Schmucksachen, Dosen, Montirungen für Operngläser, Essgeräthen (Löffeln, Gabeln, Bechern) u. dgl. verarbeitet und auch zur Anfertigung feiner Gewichtssätze benutzt. Es kommt in der Gestalt von Barren, Blechen, Drähten und als Blattaluminium in den Handel, ist aber nicht rein, sondern enthält oft bis zu 6 Proc. Eisen und ausserdem Silicium. Auch seine Legirungen scheinen technischer Anwendung fähig zu sein.

Aluminium und Sauerstoff.

Es ist bis nun eine einzige Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff bekannt, das

Aluminiumoxyd. Syn. Thonerde.

Al_2O_3	$Al_2^{III}O_3$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 51,4.	Molekulargewicht = 102,8.

Thonerde.

Die Thonerde ist bald krystallisirt und bald amorph. Diese Verschiedenheit des Molekularzustandes bedingt auch Verschiedenheit ihrer Eigenschaften.

Die krystallisirte Thonerde bildet, als Mineral und fast rein, die unter dem Namen Saphir und Rubin bekannten kostbaren Edelsteine und den Korund. Die Krystalle der Thonerde gehören dem hexagonalen System an, ihre Kernform ist ein Rhomboëder.

Saphir.

Der Saphir ist vollkommen durchsichtig, von starkem Glasglanz, zeigt doppelte Strahlenbrechung und zuweilen sechsstrahligen Lichtschein, besitzt eine bedeutende Härte und eine schön blaue Farbe.

Rubin.

Der Rubin ist eine schön roth gefärbte Varietät des Saphirs, während gelbgefärbte Varietäten orientalische Topase, violette orientalische Amethyste genannt werden.

Der Korund oder Diamantspath ist ebenfalls krystallisirte Thonerde. Die Krystalle sind meist rauh, zeigen nur schwachen Glasglanz und sind undurchsichtig bis durchscheinend. Ihre Farbe ist sehr verschieden, aber selten rein. Korund.

Auch auf künstlichem Wege kann man die Thonerde in Krystallen erhalten, deren Habitus mit dem der natürlich vorkommenden übereinstimmt. Die Farben sind der Thonerde als solcher nicht eigenthümlich und rühren von geringen Mengen beigemengter Metalloxyde her.

Die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamant und dem Bor der härteste Körper. Sie ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar und wird weder von Wasser noch von Säuren angegriffen.

Die amorphe Thonerde, wie man sie aus gewissen ihrer Verbindungen abscheiden kann, ist ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver oder heftig geglüht eine zusammengebackene, sehr harte, am Stahl Funken gebende Masse, welche an der Zunge klebt, Wasser begierig aufsaugt, ohne sich darin zu lösen und sich, wenn sie vorher nicht geglüht war, in manchen Säuren auflöst; einmal geglüht, löst sie sich aber in Säuren nicht mehr auf. Durch Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien oder saurem schwefelsauren Kali wird die unlösliche Modification wieder löslich. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zu einer farblosen durchsichtigen Kugel, welche beim Erkalten nicht selten krystallinisches Gefüge annimmt und undurchsichtig wird. Amorphe Thonerde.

Eine in der Natur vorkommende amorphe Varietät der Thonerde ist der Smirgel. Smirgel.

Darstellung. Man erhält die amorphe Thonerde auf künstlichem Wege durch Fällen einer Alaunlösung mit kohlensaurem Ammonium und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags. Noch einfacher gewinnt man sie durch Glühen von Ammoniumalaun. Krystallisirte Thonerde gewinnt man durch heftiges Glühen eines Gemenges von Alaun und schwefelsaurem Kalium im Kohlentiegel, wobei sich Schwefelkalium bildet, welches in der Glühhitze die Thonerde auflöst, die sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Königswasser, welches die Thonerdekrystalle ungelöst lässt. Auch durch Glühen von Thonerde mit Schwefelkalium kann man die krystallisirte Thonerde erhalten. Diese künstlich dargestellten Thonerdekrystalle sind farblos. Korund lässt sich künstlich darstellen durch Einwirkung von Borsäure auf Fluoraluminium in sehr hohen Hitzegraden, Rubin und Saphir in ähnlicher Weise, indem man obiger Mischung etwas Fluorchrom zusetzt. Darstellung.

Die natürlich vorkommenden Varietäten der krystallisirten Thonerde finden eine mannigfache Anwendung. Der Saphir, Rubin und ähnliche Varietäten als Edelsteine, der Korund und Smirgel zum Schleifen und Poliren von Glas, Metallen und Edelsteinen.

Aluminiumhydroxyd. Thonerdehydrat. Aluminiumoxydhydrat.

$Al_2H_3O_6$ oder $Al_2O_3, 3HO$ — Aequivalentgewichtsformel.
$Al^{III}H_3\Theta_3$ oder $Al^{III}{}_2H_6\Theta$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 78,4. Molekulargewicht = 78,4 oder 156,8.

Thonerdehydrat.

Durch Fällung eines Thonerdesalzes mit Ammoniak erhalten, stellt das Aluminiumhydroxyd eine gallertartig durchscheinende Masse dar, die beim Trocknen sehr schwindet und dann eine dem Gummi sehr ähnliche Substanz darstellt, die sich in Säuren leicht auflöst, damit Thonerdesalze bildend. In Wasser ist es unter gewöhnlichen Bedingungen unlöslich, löst sich aber in kaustischem Kali und Natron in bedeutender Menge auf, indem es sich mit diesen Metalloxyden zu Verbindungen, sogenannten Aluminaten, vereinigt, in welchen es die Rolle der Säure spielt. Das Aluminiumhydroxyd ist demnach ein Hydroxyd, welches sich gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen aber wie eine Säure, d. h. elektronegativ verhält. In Ammoniak ist es nicht löslich. Es ist ferner in Chloraluminium und in essigsaurer Thonerde löslich. Werden diese Lösungen der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, so dialysirt das Chloraluminium oder das Thonerdesalz, und es bleibt Aluminiumhydroxyd in Wasser gelöst auf dem Dialysator zurück (lösliche Thonerde). Die so gelöste Thonerde erstarrt aber sehr bald von selbst zu einer Gallerte und wird durch die verschiedensten Einwirkungen unlöslich.

Für organische Farbstoffe hat das Aluminiumhydroxyd eine eigenthümliche Anziehung, es wird daher einerseits zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten und andererseits zur Darstellung von dauerhaft gefärbten Geweben und von Lackfarben angewendet. Es verbindet sich nämlich mit den Farbstoffen zu unlöslichen und gleichzeitig sich auf pflanzlichen Geweben, wie Leinen oder Baumwolle, dauernd fixirenden Verbindungen. Beim Glühen liefert es 3 Aeq. Wasser und verwandelt sich in reine Thonerde. Das Aluminiumhydroxyd findet sich im Mineralreiche als Gibbsit und Hydrargyllit. Ein anderes Hydroxyd des Aluminiums: Al_2HO_4, ist der Diaspor.

Verbindungen des Aluminiums mit Oxysäuren. Aluminium- oder Thonerdesalze.

Thonerdesalze.

Die Thonerdesalze sind zum grössten Theil in Wasser löslich. Die löslichen haben einen eigenthümlich süss-säuerlichen, stark zusammenziehenden Geschmack und reagiren sauer. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure. Die in Wasser unlöslichen werden meist von Salzsäure gelöst.

In den Lösungen bewirkt kaustisches Kali oder Natron einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen und daher wieder verschwindenden Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Nach dem Befeuchten mit wenig salpetersaurem Kobaltoxydul geben die Thonerdesalze, beim Erhitzen vor dem Löthrohre, eine für sie charakteristische schön blaue ungeschmolzene Masse.

Mit der Kohlensäure geht Aluminium keine Verbindung ein.

Die Thonerdesalze sind durch eine grosse Neigung ausgezeichnet, Doppelsalze zu bilden, gehören zu den verbreitetsten Stoffen auf unserem Planeten und finden sich in ausserordentlich zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten; insbesondere gilt dies von den Verbindungen des Aluminiums mit Kieselsäure. Im Pflanzenreiche dagegen finden sich nur zuweilen geringe Mengen von Thonerdesalzen, im Thierreiche fehlen dieselben gänzlich.

Die wichtigeren Thonerdesalze sind folgende:

Schwefelsaures Aluminium. Schwefelsaure Thonerde. Aluminiumsulfat: $Al_4\,3\,S_2\,O_8 + 36\,aq.$ oder $Al^{III}{}_2\,3\,S\,O_4 + 18\,H_2\,O$ oder $2\,Al_2\,O_3,\,3\,S_2\,O_6 + 36\,aq.$ Künstlich dargestellt, krystallisirt die schwefelsaure Thonerde in dünnen, perlmutterglänzenden, weichen Nadeln und Blättchen, ist luftbeständig, löst sich in Wasser leicht auf und verliert beim Erhitzen ihr Krystallwasser unter starkem Aufblähen. Schwefelsaure Thonerde.

Diese Verbindung findet sich natürlich im Mineralreiche als sogenanntes Haarsalz oder Federalaun. Eine im Mineralreiche vorkommende schwefelsaure Thonerde mit 9 Aeq. Wasser ist der Aluminit oder Websterit. Aluminit.

Wird im Grossen fabrikmässig dargestellt durch Erhitzen von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure.

Phosphorsaure Thonerde. Durch Fällung eines Thonerdesalzes mit phosphorsaurem Natron dargestellt, ist sie ein weisser, gallertiger Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, löslich in Säuren und kaustischem Kali. Phosphorsaure Thonerde.

Das unter dem Namen Wavellit bekannte Mineral enthält phosphorsaure Thonerde mit Fluoraluminium. Ein ähnliches, phosphorsaure Thonerde enthaltendes Mineral ist der Kalait, dessen schön gefärbte Varietäten als Türkis oder Turquoise einen vielfach zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelstein darstellen. Wavellit und Kalait.

Kieselsaure Thonerde ist der wesentliche Bestandtheil einer grossen Menge von Mineralien und Gesteinsarten, des Thons, Lehms, des Porzellans, Steinguts, aller Töpfer- und Thonwaaren, ferner des Ultramarins und des hydraulischen Kalks oder Cäments, bei welchem seine Eigen- Kieselsaure Thonerde.

schaft, unter dem Wasser zu erhärten, von seinem Gehalte an kieselsaurer Thonerde wesentlich abhängig ist.

Folgende Mineralien enthalten kieselsaure Thonerde in verschiedenen Sättigungsverhältnissen als wesentlichen oder alleinigen Bestandtheil:

Kollyrit, Andalusit, Chiastolith und Disthen, Allophan und Kaolin. Der Staurolith, ein Thonerde-Eisen-Silicat, ist auch künstlich durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde (eisenhaltig) in hoher Temperatur, sowie von flüchtigen Fluormetallen auf Kieselerde dargestellt.

Thon.

Der sogenannte Thon ist im Wesentlichen stets kieselsaure Thonerde, enthält aber meist noch kohlensauren Kalk, Bittererde und Eisenoxydul, Eisen- und Manganoxyd, andere Mineralien und organische Stoffe beigemengt, wodurch seine Eigenschaften nach dem Vorwalten der einen oder anderen Beimengung wesentlich modificirt werden. Der reinste Thon ist der Kaolin oder die Porzellanerde. Diese ist weiss, weich, zerreiblich, fühlt sich fettig an und lässt beim Anhauchen den sogenannten Thongeruch wahrnehmen. In Wasser zerfällt der Thon zu einem Teig von verschiedener Zähigkeit, der beim Trocknen schwindet: bei vorsichtigem Glühen verliert er sein Wasser, vermindert sein Volumen und wird zu einer harten, nun viel weniger porösen Masse (gebrannter Thon). Der reinste Thon ist im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, wird aber darin weich. Salz- und Salpetersäure haben keine Einwirkung darauf, von verdünnter Schwefelsäure aber wird er in der Hitze zersetzt. Auch durch Glühen oder Kochen mit kaustischen Alkalien wird der Thon zersetzt.

Kaolin.

Je nach ihrer Reinheit und ihrer Anwendung führen die Thone verschiedene Namen, als Porzellanthon, Pfeifenthon, Fayencethon, Kapselthon, Töpferthon, Ziegelthon.

Arten des Thons.

Die Thonarten, welche mit Wasser einen sehr zähen, knetbaren Teig geben, nennt man fette oder plastische. Es sind die reinsten. Durch die Beimengung fremdartiger Stoffe verliert der Thon diese Eigenschaft mehr und mehr und heisst dann magerer Thon. Thone, welche sehr viel kohlensauren Kalk enthalten, heissen Mergel. Walkererde, Ockererde, Bolus und Sienische Erde sind im Wesentlichen ebenfalls den Thonarten beizuzählen und der hydraulische Kalk, oder das Cäment ist ein Kalkstein, der 10 bis 20 Proc. kieselsaure Thonerde enthält.

Durch die Beimengung von Kalk und Eisenoxyd werden die Thone leichter schmelzbar.

Ultramarin.

Der Ultramarin oder Lasurstein enthält als Hauptbestandtheil ebenfalls kieselsaure Thonerde, ausserdem aber Natron, Kalk und Schwefel, letzteren zum Theil als Schwefelsäure, zum Theil als Schwefelmetall.

Künstlicher Ultramarin.

Der jetzt fabrikmässig dargestellte künstliche Ultramarin enthält im Wesentlichen dieselben Bestandtheile. Es kommt eine blaue und

eine grüne Sorte in den Handel. Den blauen Ultramarin gewinnt man durch Erhitzen von Thon mit schwefelsaurem Natron und Kohle, den grünen in ähnlicher Weise, indem man beim Erhitzen die Luft abhält. Durch schwaches Glühen an der Luft, namentlich nach Zusatz von Schwefel, geht der grüne in den blauen über.

Verbindungen der Aluminiumsalze mit anderen Salzen. Aluminium- oder Thonerde-Doppelsalze.

Die wichtigsten dieser zahlreichen Verbindungen sind die Alaune und die Thonerde-Doppelsilicate. Alaun.

Schwefelsaures Kalium - Aluminium. Schwefelsaure Kali-Thonerde. **Alaun:** $K_2S_2O_8 . Al_4 3 (S_2O_8) + 48$ aq. oder $K_2SO_4 . Al_2^{m} 3SO_4 + 24 H_2O$ oder $2 KO . S_2O_6 . 2 Al_2O_3 . 3 S_2O_6 + 48$ aq. Dieses sehr wichtige und in der Technik vielfach angewandte Thonerde-Doppelsalz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, regulären, wohl ausgebildeten, zuweilen sehr grossen Octaëdern, schmeckt säuerlich-adstringirend, ist schwer löslich in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Wasser. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser, verliert dieses und verwandelt sich in eine schwammige, weisse, undurchsichtige, in Wasser nur sehr langsam wieder lösliche Masse. Durch starkes Glühen wird es zersetzt. Mit Kohle gemengt und geglüht, hinterlässt es ein fein zertheiltes Gemenge von Thonerde, Schwefelkalium und Kohle, welches einen Pyrophor darstellt, indem es an feuchter Luft sich von selbst entzündet. Alaun.

Wird eine Alaunlösung so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, als sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auflöst und dann die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt der Alaun in Würfeln als sogenannter kubischer Alaun. Kubischer Alaun.

Man erhält den Alaun als Krystallpulver beim Vermischen concentrirter Auflösungen von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Aluminium. Er wird aber gewöhnlich im Grossen auf den sogenannten Alaunwerken gewonnen und zwar je nach der Oertlichkeit und dem am leichtesten zu Gebote stehenden Material: Gewinnung im Grossen.

1. Durch Behandlung von Thon mit concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von schwefelsaurem Kalium zu der so gebildeten schwefelsauren Thonerde.

2. Durch Auslaugen alaunhaltiger vulcanischer Erde, oder des namentlich bei Tolfa in der Nähe des von Rom vorkommenden Alaunsteins: $K_2S_2O_8 . 3 (Al_4 3 S_2O_8) + 12$ aq., nach vorgängigem Rösten des letzteren (römischer Alaun).

3. Aus dem Alaunschiefer, einem mit Braunkohle und Schwefeleisen gemengten Thon, indem man denselben der freiwilligen Verwitte-

rung überlässt oder röstet, wobei sich das darin enthaltene Zweifach-Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul und freier Schwefelsäure oxydirt: ($2\,FeS_2 + 14\,O + 2\,HO = Fe_2S_2O_8 + H_2S_2O_8$), welche letztere mit dem Aluminium sich zu schwefelsaurem Aluminium vereinigt. Die geröstete oder verwitterte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Salzlauge concentrirt, wobei schwefelsaures Eisenoxydul sich ausscheidet und die Mutterlauge, mit schwefelsaurem Kalium versetzt, zur Krystallisation gebracht.

Der Alaun wird in der Färberei, zur Lederbereitung und in der Medicin angewendet.

Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde, statt mit schwefelsaurem Kalium, mit schwefelsaurem Rubidium- oder Caesium, mit schwefelsaurem Natrium oder schwefelsaurem Ammonium versetzt und zur Krystallisation abdampft, so erhält man Doppelsalze, welche in ihren Eigenschaften mit dem Alaun die grösste Uebereinstimmung zeigen, genau dieselbe Krystallform besitzen und auch ebenso viele Aequivalente Krystallwasser enthalten.

Alaune.

Der gewöhnliche Alaun und diese Verbindungen enthalten eine gleiche Aequivalentenzahl auf gleiche Weise verbundener Elemente, sie sind daher isomorph. Die Uebereinstimmung des Typus dieser Doppelsalze ergiebt sich aus nachstehender Formelzusammenstellung:

$$K_2S_2O_8 \,.\, Al_4\,3\,(S_2O_8) + 48\ aq. = \text{Kaliumalaun},$$
$$Rb_2S_2O_8 \,.\, Al_4\,3\,(S_2O_8) + 48\ aq. = \text{Rubidiumalaun},$$
$$Cs_2S_2O_8 \,.\, Al_4\,3\,(S_2O_8) + 48\ aq. = \text{Caesiumalaun},$$
$$Na_2S_2O_8 \,.\, Al_4\,3\,(S_2O_8) + 48\ aq. = \text{Natriumalaun},$$
$$(NH_4)_2S_2O_8 \,.\, Al_4\,3\,(S_2O_8) + 48\ aq. = \text{Ammoniumalaun}.$$

Die Beziehungen dieser Verbindungen drückt man auch wohl so aus, dass man sagt, das Kalium im Alaun könne durch das damit isomorphe Natrium, Rubidium, Caesium oder Ammonium vertreten oder ersetzt werden, man nennt daher auch alle diese Verbindungen Alaune.

Ammoniumalaun.

Der Ammoniumalaun kommt nicht selten statt des Kaliumalauns in den Handel und ersetzt letzteren in seinen Anwendungen vollkommen.

Indem in den Alaunen Aluminium durch die damit isomorphen Metalle Eisen, Mangan und Chrom vertreten oder ersetzt werden kann, entstehen weitere Reihen von Doppelsalzen, deren Krystallform, deren Eigenschaften und deren Formel mit denen der übrigen Alaune übereinstimmen, nämlich:

$$K_2S_2O_8 \,.\, Fe_4\,3\,(S_2O_8) + 48\ aq. = \text{Eisenalaun},$$
$$K_2S_2O_8 \,.\, Mn_4\,3\,(S_2O_8) + 48\ aq. = \text{Manganalaun},$$
$$K_2S_2O_8 \,.\, Cr_4\,3\,(S_2O_8) + 48\ aq. = \text{Chromalaun}.$$

Auch in diesen Alaunen kann das Kalium wieder durch Natrium oder Ammonium vertreten werden, woraus ein Natrium-, ein Ammonium-Eisenalaun u. s. w. hervorgehen.

Auf die Existenz dieser Verbindungen gründet sich hauptsächlich die Lehre von der Isomorphie (vgl. S. 66).

Thonerde-Doppelsilicate.

Kommen im Mineralreiche in zahlreichen Varietäten vor. Die wichtigeren sind: Thonerde-Doppelsilicate.

Kieselsaure Kali-Thonerde bildet das unter dem Namen Feldspath bekannte Mineral, welches für sich in zahlreichen Mineralspecies in Krystallen des klinorhombischen Systemes vorkommt, aber auch einen Hauptgemengtheil des Granits, Gneisses, Syenits, Porphyrs und anderer Gebirgsarten bildet. Der Feldspath wird durch Säuren nicht zersetzt.

Ein anderes Doppelsalz von kieselsaurem Kali mit kieselsaurer Thonerde ist der Glimmer, ebenfalls ein wesentlicher Gemengtheil vieler krystallinischer Gebirgsarten, wie des Granits, Gneisses und Glimmerschiefers.

Der Granit ist eine aus Feldspath, Glimmer und Quarz bestehende Gesteinsart des Urgebirges, der Gneiss hat dieselben Bestandtheile mit vorwaltendem Glimmer.

So wie sich im Kaliumalaun das Kalium durch Natrium vertreten lässt, ohne Aenderung der Krystallform, ebenso ist im Feldspath das Kalium zuweilen durch Natrium ersetzt.

Kieselsaure Natron-Thonerde ist nämlich das dem Feldspath sehr ähnliche, unter dem Namen Natron-Feldspath oder Albit bekannte Mineral.

Kieselsaure Lithion-Thonerde ist der Hauptbestandtheil des Petalits.

Auch mit Kalk, Bittererde, Eisenoxydul, Manganoxydul und Baryt bildet die kieselsaure Thonerde zahlreiche Doppelsilicate, wozu unter Anderem die Granaten und Zeolithe gehören.

Verbindungen der Thonerde mit anderen basischen Metalloxyden. — Aluminate.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich die Thonerde gegen starke Salzbasen wie eine schwache Säure verhält. Solche Verbindungen, entstanden durch Vereinigung von Salzbasen mit Thonerde, nennen wir Aluminate. Hierher gehören die Verbindungen von Thonerde mit Kali, Natron, Lithion, Baryt, Kalk u. a. m., sowie mehrere Mineralien, die das Gemeinsame haben, dass sie alle in regulären Octaëdern kaystallisiren. Namentlich: Aluminate.

Spinell	MgO, Al_2O_3,
Gahnit	ZnO, Al_2O_3,
Pleonast	FeO, Al_2O_3,
Chrysoberyll . .	Be_2O_3, Al_2O_3.

Von diesen Mineralien sind der Chrysoberyll und der Gahnit künstlich dargestellt, ersterer aus Fluoraluminium und Fluorberyllium, letzterer aus Fluoraluminium und Fluorzink bei sehr hoher Temperatur.

Bei den Aluminaten kommt es häufig vor, dass in ihnen der elektropositive Bestandtheil durch damit isomorphe andere Basen ersetzt ist.

Der Spinell ist ein geschätzter Edelstein.

Haloidsalze des Aluminiums.

Chloraluminium.

Chloraluminium: Al_2Cl_3 oder Al_3^{III} oder $Al_2^{III}Cl_6$. Das wasserfreie Chloraluminium stellt eine gelbliche, durchscheinend krystallinische, an der Luft schwach rauchende Masse dar, welche, sehr flüchtig, in kleinen Mengen beim Erhitzen rasch verdampft, in grösserer Menge aber geschmolzen werden kann. Das Chloraluminium ist zerfliesslich und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung auf. Die wässerige Lösung, in der Wärme abgedampft, zersetzt sich in Thonerde und Salzsäure. Im leeren Raum aber der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt die Lösung säulenförmige Krystalle von wasserhaltigem Chloraluminium von der Formel $Al_2Cl_3 + 12$ aq. ab.

Das wasserfreie Chloraluminium wird durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorgasstrome erhalten und gegenwärtig zur Gewinnung des Aluminiums im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Fluoraluminium.

Fluoraluminium: Al_2Fl_3 oder $Al^{III}Fl_3$ oder $Al_2^{III}Fl_6$. Farblose, würfelförmige Krystalle, den Flussspathkrystallen oft sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Säuren. Erst in der Weissglühhitze verflüchtigbar.

Wasserhaltiges Fluoraluminium erhält man durch Abdampfen einer Auflösung von Thonerdehydrat in wässeriger Flusssäure. Dasselbe ist eine gelbe, durchscheinende, zähe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die in Wasser löslich ist und in Lösung Glas angreift. Man erhält das wasserfreie Fluoraluminium durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Aluminium, durch Behandlung von Thonerde mit wässeriger Flusssäure, Abdampfen und Glühen des Rückstandes, in einer aus Kohle gefertigten Röhre im Wasserstoffgasstrome bis zur Weissgluth, endlich durch Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und Flussspathpulver im Kohlerohr, in einem Strome von Chlorgas bis zur Weissgluth.

Das Fluoraluminium bildet mit anderen Fluormetallen eigenthümliche, zum Theil in Wasser lösliche und krystallisirbare Doppelverbindungen. So erhält man durch Zusammenschmelzen von Fluoraluminium mit Fluor-

natrium das Doppelsalz $3\,NaFl\,.\,Al_2Fl_3$, welches als Mineral vorkommt und den Namen Kryolith führt. Der unter dem Namen Topas bekannte Edelstein ist eine Doppelverbindung von Fluoraluminium mit kieselsaurem Aluminium. Kryolith. Topas.

Aluminium und Schwefel.

Schwefelaluminium. Schwarze bis schwarzgraue zusammengesinterte Masse, unter dem Namen Polirstahl Metallglanz annehmend. Nicht flüchtig, in Rothglühhitze, bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf, sich in Schwefelwasserstoff und Thonerde zersetzend. Auch in der Kälte zersetzt es sich mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Aluminiumhydroxyd, in ähnlicher Weise in dieselben Producte beim Liegen an der Luft, wobei es zu einem weissgrauen Pulver zerfällt. Schwefelaluminium.

Man erhält das Schwefelaluminium durch Erhitzen von Aluminium in Schwefeldampf, oder durch Weissglühen von Thonerde im Kohlerohr, in einem Strome von trockenem Schwefelkohlenstoffdampf.

Man hat versucht, das Schwefelaluminium zur Bereitung des Aluminiums zu verwenden, indem man dasselbe durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reducirte.

Legirungen des Aluminiums.

Das Aluminium vereinigt sich, wenngleich ziemlich schwierig, mit verschiedenen Metallen und im Allgemeinen sind diese Legirungen durch Härte und Sprödigkeit ausgezeichnet. Einige davon können krystallisirt erhalten werden. Die Legirung mit Silber ist leicht schmelzbar und kann zum Löthen des Aluminiums angewendet werden, Legirungen mit Kupfer (Aluminiumbronze) sind durch grosse Härte und Zähigkeit ausgezeichnet. Eine Legirung von 10 Proc. Aluminium und 90 Proc. Kupfer findet bereits zur Herstellung von astronomischen und geodätischen Instrumenten, von Tischgeräthen, Dessertmessern u. s. w. Anwendung. Auch für den Kanonenguss hat man Aluminiumbronze vorgeschlagen. Legirungen des Aluminiums.

Beryllium.

Symb Be. Aequivalentgewicht = 7. Atomgewicht $Be^{III} = 14$. Specif. Gewicht 2,1.

Zinkweisses Metall, hämmerbar, ductil, schmilzt etwas leichter wie Silber, an der Luft unveränderlich, sich auch in Glühhitze nur oberflächlich oxydirend, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhnlicher und nicht bei höherer Temperatur, verbrennt beim Erhitzen in Chlorgas zu Chlorberyl- Eigenschaften.

lium. Salzsäure löst das Beryllium leicht auf, ebenso Schwefelsäure, Salpetersäure dagegen greift es wenig an. Auch von Kali wird es leicht aufgelöst. Silicium giebt damit eine spröde Legirung.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen. Das Beryllium kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff in einigen selteneren Mineralien vor, so im Phenakit, Beryll, Euklas, Chrysoberyll, Helvin und einigen anderen.

Darstellung. Die Darstellung des Berylliums ist ganz analog der des Aluminiums.

Es wurde zuerst von Wöhler und Bussy 1828 isolirt, 1854 aber von Debray, nach der für die Reduction des Aluminiums in Anwendung gebrachten Methode, in grösserem Maassstabe dargestellt.

Verbindungen des Berylliums.

Verbindungen des Berylliums.

Sie bieten mit den Aluminiumverbindungen die grösste Analogie dar, wie denn überhaupt Aluminium und Beryllium in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander stehen, wie Kalium und Natrium oder Baryum und Strontium.

Beryllerde.

Das **Berylliumoxyd**, die Beryllerde oder Süsserde: Be_2O_3 oder $Be^{III}{}_2O_6$, verbindet sich mit Wasser zu einem Hydroxyde, mit Säuren zu den Beryllerdesalzen und mit Basen zu ähnlichen Verbindungen, wie sie die Thonerde eingeht.

Beryllerdesalze.

Die **Beryllerdesalze** haben einen zusammenziehenden, aber zugleich süsslichen Geschmack, reagiren sauer, sind grösstentheils in Wasser löslich und farblos. Kohlensaures Ammonium fällt daraus kohlensaure Beryllerde, die in überschüssigem kohlensauren Ammonium löslich ist. Kali und Natron fällen Beryllerdehydrat, das im Ueberschuss des Fällungsmittels sich auflöst, aber beim Kochen der alkalischen Lösungen fällt das Beryllerdehydrat wieder nieder. Die schwefelsaure Beryllerde: $Be_4\,3\,S_2O_8$ oder $Be^{III}{}_2\,3\,SO_4$, giebt mit schwefelsaurem Kalium ein Doppelsalz, welches aber nur schwierig krystallisirt zu erhalten ist und eine von den Alaunen ganz abweichende Zusammensetzung besitzt. Seine Formel ist nämlich:

$$Be_4\,3\,S_2O_8\,.\,3\,(K_2S_2O_8) + 12\,aq.$$

Die Beryllerdesalze unterscheiden sich von den Thonerdesalzen hauptsächlich dadurch, dass das aus ersteren gefällte Hydrat in kohlensaurem Ammonium löslich ist und dass es aus den alkalischen Auflösungen beim Kochen herausfällt. Auch verbindet sich Aluminium nicht mit Kohlensäure, während Beryllium sich damit zu einem Salze vereinigt und sein Hydroxyd schon an der Luft Kohlensäure absorbirt.

Berylliumverbindungen sind fernerhin folgende Mineralien: Phenakit, reines Berylliumsilicat; Beryll, ein Doppelsilicat aus kieselsau-

rem Aluminium und kieselsaurem Beryllium bestehend; der als Smaragd bekannte schöne grüne Edelstein; eine Varietät davon, der Chrysoberyll; Beryllium-Aluminat, $Al_2O_3 . Be_2O_3$, und endlich der Euklas, ein Aluminium-Beryllium-Doppelsilicat. Beryll und Smaragd.

Die übrigen Verbindungen des Berylliums sind, soweit sie gekannt sind, den Aluminiumverbindungen vollkommen analog.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Was die übrigen Metalle anbelangt, die zur Gruppe der Metalle der Erden gehören, so sind sie theilweise wenig gekannt, sehr selten und ohne Verwendung 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 **Zirkonium** ist ein Bestandtheil des Zirkons oder Hyacinths: ZrO_2, SiO_2, eines ziemlich seltenen und als Edelstein verwendeten Minerals. Es findet sich besonders schön auf der Insel Ceylon, im Ilmengebirge, bei Mialsk im Ural und im südlichen Norwegen. Zirkonium.

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

Erbium findet sich neben Yttererde in den Yttererde enthaltenden Mineralien. Erbium.

Thorium findet sich in der Thorerde, welche an Kieselsäure gebunden in dem Thorit, an Tantalsäure gebunden, im Pyrochlor vorkommt. 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, sämmtlich Doppelsilicaten. Lanthan, Didym und Cer.

B. Schwere Metalle.

I. Unedle Metalle.

Mangan, Mn. Eisen, Fe. Nickel, Ni. Kobalt, Co. Uran, U. Chrom, Cr. Wolfram, W. Molybdän, Mo. Vanad, V. Zink, Zn. Kadmium, Cd. Indium, In. Blei, Pb. Thallium. Tl. Wismuth, Bi. Kupfer, Cu. Zinn, Sn. Titan, Ti. Tantal, Ta. Niob, Nb.

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die unter der Bezeichnung schwere 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. Mehrere haben im compacten Zustande einen ausgezeichneten Metallglanz, andere sind nur als glanzlose Pulver bekannt, alle oxydiren sich beim Erhitzen an der Luft. Einige sind sehr leicht schmelzbar, andere dagegen sehr strengflüssig. Zu ersteren gehören Zink, Cadmium, Indium, Blei, Thallium, Wismuth und Zinn, zu letzteren Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran, Kupfer, Titan, Tantal, Vanad, Niob, Wolfram, Molybdän und Chrom. Die leichtschmelzbaren sind zugleich bis zu einem gewissen Grade flüchtig und verdampfen in hohen Hitzegraden. Die meisten zersetzen das Wasser beim Glühen, oder unter Mitwirkung einer Säure, einige aber zersetzen das Wasser nicht (Blei, Wismuth, Kupfer). Von Salpetersäure werden die meisten oxydirt. Ihr specifisches Gewicht beträgt mindestens das 6fache des Wassers. Von den hierhergehörigen Metallen betrachtet die neuere Theorie als einwerthig: Thallium, als zweiwerthig: Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran, Zink, Kadmium, Indium, Kupfer und Blei; als dreiwerthig: Chrom und Wismuth; vierwerthig: Zinn, Titan, Tantal, Niob; sechswerthig: Wolfram, Molybdän und Vanad.

Doch herrscht über die Valenz einiger dieser Metalle noch Unsicherheit.

Mit Sauerstoff vereinigen sie sich meist in mehreren Verhältnissen. Die Oxyde sind theils basischer, theils saurer Natur (Metallsäuren) und gewöhnlich gefärbt. Vorzugsweise basische Oxyde liefern Zink, Cadmium, Indium, Kupfer, Blei, Thallium; Metallsäuren und basische Oxyde liefern Eisen, Mangan, Chrom, Zinn; vorzugsweise oder ausschliesslich Metallsäuren liefern: Molybdän, Wolfram, Vanad, Tantal, Titan, Niob. Die Hydroxyde dieser Metalle sind entweder farblos, oder heller gefärbt, wie die Oxyde. Durch blosses Glühen verlieren sie ihren Sauerstoff nicht, wohl aber werden die meisten durch Wasserstoff und Kohle reducirt. Die basischen Oxyde sind in Wasser meist unlöslich oder schwerlöslich. Die Säuren lösen sich zum Theil in Wasser auf. Ihre Salze sind theils gefärbt und theils ungefärbt, nur zum Theile löslich in Wasser.

Mangan.

Symb. Mn. Aequivalentgewicht = 27,5. Atomgewicht Mn^{II} = 55.
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 pulverförmigen Oxyd. Höchst strengflüssig und erst in der Weissglühhitze schmelzend. Eigenschaften.

Zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenngleich 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 Einwirkung. Im Chlorgas verbrennt das Mangan zu Manganchlorür.

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

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 Aluminium, endlich durch Reduction eines Gemenges von Manganchlorür und Fluorcalcium mittelst Natriums. Darstellung.

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. Geschichtliches.

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 Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Oxyde ein schönes Beispiel der Verschiedenheit des chemischen Charakters verschiedener Oxyde eines und desselben Metalls und repräsentiren, wie bereits S. 413 gezeigt wurde, alle Classen von Metalloxyden (basische, saure, unbestimmte, indifferente und salzartige).

Die Oxyde des Mangans sind:

		Mangan		Sauerstoff
MnO	= Manganoxydul	27,5	:	8
Mn_2O_3	= Manganoxyd	55	:	24
Mn_3O_4	= Manganoxyduloxyd	82,5	:	32
MnO_2	= Mangansuperoxyd	27,5	:	16
MnO_3	= Mangansäureanhydrid . . .	27,5	:	24
Mn_2O_7	= Uebermangansäureanhydrid .	55	:	56

Manganoxydul.

MnO — Aequivalentgewichtsformel. $\overset{\cdot\cdot}{Mn}\,\Theta$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 35,5. Molekulargewicht = 71.

Manganoxydul.

Hellgrünes unlösliches Pulver, an der Luft sich bald höher oxydirend, namentlich wenn es vorher nicht stark geglüht 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 Hydroxyd (Hydrat) $MnHO_2$, oder $\overset{\cdot\cdot}{Mn}H_2\Theta_2$, oder 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 Wasserstoffgasstrome 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 kohlensaurem Manganoxydul bei abgehaltener Luft, sowie durch Schmelzen eines Gemenges von Manganchlorür mit Salmiak und kohlensaurem Natron erhält man Manganoxydul. In tessera-

Pseudomorphosen.

len (Regulär octaëder) Krystallen gewinnt man es, indem man bei Rothgluth auf das amorphe Manganoxydul etwas Wasserstoff- mit ganz wenig Chlorwasserstoffgas einwirken lässt.

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. Manganoxydulsalze.

In den Manganoxydulsalzen und dem Manganchlorür erscheint das Mangan zweiwerthig.

Besondere Erwähnung verdienen hier folgende.

Kohlensaures Manganoxydul: $Mn_2 C_2 O_6$ oder $\dot{M}n \dot{C} O_3$ oder $2 Mn O, C_2 O_4$. Durch Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron erhalten, weisses, zartes, an der Luft sich bräunendes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser. Beim Erhitzen an der Luft in Oxyduloxyd, bei abgehaltener Luft in Manganoxydul übergehend. Kohlensaures Manganoxydul

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 Kohlensäure aufgelöst, in vielen Mineralquellen. findet sich natürlich als Manganspath.

Schwefelsaures Manganoxydul: $Mn_2 S_2 O_8$ oder $\dot{M}n \dot{S} O_4$ oder $2 Mn O, S_2 O_6$. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, in verschiedenen Krystallformen und mit verschiedenem Wassergehalt, 5 oder 7 Aeq. Krystallwasser, krystallisirend. Schwefelsaures Manganoxydul

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 Kalium und schwefelsaurem Ammonium Doppelsalze.

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

Kieselsaures Manganoxydul.

Kieselsaures Manganoxydul ist ein Bestandtheil mehrerer Mineralien, so namentlich des Mangankiesels, Tephroits, Heteroklins und Helvins.

Manganoxyd.

Manganoxyd.

Mn_2O_3 Aequivalentgewichtsformel. $Mn_2\Theta_3$ Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 79. Molekulargewicht = 158.

Braunit.

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

Manganoxydhydrat.

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.

Manganalaun.

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, $K_2S_2O_8 . Mn_4\, 3\,(S_2O_8) + 48$ 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 Schwefelsäure. Das schwefelsaure Manganoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es an oxydable Stoffe, wie z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure, Sauerstoff abgiebt 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.

Manganoxyduloxyd.

Mn_3O_4 oder $Mn_2O_3 . MnO$ Aequivalentgewichtsformel. $Mn_3\Theta_4$ Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 114,5. Molekulargewicht = 229.

Hausmannit.

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 kohlensauren Manganoxyduls an der Luft und auch beim Erhitzen des Metalls an der Luft bildet.

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

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

Mangansuperoxyd.

Braunstein.

MnO_2	$Mn\Theta_2$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 43,5. Molekulargewicht = 87.

Mangansuperoxyd findet sich in der Natur als 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.

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 Hydroxyde: $HMnO_3$ oder MnO_2, HO, oder $H_2Mn\Theta_3$, welches man in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers erhält, wenn man mangansaures Kalium mit heissem Wasser behandelt, oder in Wasser, in welchem kohlensaures Manganoxydul suspendirt ist, Chlorgas einleitet.

Das Mangansuperoxydhydrat findet sich in der Natur im Wad.

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

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 kohlensaurer 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: $2\,NaCl + 2\,MnO_2 + 2\,H_2S_2O_8 = Na_2S_2O_8 + Mn_2S_2O_8 + 2\,Cl + 4\,HO$. 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. Der sogenannte Psilomelan ist ein Mineral, welches ebenfalls Mangansuperoxyd enthält.

Mangansäure.

MnO_3	$Mn\Theta_3$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 51,5.	Molekulargewicht = 103.

Mangansäure. Diese Formeln entsprechen dem supponirten Anhydride der Mangansäure, welches aber ebenso wenig für sich bekannt ist wie die freie Säure, die nach der älteren Theorie als Mangansäurehydrat bezeichnet, die Formel HO, MnO_3 erhalten müsste, während die neuere Theorie sie als zweibasische Säure auffasst, wo dann ihre empirische Formel $H_2Mn_2O_8$ oder in atomistisch-molekularer Schreibweise $H_2Mn\Theta_4$ geschrieben wird. Sie ist aber nur in ihren Salzen bekannt, von welchen

Mangansaures Kalium. **Mangansaures Kalium**: $K_2Mn_2O_8$ oder $K_2Mn\Theta_4$ oder $2\,KO, Mn_2O_6$, schön grün gefärbte Krystalle von derselben Form wie die des schwefelsauren Kaliums bildet. Dieses Salz entsteht beim Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Mangansuperoxyd. Die durch diese Opera-

tion entstandene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf und enthält mangansaures Kalium. Verdunstet man die Auflösung unter dem Recipienten der Luftpumpe im luftverdünnten Raume, neben einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefässe, so erhält man das mangansaure Kalium 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 Kalium. Dieses Farbenwechsels halber wurde die durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Braunstein erhaltene schwarze Masse von den älteren Chemikern mineralisches Chamäleon genannt. Mineralisches Chamäleon.

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 und ebenso bei der Behandlung mit stärkeren Säuren, in übermangansaures Alkali und Mangansuperoxydhydrat nach der Formelgleichung $3(H_2Mn_2O_8) = 2(HMnO_3) + 2(HMn_2O_8) + 2HO$. 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 Kaliums, indem sie der Mangansäure Sauerstoff entziehen. Das mangansaure Kalium kann daher nicht durch Papier filtrirt werden und wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit eben kann die Mangansäure für sich nicht dargestellt werden. Verhalten der mangansauren Salze.

Uebermangansäure.

HMn_2O_8	$HMnO_4$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 120.	Molekulargewicht = 120.

Diese Formeln entsprechen der eigentlichen, in Lösung auch wirklich darstellbaren Uebermangansäure, deren Formel, nach der älteren Theorie als Hydrat aufgefasst, $Mn_2O_7 + HO$ geschrieben werden müsste.

Man erhält die freie Uebermangansäure in wässeriger Lösung, indem man übermangansaures Baryum tropfenweise mit Schwefelsäure vermischt, wobei sich schwefelsaures Baryum abscheidet, während die Uebermangansäure im Wasser gelöst bleibt. Ihre Auflösung ist roth gefärbt und sehr leicht zersetzbar, sie zerfällt beim Erwärmen in Mangansuperhydroxyd und Sauerstoff: $2HMnO_8 + 2HO = 4(HMnO_3) + 6O$. Uebermangansäure.

Trägt man in Schwefelsäure, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist, übermangansaures Kalium ein, so erhält man das Anhydrid der Uebermangansäure, Mn_2O_7 oder Mn_2O_7, als 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 0° zersetzt sie sich langsam, beim Erwärmen auf 65° C. aber detonirt sie.

Die Auflösungen der Uebermangansäure röthen Lackmus nicht, sie zerstören organische Farbstoffe und bräunen die Haut. Sie werden von sehr vielen Materien unter Reduction zersetzt und sind daher ein sehr energisches Oxydationsmittel.

Uebermangansaure Salze.

Die übermangansauren Salze zeigen folgendes Verhalten: sie sind im trockenen 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.

Uebermangansaures Kalium

Das **übermangansaure Kalium**: KMn_2O_8 oder $KMnO_4$ oder KO, Mn_2O_7, krystallisirt in langen, dunkelpurpurrothen Nadeln des rhombischen Systems. Man erhält es, indem man 1 Thl. Braunstein mit $^1/_2$ Thl. Kalihydrat und 1 Thl. Salpetersäure schmilzt, die Masse bis zur vollständigen Zersetzung alles Salpeters glüht, die geglühte Masse mit Wasser auskocht, kochend eindampft, das niederfallende Mangansuperoxydhydrat trennt und krystalliren lässt.

Uebergiesst man übermangansaures Kalium mit Schwefelsäurehydrat, so entwickelt sich ozonisirter Sauerstoff; es ist daher dieses Salz eine Ozonquelle.

Vermischt man die Lösung von übermangansaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd (Kalihydrat), so wird sie grün; es bildet sich mangansaures Kalium und Sauerstoff wird frei: $2(KMn_2O_8) + 2KHO_2 = 2(K_2Mn_2O_8) + 2HO + 2O$.

findet in der volumetrischen Analyse Anwendung.

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

Haloidsalze des Mangans.

Von diesen geschieht hier nur des Manganchlorürs Erwähnung.

Chlormangan.

Chlormangan. Manganchlorür: $MnCl$ oder $MnCl_2$. 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 oder $\dot{M}nS$ = Einfach-Schwefelmangan.
MnS_2 oder $\dot{M}nS_2$ = Zweifach-Schwefelmangan.

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. Einfach-Schwefelmangan.

Das **Zweifach-Schwefelmangan** findet sich im Mineralreiche als Hauerit. Zweifach-Schwefelmangan.

Das Mangan ist auch ein Bestandtheil vieler Mineralwässer, ferner der Asche von Pflanzen- und Thiersubstanzen, in welch letzteren es aber in verhältnissmässig geringen Mengen vorzukommen pflegt. Es ist ein ziemlich constanter Begleiter des Eisens.

Eisen.

Symb. Fe. Aequivalentgewicht = 28. Atomgewicht Fe^{II} = 56. Specif. Gew. 7,8439.

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. Eigenschaften des chemisch reinen Eisens.

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.

Roheisen. 1. Guss- oder Roheisen. Dasselbe enthält 3,1 bis 5,2 Procent 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 wie die übrigen Eisensorten und namentlich wie das chemisch reine Eisen (daher seine Anwendung in Eisengiessereien zu Gusswaaren), ist aber spröde, nicht schmiedebar und lässt sich auch nicht schweissen. In der Rothgluth wird es weich und lässt sich dann sägen. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung 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.

Stabeisen. 2. Stab- oder Schmiedeeisen. Das Stabeisen ist ein reineres Eisen wie das Roheisen. Es enthält etwa noch $^1/_2$ Proc. Kohlenstoff, nebst Spuren von Silicium und Mangan.

Das Stabeisen schmilzt erst in der höchsten Weissglühhitze, ist aber schmiede- und schweissbar (daher der Name Schmiedeeisen). Es ist politurfähig, 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 zäheste geschmeidige Metall. Durch verschiedene Umstände, namentlich

durch oft wiederholte Erschütterungen, wie sie dasselbe als Material zu Kettenbrücken, Locomotiveaxen und Rädern u. dgl. zu erleiden hat, scheint das Stabeisen sein faseriges Gefüge verlieren und sein 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 Schlage 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.

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. Stahl.

Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird der Stahl unter Verbrennung des Kohlenstoffs in Stabeisen verwandelt. Er ist in Rothgluth schmiedbar und in Weissgluth schweissbar, schmilzt leichter als Stab-

eisen, aber schwerer als Gusseisen. Er wird vom Magnete angezogen und behält den Magnetismus.

Arten desselben.

Die wichtigsten Stahlsorten sind der Rohstahl, Cämentstahl oder Brennstahl, der Gussstahl und der Damascenerstahl, welch 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.

Obgleich 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, ergiebt 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.

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, welch letztere bei einem vorwiegenden Gehalte an Eisen den Namen Eisensäuerlinge und Stahlquellen führen. Auch in der organischen Natur ist das Eisen ziemlich verbreitet; so enthält namentlich der dem Blute eigenthümliche rothe Farbstoff: das Blutroth, Eisen als wesentlichen Bestandtheil, ebenso der grüne Farbstoff der Blätter: das Blattgrün.

Darstellung und Gewinnung des Eisens.

Chemisch reines Eisen erhält man durch heftiges Glühen eines Gemenges von zerschnittenem feinen Eisendraht und reinem Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd oder Magneteisenstein und Glaspulver. Das Erhitzen muss in einem verschlossenen und verkitteten Tiegel bis zur stärksten 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. Darstellung und Gewinnung des chemisch reinen Eisens,

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:

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 Gusseisens,

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 fortwährenden Luftzutritt, oder in eigenthümlichen Flammöfen, den Puddlingsöfen. Je mehr sich das Gusseisen bei diesem Verfahren durch Kohlen- des Stabeisens.

stoffverlust 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.

Ein neueres Verfahren, durch Einleiten von comprimirter Luft in geschmolzenes Gusseisen letzteres zu entkohlen und in Stabeisen zu verwandeln (Bessemer's Methode), scheint, den bisherigen Erfahrungen zufolge, ein an Qualität dem gewöhnlichen Stabeisen nachstehendes Product zu liefern.

Bereitung des Stahls.

Der Stahl wird auf verschiedene Weise gewonnen. Der Rohstahl durch Schmelzen gewisser Roheisensorten vor dem Gebläse und unter Kohlen; der Cäment- oder Brennstahl durch längeres, viele Tage dauerndes Glühen von Stabeisen zwischen Kohlenpulver in verschlossenen thönernen Kästen. Der Gussstahl ist Cämentstahl, der, um ihn gleichförmiger zu machen, unter einer Decke von Glas in Tiegeln umgeschmolzen wird. In neuerer Zeit wird derselbe in grossartigem Maassstabe gewonnen (Krupp in Essen), und namentlich auch zu Geschützrohren verarbeitet (Gussstahlkanonen). Auf der letzten Londoner Industrieausstellung hatte Krupp einen 400 Ctr. schweren Block von Gussstahl ausgestellt und auf der Pariser von 1867, seine 1000 Zoll-Centner schwere Gussstahlkanone. 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 (Cämentstahl), 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 Cämentation (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.

Limatura ferri.

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 oxalsauren 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.

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 nichtmetallischen Elementen vereinigen zu können. Die wichtigsten und bestgekannten seiner Verbindungen sind die mit Sauerstoff und Schwefel.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Man kennt bisher vier Oxydationsstufen des Eisens. Nämlich in Aequivalentformeln: Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

		Eisen		Sauerstoff
FeO	= Eisenoxydul	28	:	8
Fe_2O_3	= Eisenoxyd	56	:	24
Fe_3O_4	= Eisenoxyduloxyd . . .	84	:	32
FeO_3	= Eisensäure	28	:	24

Eisenoxydul.

FeO	$\dot{F}e\ddot{O}$
Aequivalentgewichtsformel	Atomistische Molekularformel
Aequivalentgewicht = 36.	Molekulargewicht = 72.

Das Eisenoxydul ist für sich im isolirten Zustande nicht bekannt. Mit Wasser verbindet es sich zu Eisenoxydul.

Eisenhydroxydul, Eisenoxydulhydrat: $FeHO_2$ oder FeH_2O_2 oder FeO,HO. 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 Eisenoxydhydroxyd verwandeln, braunroth werden. Durch unterchlorigsaure 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. Eisenoxydulhydroxyd.

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.

Eisenoxydulsalze. Monatome Eisensalze.

Eisenoxydulsalze.

Das Eisenhydroxydul 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 grün. 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 Oxyduloxyd. Alkalien fällen daraus weisses Eisenoxydulhydrat, Kaliumeisencyanür 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 kommt in der Natur als Spatheisenstein vor.

Sphärosiderit.

Kohlensaures Eisenoxydul: $F_2C_2O_6$ oder $Fe\epsilon\Theta_3$ oder $2\,FeO, C_2O_4$. 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.

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 Eisenoxydhyrat verwandelt, wobei seine Farbe aus dem Weissen ins Schmutziggrüne und dann ins Braunrothe übergeht.

Ferrum carbonicum der Pharmacie.

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.

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.

Doppeltkohlensaures Eisenoxydul ist ein Bestandtheil vieler Mineralquellen, namentlich der sogenannten Stahlquellen.

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

Schwefelsaures Eisenoxydul. Eisenvitriol. Grüner Vitriol: $Fe_2S_2O_8 + 14$ aq. oder $Fe''SO_4 + 7H_2O$ oder $2FeO, S_2O_6 + 14$ aq. Blass-blaugrüne, klare Krystalle des klinorhombischen Systems, die 14 Aequivalente Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen verlieren dieselben leicht 12 Aequivalente davon, die zwei letzten 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. 170) 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 gelb färbend, 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 absorbirt 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 8 Aeq. Krystallwasser.

Vorkommen 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 Kohlenschiefers

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

$$Fe_2 + H_2S_2O_8 = Fe_2S_2O_8 + 2H,$$

in letzterem Schwefelwasserstoffgas:

$$2\,FeS + H_2S_2O_8 = Fe_2S_2O_8 + 2HS.$$

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 blossem 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.

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 blaugrün wird, indem er in Oxyduloxydsalz verwandelt wird.

Phosphorsaures Eisenoxydul ist auch das unter dem Namen Vivianit bekannte Mineral. Ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich.

Arsensaures Eisenoxydul kommt im Mineralreich als Pharmakosiderit oder Würfelerz in grünen tesseralen Krystallen vor, die als eine Verbindung von arsensaurem Eisenoxydul mit arsensaurem Eisenoxyd betrachtet werden können.

Kieselsaures Eisenoxydul.

Kieselsaures Eisenoxydul ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien, so namentlich des Lievrits, Hyalosiderits und Fayalits; es macht ferner den Hauptbestandtheil der sogenannten Frischschlacke (vergl. S. 541) aus. Ist in Wasser unlöslich. Salzsäure löst daraus Eisenoxydul und hinterlässt Kieselgallerte.

Eisenoxyd.

Fe_2O_3 — Aequivalentgewichtsformel. $Fe_2\Theta_3$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 80. Molekulargewicht = 160.

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

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. Eisenglanz.

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

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

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 (vergl. S. 303 und 518), durch Dialyse in wässeriger Lösung erhalten werden (lösliches Eisenoxyd). Die Farbe der Lösung ist die des Blutes; dieselbe ist aber sehr unbeständig; es scheidet sich daraus das Eisenoxyd bei sehr unbedeutenden Veranlassungen aus. Das Eisenoxyd ist eine Salzbasis. Das Eisenoxyd ist eine Salzbasis und vereinigt sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen, den Eisenoxydsalzen.

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 Vorkommen und Darstellung.

verbreitet. Dasselbe gilt vom Rotheisenstein, der meist auf Gängen im älteren Gebirge vorkommt.

Künstlich wird das Eisenoxyd erhalten und zwar als amorphes rothbraunes Pulver, durch heftiges Glühen von geröstetem (calcinirtem) Eisenvitriol, wobei Schwefelsäureanhydrid und schweflige Säure entweichen und Eisenoxyd im Rückstande bleibt: $2\,Fe_2S_2O_8 = 2\,Fe_2O_3 + S_2O_6 + S_2O_4$; auch durch Glühen von salpetersaurem Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat. Krystallisirt, und zwar in ähnlichen Formen wie die des Eisenglanzes, erhält man es durch Glühen eines Gemenges von Eisenvitriol und Kochsalz und nachheriges Auslaugen des gebildeten schwefelsauren Natrons, sowie wenn man bei heller Rothgluth über amorphes Eisenoxyd einen sehr langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Bei niedriger Temperatur wird dabei blätteriger 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 Hydroxyde, dem

Eisenoxydhydrat.

Eisenhydroxyd. Eisenoxydhydrat.: $Fe_2H_3O_6$ $Fe_2O_3, 3\,HO$ oder $Fe^{III}H_3\Theta_3$ oder $\mathfrak{F}e^{VI}H_6\Theta_6$ oder $Fe_2O_3, 3\,HO$. Versetzt man die Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien, so bildet sich ein gelbbrauner, flockig amorpher Niederschlag, der Eisenoxydhydrat ist, welches getrocknet eine dichte braune Masse von glänzendem muscheligen 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 Brauneisenocker sowie das Nadeleisenerz gehören hierher.

Brauneisenstein.

Der Rost ist Eisenoxydhydrat.

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 Eisenoxydhydrat ist das sicherste Gegengift bei Arsenikvergiftungen.

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.

Eisenoxydsalze. Diatome Eisensalze.

Theoretische Betrachtungen. Bei den Metallen, welche wie Aluminium, Mangan, Eisen und Chrom, basische Oxyde der allgemeinen Formel R_2O_3, sogenannte Sesquioxyde liefern, zeigen sich in der Zusammensetzung der Salze dieser Oxyde eigenthümliche Anomalien, welche in der Ausdrucksweise der älteren wie der neueren Theorien zu Tage treten. Dies soll nachstehende Betrachtung darthun. Nach der älteren sogenannten dualistischen Theorie sind die Oxysäuren Hydrate, d. h. Verbindungen der sauren Oxyde (Anhydride) mit Wasser, welches basisches Wasser genannt wird, weil es bei der Salzbildung durch Metalloxyde vertreten erscheint. Enthält eine Säure nur 1 Aeq. Hydratwasser, so ist sie eine einbasische und in ihren Salzen tritt an die Stelle dieses einen Aequivalents Hydratwasser 1 Aeq. eines Metalloxydes; ist sie eine zweibasische Säure, so enthält sie 2 Aeq., ist sie eine dreibasische, so enthält sie 3 Aeq. Hydratwasser, von welchen jedes Aequivalent durch je 1 Aeq. eines Metalloxydes vertreten werden kann. Theoretische Betrachtungen über Eisenoxydsalze.

Die Salpetersäure als einbasische Säure erhält nach der dualistischen Schreibweise die Formel HO, NO_5, der Salpeter die Formel KO, NO_5, d. h. er ist Salpetersäure, in welcher das Hydratwasser durch 1 Aeq. KO ersetzt ist. Die Schwefelsäure als zweibasische Säure enthält 2 Aeq. Hydratwasser, man kann daher ihre Formel nach der älteren Theorie $2HO, S_2O_6$ schreiben; das neutrale schwefelsaure Kali ist dann $2KO, S_2O_6$, das neutrale schwefelsaure Eisenoxydul $2FeO, S_2O_6$ u. s. w. KO, FeO und viele andere proportional zusammengesetzte Metalloxyde wie NaO, LiO sind daher äquivalent HO, d. h. 1 Aeq. dieser Metalloxyde vertritt 1 Aeq. Wasser. Würde dies für alle Metalloxyde ohne Unterschied ihrer Zusammensetzung Geltung haben, so müsste die Zusammensetzung des salpetersauren Eisenoxyds nach der älteren Theorie durch die Formel Fe_2O_3, NO_5, jene des schwefelsauren Eisenoxyds oder der schwefelsauren Thonerde durch die Formeln $2Al_2O_3, S_2O_6$ und $2Fe_2O_3, S_2O_6$ ausgedrückt werden. Die Erfahrung aber bestätigt dies nicht; sie ergiebt, dass je 1 Aeq. eines sogenannten Sesquioxydes, keineswegs 1 Aeq. Wasser äquivalent ist. Die Analyse des normalen salpetersauren Eisenoxyds ergiebt nämlich, dass seine Zusammensetzung durch die dualistische Formel $Fe_2O_3, 3NO_5$ ausgedrückt werden muss. Fe_2O_3 ist demnach nicht äquivalent HO, sondern äquivalent $3HO$. Zur Bildung des sogenannten neutralen salpetersauren Eisenoxyds müssen daher auf 1 Aeq. Eisenoxyd 3 Aeq. Salpetersäurehydrat mitwirken und die 3 Aeq. Hydratwasser derselben sind im Salze durch 1 Aeq. Eisenoxyd ersetzt, wie nachstehende Formelgleichung übersichtlich macht:

$$3(HO, NO_5) + Fe_2O_3 = Fe_2O_3, 3NO_5 + 3HO.$$

Ebenso anomal gestaltet sich das Verhältniss bei den zweibasischen Säuren.

Die der wirklichen Zusammensetzung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds entsprechende dualistische Formel ist nämlich $2\,Fe_2\,O_3,\,3\,S_2\,O_6$, jene der schwefelsauren Thonerde $2\,Al_2\,O_3,\,3\,S_2\,O_6$, während, wenn auch bei den Sesquioxyden je 1 Aeq. derselben 1 Aeq. HO vertreten würde, die Formel des schwefelsauren Eisenoxyds $2\,Fe_2\,O_3$, $S_2\,O_6$, sein müsste, was natürlich auch für die schwefelsaure Thonerde gilt. Im schwefelsauren Eisenoxyde sind daher die 6 Aeq. Hydratwasser von 3 Aeq. Schwefelsäure, durch 2 Aeq. Eisenoxyd ersetzt, nach nachstehender Formelgleichung:

$$3\,(2\,HO,\,S_2\,O_6) + 2\,Fe_2\,O_3 = 2\,Fe_2\,O_3,\,3\,S_2\,O_6 + 6\,HO$$

und zur Bildung des schwefelsauren Eisenoxydes sind daher auf 3 Aeq. Schwefelsäure 2 Aeq. Eisenoxyd erforderlich. Während demnach FeO: Eisenoxydul, äquivalent ist HO, ist $F_2\,O_3$: Eisenoxyd, äquivalent 3 HO, oder 1 Aeq. HO ist äquivalent $^1/_3$ Aeq. Eisenoxyd.

Die Anomalie bleibt natürlich dieselbe, nur wird der Ausdruck dafür ein anderer, wenn wir von den dualistischen Formeln absehen und empirische anwenden. Schreiben wir die Formel der Schwefelsäure $H_2\,S_2\,O_8$, so wird das schwefelsaure Eisenoxydul $Fe_2\,S_2\,O_8$, das schwefelsaure Eisenoxyd dagegen $Fe_4\,3\,S_2\,O_8$ geschrieben und es sind dann in ersterem Salze 28 Gewichtstheile Eisen (1 Aeq.) äquivalent 1 Gewichtstheil Wasserstoff (1 Aeq.), in letzterem dagegen 112 Gewichtstheile Eisen (4 Aeq.) äquivalent 6 Gewichtstheilen Wasserstoff (6 Aeq.), d. h. 4 Aeq. Eisen ersetzen im schwefelsauren Eisenoxyde die 6 Aeq. Wasser von 3 Aeq. Schwefelsäure oder, was dasselbe besagt, Fe (28 Gewichtstheile) in den Eisenoxydulsalzen ist äquivalent 1 Aeq. H (1 Gewichtstheil), Fe dagegen in den Eisenoxydsalzen ist äquivalent $1^1/_2$ Aeq. H ($1^1/_2$ Gewichtstheilen). Das Eisen im Oxydul und im Oxyd ist nicht gleichwerthig. Nach der empirischen Formelschreibweise erscheint die Anomalie insofern als eine gewissermaassen fundamentalere, als sie nach der älteren dualistischen Schreibweise, von der Anzahl der mit dem Metalle verbundenen Sauerstoffäquivalente abhängig erscheint, während sie nun von dem Metalle selbst und seiner verschiedenen Function in verschiedenen Verbindungen abgeleitet werden muss.

Die atomistisch-molekulare Theorie, welche das Atomgewicht des Eisens = 56 wegen der Atomwärme annimmt, betrachtet auf Grund der eben entwickelten Verhältnisse das Eisen in den Eisenoxydulsalzen, in dem Eisenoxydulhydroxyd und dem Eisenchlorür etc. als zweiwerthiges bivalentes Metall, d. h. Fe^{II} verbindet sich mit 2 At. Cl, J, Br oder eines anderen einwerthigen Elementes und ersetzt 2 At. H, es verbindet sich mit 1 At. eines zweiwerthigen Elementes wie O, S und ersetzt 1 At. eines solchen zweiwerthigen Elementes, während in den Eisenoxydsalzen,

den entsprechenden Hydroxyden, Chloriden etc. 2 At. Eisen, gewissermaassen ein Doppelatom (112 Gewichtstheile), als sechswerthiges Element fungiren, sich mit 6 At. eines einwerthigen Elementes verbinden und 6 At. eines einwerthigen Elements ersetzen. Um diese verschiedene Werthigkeit des Eisens in den Oxydul- und Oxydsalzen zum Ausdruck zu bringen, bezeichnen einige Chemiker das Eisen als zweiwerthiges Element mit $Fe^{II} = 56$ Gewichtstheilen, als sechswerthiges Doppelatom dagegen mit Fe^{VI}. Andere Chemiker, welche die Atomgewichte ausschliesslich anwenden und die Aequivalentgewichte gar nicht mehr berücksichtigen, daher die durchstrichenen Symbole für gewöhnlich umgehen und $O (= 16)$ $S (= 32)$ $C (= 12)$ schreiben, bezeichnen das Eisen als zweiwerthiges Atom mit Fe, das Doppelatom als sechswerthig in den Eisenoxydsalzen etc. aber mit Fe. Nach dieser Bezeichnungsweise wird die Formel des schwefelsauren Eisenoxyduls $FeSO_4$, jene des schwefelsauren Eisenoxyds $Fe\,3SO_4$ geschrieben. Die atomistisch-molekulare Theorie bezeichnet endlich diejenigen Eisenverbindungen, in welchen das Eisen als zweiwerthiges Atom auftritt, als monatome Eisensalze, diejenigen dagegen, in welchen es wie in den Oxydsalzen gewissermaassen als sechswerthiges Doppelatom fungirt, als diatome Eisensalze.

Da wir in diesem Werke die Aequivalentgewichte ebenfalls berücksichtigen und daher die durchstrichenen Symbole nicht wohl entbehren können, werden wir für das Eisen als zweiwerthiges Atom das Symbol $F^{II} = 56$ Gewichtstheilen und für das Eisen als sechswerthiges Doppelatom das Symbol $\mathfrak{F}e^{VI} = 112$ Gewichtstheilen zur Anwendung bringen, wo dann natürlich F ohne Strich 1 Aeq. = 28 Gewichtstheilen bedeutet.

Alle diese Verhältnisse kehren nun beim Mangan-, Chromoxyd, der Thonerde wieder und machen auch bei diesen Metallen dieselbe Annahme einer verschiedenen Werthigkeit in verschiedenen Verbindungen unabweislich.

Allgemeine Eigenschaften der Eisenoxydsalze.

Die normalen 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 dieselbe flüchtig ist. Die normalen Salze des Eisenoxyds zerfallen beim Kochen mit Wasser, häufig in ein unlösliches basisches Salz und in ein saures Salz, welches gelöst bleibt.

Kali, Natron, Ammoniak, sowie kohlensaure Alkalien fällen aus den Eisenoxydsalzen Eisenoxydhydroxyd; 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 freie Schwefelsäure und ein Eisenoxydulsalz gebildet wird:

$$Fe_4 3S_2O_8 + 2HS = 2(Fe_2S_2O_8) + H_2S_2O_8 + 2S.$$

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

Neutrales (normales) schwefelsaures Eisenoxyd: $Fe_4 3 S_2 O_8$ oder $\overline{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{VI}} 3 S \Theta_4$ oder $2 Fe_2 O_3, 3 S_2 O_6$. 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 giebt es Schwefelsäureanhydrid aus und Eisenoxyd bleibt im Rückstande.

findet sich in der Natur als Coquimbit.

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

Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd: $Fe_4 3 S_2 O_8, 5 Fe_2 O_3$ oder $2 Fe O_3, 3 S_2 O_6, 5 Fe_2 O_3$. 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.

Salpetersaures Eisenoxyd: $Fe_4 6 N O_6$ oder $\overline{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{VI}} 6 N \Theta_3$ oder $Fe_2 O_3, 3 N O_5$. 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.

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

Phosphorsaures Eisenoxyd

Phosphorsaures Eisenoxyd. Mit Phosphorsäure verbindet sich das Eisenoxyd in mehreren Verhältnissen. Alle diese Verbindungen aber sind anomale auch im Sinne der Werthigkeit des Eisens.

Durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Natron erhält man die Verbindung $Fe_4 3 P O_8 + 9$ aq. oder $2 Fe_2 O_3 3 P O_5 + 9$ 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 phosphorsauren Natron erhalten wird, ist durch die Formel $Fe_2PO_8 + 4$ aq. oder $F_2O_3 . PO_5$., 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.

Arsenigsaures Eisenoxyd entsteht beim Schütteln von Eisenoxydhydrat (frisch gefällt) mit wässeriger arseniger Säure. Dem Eisenoxydhydrat im Aeusseren sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und Essigsäure. Arsenigsaures 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, $Fe_2AsO_8 + 4$ aq. oder $\overline{F}e^{VI}2AsO_4 + 4H_2O$ oder $Fe_2O_3 . AsO_5$ vor; ausserdem im Pharmakosiderit. Arsensaures Eisenoxyd.

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

Ein kohlensaures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

Eisenoxyd-Doppelsalze.

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

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kalium. Eisenalaun: $K_2S_2O_8 Fe_4 3S_2O_8 + 48$ aq. oder $K_2SO_4\overline{F}e^{VI}3SO_4 + 24H_2O$ oder $2KO, S_2O_6 . 2Fe_2O_3 . 3S_2O_6 + 48$ aq. 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. Eisenalaun.

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

Auch ein Ammoniak-Eisenalaun kann dargestellt werden:

$$(NH_4)_2 S_2 O_8 . Fe_4 3 S_2 O_8 + 48 \text{ aq.}$$

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron. $Fe_4 3 PO_7 . 2 Na_2 PO_7 + 7$ aq., 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 vorgeschlagen.

Eisenoxyduloxyd.

$Fe_3 O_4$ oder $Fe_2 O_3, FeO$	$Fe_3 \Theta_4$ oder $Fe_2 \Theta_3 . Fe\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 116. Molekulargewicht = 232.

Eisenoxyduloxyd kommt in der Natur als Magneteisen vor.

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-blätterige Massen von muscheligem Bruch. Der Magneteisenstein hat mehr oder minder ausgesprochenen Metallglanz, ist undurchsichtig, lässt sich zu einem schwarzen Pulver zerreiben und hat ein specifisches 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 Eisenoxyduloxyd löslich. Die Lösung verhält sich wie ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalz. Das Eisenoxyduloxyd kann daher nicht als ein eigenthümliches Oxyd betrachtet werden, sondern es ist ein sogenanntes salzartiges Oxyd, eine Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd. Das Eisenoxyduloxyd 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.

Das Oxyd, welches sich beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas bildet, ist ebenfalls Eisenoxyduloxyd; 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 Eisenoxyduloxyd zurücklässt.

Der sogenannte Glühspan 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. Glühspan und Eisenhammerschlag. Aethiops martialis.

Das natürlich vorkommende Eisenoxyduloxyd, 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	FeO_3
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Beide Formeln entsprechen einem supponirten aber nicht dargestellten Anhydride.

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

Eisensaures Kalium 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 vermittelst Gusseisen den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kalihydrat leitet. Eisensaures Kalium.

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.

Haloidsalze des Eisens.

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

	Eisen		Chlor
$FeCl$ = Eisenchlorür . .	28	:	35,5
Fe_2Cl_3 = Eisenchlorid . .	56	:	106,5

Eisenchlorür.

Eisenchlorür: $FeCl$ oder $Fe^{II}Cl_2$. 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 $FeCl + 4$ 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.

Im Eisenchlorür erscheint das Atom des Eisens = 56 Gewichtstheilen, so wie in den Oxydulsalzen, zweiwerthig. Es gehört zu den monatomen Eisensalzen.

Eisenchlorid.

Eisenchlorid: Fe_2Cl_3 oder $Fe^{VI}Cl_6$. 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, selbst zerfliesslich. Die Lösung verhält sich im Allgemeinen wie ein Oxydsalz und setzt, concentrirt, in der Kälte wasserhaltiges Eisenchlorid von der Formel $Fe_2Cl_3 + 12$ 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:

$$Fe_2Cl_3 + 3HO = 3HCl + Fe_2O_3.$$

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.

Liquor ferri sesquichlorati.

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

Spiritus ferri chlorati aethereus. Flores salis ammoniaci martiales.

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

Eisenjodür.

Eisenjodür, FeJ, oder $Fe^{II}J_2$, ist eine braune, in der Rothglühhitze schmelzende, bei noch höherer Temperatur flüchtige Masse, welche aus der wässerigen Lösung in blassgrünen Krystallen mit 4 Aeq. Krystallwasser, $FeJ + 4$ aq., anschiesst. Das Eisenjodür zersetzt sich an der Luft sowohl für sich als auch in Lösung sehr leicht, unter Auf-

nahme 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 jodatum saccharatum* bekannte pharmaceutische Präparat. Ferrum jodatum saccharatum

Eisenjodid, Fe_2J_3 oder $\mathfrak{F}e^{VI}J_6$, ist nur in Lösung bekannt. Wird durch Behandlung des Eisenjodürs mit Jod erhalten. Braunrothe, nach Jod riechende Flüssigkeit: der *Liquor ferri sesquijodati* 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 Verhältnissen. Zwei davon sind den Oxyden des Eisens proportional. Diese Verbindungen sind in Aequivalentformeln:

		Eisen		Schwefel
FeS =	Einfach-Schwefeleisen .	28	:	16
Fe_2S_3 =	Anderthalb-Schwefeleisen	56	:	48
FeS_2 =	Zweifach-Schwefeleisen .	28	:	32

Einfach-Schwefeleisen: FeS oder $Fe^{II}S$. Graugelbe, metallglänzende oder grauschwarze Masse, unlöslich in Wasser, sich aber an feuchter Luft sehr rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirend. 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 schwefelige Säure und es bleibt Eisenoxyd zurück. Einfach-Schwefel.

Kleine Mengen von Einfach-Schwefeleisen finden sich im Meteoreisen. 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, auf nassem Wege durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mit Schwefelammonium.

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

Anderthalb-Schwefeleisen: Fe_2S_3 oder $\mathfrak{F}^{VI}S_3$. 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. Anderthalb-Schwefeleisen.

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.

Schwefelkies.

Zweifach-Schwefeleisen: FeS_2 oder FeS_2. 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 messinggelben, metallglänzenden regulären Würfeln oder davon abgeleiteten Formen, ist oft so hart, dass es am Stahle Funken giebt, nicht magnetisch und hat ein specifisches 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 Wärmeentwickelung 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.

Magnetkies Fe_7S_8.

Eine andere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der sogenannte Magnetkies oder Leberkies. Wahrscheinlich ist er eine Verbindung von Einfach-Schwefeleisen mit Anderthalb- oder Zweifach-Schwefeleisen: ($5\,FeS, Fe_2S_3$, oder $6\,FeS, FeS_2$). Der

Magnetkies krystallisirt im hexagonalen Systeme, ist von bronzegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch.

Verbindungen des Eisens mit den übrigen Metalloiden.

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 minder wesentlich. Sie sind aber im isolirten Zustande noch sehr wenig gekannt. Das Stickstoffeisen, Fe_5N, 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. Verbindungen des Eisens mit den übrigen Metalloiden.

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. Legirungen des Eisens.

Nickel.

Symb. Ni. Aequivalentgewicht = 29,5. Atomgewicht Ni^{II} = 59. Specif. Gewicht 8,8.

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 Entwickelung von Wasserstoff löslich, auch von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydirt. Eigenschaften.

Vorkommen. Das Nickel gehört zu den selteneren Metallen. Gediegen findet es sich als constanter Begleiter des Eisens im Meteor- Vorkommen.

eisen. Von seinen Verbindungen kommen aber einige im Mineralreiche vor. Das noch am häufigsten vorkommende Nickelerz ist das 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.

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.

Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

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

		Nickel		Sauerstoff
NiO = Nickeloxydul . . .		29,5	:	8
Ni_2O_3 = Nickeloxyd		59	:	24

Nickeloxydul.

NiO	$Ni\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 37,5.	Molekulargewicht = 75.

Nickeloxydul.

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.

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.

Nickeloxydulhydrat.

Das **Nickeloxydulhydrat** oder Hydroxyd, $NiHO_2$ oder $NiH_2\Theta_2$ oder NiO, HO, 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, indem er sich in reines Nickeloxydul verwandelt.

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 brechenerregend. 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 basich-kohlensaures Nickeloxydul und Oxalsäure oxalsaures Nickeloxydul. Durch Ammoniak werden sie nicht gefällt. Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel. Von den Nickeloxydulsalzen kommt nur das arsensaure Nickeloxydul, $Ni_3AsO_8 + 8$ aq., in der Natur im sogenannten Nickelocker vor.

Besonders erwähnt mag von den Oxydulsalzen werden das

Schwefelsaure Nickeloxydul: $Ni_2S_2O_8 + 14$ aq. oder $Ni^{II}S\Theta_4 + 7H_2\Theta$ oder $2NiO_2S_2O_6 + 14$ aq. Durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form, wenn das Salz aus wässerigen Lösungen anschiesst, die des Bittersalzes ist (rhombisches System), während aus sauren Auflösungen sich quadratische Kystalle ausscheiden. Das Salz verwittert an der Luft, dabei weiss werdend, durch Erhitzen verliert es sein sämmtliches 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. Schwefelsaures Nickeloxydul.

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 Nickeloxydulsalze bilden mit Ammoniak leicht lösliche Doppelsalze.

Nickeloxyd.

Ni_2O_3	$Ni_2\Theta_3$
Aequivalentformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 83.	Molekulargewicht = 166.

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

Nickeloxyd wie ein Superoxyd und bildet keine diatomen Salze wie es seine Zusammensetzung, die eines Sesquioxydes, erwarten liesse.

Man erhält das Nickeloxyd durch Erhitzen des salpetersauren Nickeloxyduls oder des kohlensauren Nickeloxyduls. Als Hydrat erhält man es, durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Nickeloxydulhydrat, oder durch Behandlung von Nickeloxydul mit unterchlorigsaurem Natron.

Haloidsalze des Nickels.

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

Chlornickel.

Chlornickel: $NiCl$ oder $NiCl_2$. 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 Krystallschuppen, durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Chlorwasserstoffsäure gewonnen, eine braungelbe Masse. Sublimirt ohne zu schmelzen, löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich beim Concentriren derselben in prismatischen, schön grünen Krystallen mit 9 Aeq. Krystallwasser als $NiCl + 9$ aq. ab.

Verbindungen des Nickels mit Schwefel.

Es giebt zwei Schwefelungsstufen des Nickels:

NiS und NiS_2.

Einfach-Schwefelnickel findet sich natürlich als Haarkies.

Das **Einfach-Schwefelnickel**, NiS oder NiS, findet sich natürlich als Haarkies (früher, 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.

Zweifach-Schwefelnickel ist ein Bestandtheil des Nickelglanzes.

Das **Zweifach-Schwefelnickel**, NiS_2 oder NiS_2, ist ein Bestandtheil des unter dem Namen Nickelglanz bekannten Minerals, einer Verbindung des Zweifach-Schwefelnickels mit Nickelarsen, nach der Formel NiS_2, $NiAs_2$ 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.

Nickel und Arsen.

Nickel und Arsen. Verbindungen von Nickel mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Plakodin, Ni_2As, Rotharseniknickel und

Weissarseniknickel, $NiAs_2$. Der Kupfernickel, das häufigste Nickelerz, ist ebenfalls Ni_2As.

Nickel und Antimon finden sich im Mineralreiche verbunden als Antimonnickel und Nickelantimonglanz, eine Verbindung von Schwefelnickel mit Antimonnickel, NiS_2, $NiSb_2$. 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 Legirungen von Kupfer, Zink und Nickel, Alfenide ist eine Legirung, die zwar aus denselben Bestandtheilen, aber in anderen Gewichtsverhältnissen besteht. Die 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. Packfong und Argentan.

Kobalt.

Symb. Co. Aequivalentgewicht = 29,5. Atomgewicht Co^{II} = 59. Specif. Gewicht 8,5.

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, beim heftigen Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasentwickelung, jedoch langsamer wie Eisen, aufgelöst. Von Salpetersäure wird es leicht zu Oxydulsalz aufgelöst. Eigenschaften.

Vorkommen. Gediegenes Kobalt findet sich, wenngleich 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. Vorkommen.

Darstellung.

Darstellung. Das Kobalt wird im Kleinen in ähnlicher Weise dargestellt, wie das Nickel. Durch Reduction seiner Oxyde im Wasserstoffgasstrome 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.

Geschichtliches.

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 in Aequivalentformeln:

		Kobalt		Sauerstoff
CoO	= Kobaltoxydul . . .	29,5	:	8
Co_2O_3	= Kobaltoxyd	59	:	24
Co_3O_4	= Kobaltoxyduloxyd . .	88,5	:	32
Co_3O_5	= unbenannt	88,5	:	40

Kobaltoxydul.

CoO — Aequivalentformel. $\mathfrak{C}o\,\mathfrak{O}$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 37,5. Molekulargewicht = 75.

Kobaltoxydul.

Hellgraugrünes, nichtmagnetisches, in Wasser unlösliches Pulver, unter Umständen auch wohl in quadratischen Tafeln krystallisirend. An der Luft unveränderlich, durch Kohle und Wasserstoff zu Metall reducirbar. Mit Wasser bildet es ein Hydroxyd: $CoHO_2$ oder $\mathfrak{C}oH_2\mathfrak{O}_2$ oder CoO, HO. Durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Kali erhält man einen gallertigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltoxydulsalz, das beim Kochen leicht in rosenrothes Hydroxyd übergeht, welches getrocknet ein dunkelrosenrothes Pulver darstellt. Durch Glühen verliert es sein Hydratwasser und geht in reines Kobaltoxydul über. Auch durch Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul bei Abschluss der Luft erhält man Kobaltoxydul.

Hydroxyd.

Das Kobaltoxydul ist eine starke Salzbasis und bildet die Kobaltoxydulsalze.

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 kohlensaure Alkalien pfirsichblüthroth, durch phosphorsaure Alkalien blau gefällt. Kobaltoxydulsalze.

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 Kobaltiaksalze 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. Ammoniakalische Kobaltbasen.

Die Kobaltsalze färben Glasflüsse schön blau.

Die Kobaltoxydulsalze färben Glasflüsse schön blau.

Die wichtigeren Kobaltoxydulsalze sind:

Schwefelsaures Kobaltoxydul: $Co_2S_2O_8 + 14\,aq.$ oder $Co''SO_4 + 7H_2O$ oder $2CoO, S_2O_6 + 14\,aq.$ 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. Schwefelsaures Kobaltoxydul.

Durch Auflösen von Kobaltoxydul in Schwefelsäure zu erhalten.

Findet sich natürlich als Kobaltvitriol.

Salpetersaures Kobaltoxydul: $CoNO_6 + 6\,aq.$ oder $Co''2NO_3 + 6H_2O$ oder CoO, NO_5. 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. Salpetersaures Kobaltoxydul.

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, Kobaltblau.

Phosphorsaures Kobaltoxydul 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 kohlensaures 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 $Co_3 As O_8 + 8 aq.$ oder $\mathfrak{C}o_3'' 2 As\Theta_4 + 8 H_2\Theta$ oder $3 Co O, As O_5 + 8 H O$.

Kieselsaures Kobaltoxydul. Smalte.

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

In den Kobaltoxydulsalzen ist $\mathfrak{C}o''$ demnach sowie $\mathfrak{F}e''$ in den Eisenoxydulsalzen zweiwerthig.

Kobaltoxyd.

$Co_2 O_3$	$\mathfrak{C}o_2 \Theta_3$
Aequivalentformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 83. Molekulargewicht = 166.

Kobaltoxyd.

Ist ein braunschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, beim Glühen in Oxyduloxyd übergehend. Auch als Hydroxyd $Co_2 H_3 O_6$ oder $\mathfrak{C}o_2 H_6 \Theta_6$ darstellbar. Verhält sich im Allgemeinen wie das Nickeloxyd. Es ist eine schwache Salzbasis insofern, als es sich in der Kälte mit Säuren zu diatomen Kobaltoxydsalzen zu verbinden scheint. In diesen erscheint $\mathfrak{C}o_2''' = 118$ sowie in den Eisenoxydsalzen $\mathfrak{F}e_2'''$ oder $\mathfrak{F}e^{VI}$ als sechswerthiges Doppelatom $\mathfrak{C}o^{VI}$. Bei der Einwirkung der Säuren in der Wärme aber, werden unter Entwickelung von Sauerstoff Kobaltoxydulsalze gebildet. Von Salzsäure wird es unter Chlorentwickelung aufgelöst. Es zersetzt das Ammoniak nicht.

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

Kobaltoxyduloxyd.

Co_3O_4 — Aequivalentformel. $\mathfrak{C}o_3\Theta_4$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 120,5. Molekulargewicht = 241.

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. Kobaltoxyduloxyd.

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_5, 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 kohlensaures Kobaltoxydul. Das Oxyd Co_3O_5.

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.

Von diesen erwähnen wir nur das:

Chlorkobalt: $CoCl$ oder $\mathfrak{C}oCl_2$. Das wasserfreie Kobaltchlorür ist eine blaue lockere Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und sich dabei roth färbt. Ist sublimirbar, in Wasser mit rosenrother Farbe löslich und krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung, in rothen luftbeständigen Prismen, die Krystallwasser enthalten. Chlorkobalt.

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 giebt 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. Sympathetische Dinte.

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. Dieses sind:

$Co\,S$ oder $\mathfrak{C}o\,S$ = Einfach-Schwefelkobalt,
Co_2S_3 „ $\mathfrak{C}o_2S_3$ = Anderthalb-Schwefelkobalt,
$Co\,S_2$ „ $\mathfrak{C}o\,S_2$ = Zweifach-Schwefelkobalt.

Sie sind von keinem besonderen Interesse.

Einfach-Schwefelkobalt.

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

Anderthalb-Schwefelkobalt.

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

Zweifach-Schwefelkobalt.

Das **Zweifach-Schwefelkobalt** ist ein Bestandtheil des Glanzkobalts, eines nach der Formel $Co\,S_2$, $Co\,As_2$ oder $\mathfrak{C}o\,S_2$, $\mathfrak{C}o\,As_4$ zusammengesetzten krystallisirten und zur Smaltebereitung verwendeten Minerals, von röthlich silberweisser Farbe.

Kobalt und Arsen.

Verbindungen des Kobalts mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Speiskobalt, $Co\,As$, $\mathfrak{C}o\,As_2$, das gewöhnlichste Kobalterz, ferner als Arsenikkobaltkies, $Co\,As_3$, $\mathfrak{C}o\,As_6$ und es gehört hierher auch der Glanzkobalt.

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

Das Kobalt liefert keine technisch angewandten Legirungen.

Uran.

Symb. U. Aequivalentgewicht = 60. Atomgewicht U^{II} = 120.
Specifisches Gewicht 18,4?

Das Uran ist ein sehr hartes, aber etwas schmiedbares 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. Eigenschaften.

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

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

Die neuere Theorie betrachtet es als zweiwerthiges Metall.

Verbindungen des Urans.

Die Verbindungen des Urans sind noch unvollkommen studirt.

Seine Sauerstoffverbindungen sind:

$$UO \text{ oder } \mathrm{U}\,\Theta = \text{Uranoxydul},$$
$$U_2O_3 \text{ „ } \mathrm{U}_2\Theta_3 = \text{Uranoxyd}$$

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 Uranoxydulhydroxyd. Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran. Uranoxydul und Uranoxydulsalze.

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

Das Uranoxyd ist im isolirten Zustande wenig gekannt, sein Hydroxyd, welches in der Natur als Uranocker vorkommt, ist ein sehr schön gelbes Pulver, welches beim Erhitzen zuerst Wasser verliert und hierauf unter Sauerstoffverlust in grünes Uranoxyduloxyd, U_3O_4, oder $\mathrm{U}_3\Theta_4$, übergeht. Das Uranoxyd verbindet sich mit Säuren und mit Basen, mit ersteren bildet es die ganz anomal zusammengesetzten Uranoxydsalze. Dieselben sind schön gelb gefärbt, meist in Wasser löslich und werden durch reducirende Agentien in Uranoxydulsalze 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. Uranoxyd und Uranoxydsalze.

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

Uranoxyduloxyd bildet die Pechblende.

Uranoxyduloxyd: U_3O_4 oder $\ddot{U}_3\ddot{O}_4$, eine Verbindung der beiden vorhergehenden Oxyde, sonach rationell U_2O_3, UO oder $\ddot{U}_2\ddot{O}_3 . \ddot{U}\ddot{O}$, 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.

Von den übrigen Verbindungen des Urans ist das Uranchlorür: UCl, oder $\ddot{U}Cl_2$, zu erwähnen. Man erhält dasselbe durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Uranoxyd mit Kohle im Chlorgasstrome. Es stellt dann glänzende, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle dar, die in der Glühhitze sich verflüchtigen und in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. Beim Kochen der Lösung wird es in Uranoxyd und Salzsäure zersetzt. Es dient zur Isolirung des Urans.

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

Chrom.

Symb. Cr. Aequivalentgewicht = 26,2. Atomgewicht $\ddot{C}r$ = 52,5. Specif. Gewicht 6,8.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Chroms zeigen, je nach seiner Darstellungsweise, einige Verschiedenheiten.

Durch Kohle bei sehr hoher Temperatur aus seinem Oxyde reducirt, ist es ein stahlgraues, ausserordentlich strengflüssiges, nur bei der Hitze der Deville'schen Gebläselampe und zwar schwieriger wie Platin schmelzbares Metall, welches eine sehr bedeutende Härte besitzt und Glas schneidet. Auf diese Art reducirt, wird es von Salzsäure sehr leicht aufgelöst, von Schwefelsäure aber wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Durch Reduction des Chromchlorids mittelst schmelzenden Zinks gewonnen, ist es ein hellgraues, aus kleinen rhomboëdrischen Chromkrystallen bestehendes Pulver, welches an der Luft erhitzt, gelb und blau wie Stahl anläuft und allmählich sich mit einer grünen Schicht von Chromoxyd bedeckt, im reinen Sauerstoffgase aber unter Funkensprühen beim Erhitzen verbrennt; Salzsäure löst es leicht auf, ebenso Schwefelsäure beim Erwärmen, Salpetersäure aber ist ohne Einwirkung. Aus

dem Chromchlorid durch Reduction mit Natrium dargestellt, bildet das Chrom glänzende Krystalle des tesseralen Systems, welche der Einwirkung aller Säuren, selbst der des Königswassers, widerstehen.

Vorkommen. Das Chrom findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff, hauptsächlich als Chromeisenstein. Vorkommen.

Gewinnung. Das Chrom hat noch keine Anwendung als Metall gefunden; es wird daher auch nicht im Grossen dargestellt. Im Kleinen erhält man es durch Reduction von Chromoxyd durch Kohle bei stärkster Weissgluth, oder durch Reduction von Chromchlorid durch Natrium oder Zink, ebenfalls in hoher Temperatur. Je nach der angewandten Methode der Darstellung besitzt es abweichende Eigenschaften. Gewinnung.

Das Chrom erscheint in seinen Verbindungen bald zwei-, bald drei- und bald sechswerthig, es lässt sich demnach seine Werthigkeit auch nicht durch ein allgemein gültiges Zeichen ausdrücken.

Geschichtliches. Es wurde 1797 von Vauquelin entdeckt. Geschichtliches.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

Es sind drei Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

$Cr\,O$ oder $\mathfrak{C}r\,\Theta$ = Chromoxydul,
Cr_2O_3 „ $\mathfrak{C}r_2\Theta_3$ = Chromoxyd,
$Cr\,O_3$ „ $\mathfrak{C}r\,\Theta_3$ = Chromsäureanhydrid.

Diese Verbindungen sind, wie aus ihren Formeln erhellt, dem Eisenoxydul, dem Eisenoxyd und der Eisensäure proportional zusammengesetzt. In der That ist auch das Chromoxydul mit dem Eisenoxydul und das Chromoxyd mit dem Eisenoxyd und der Thonerde isomorph. Auch eine dem Eisenoxyduloxyd entsprechende Verbindung des Chromoxyduls mit dem Chromoxyd existirt, nämlich Cr_3O_4 oder $\mathfrak{C}r_3\Theta_4$, so wie es auch wahrscheinlich ist, dass ein Oxyd des Chroms existirt, welches der Uebermangansäure proportional zusammengesetzt ist: die Ueberchromsäure; allein es ist noch nicht gelungen, dieses Oxyd, welches sich in Aether mit prachtvoll blauer Farbe löst, zu isoliren. Es bildet sich, wenn dichromsaures Kalium mit Schwefelsäure versetzt, mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird.

Chromoxydul und Chromoxyd sind Salzbasen. Die Oxyde des Chroms sind durch Wasserstoff nicht, durch Kohle nur schwierig zu Metall reducirbar.

Das Chromoxydul ist sehr wenig bekannt, da es so sehr oxydirbar ist, dass es das Wasser zersetzt.

Chromoxyd.

Cr_2O_3 — Aequivalentformel. $\mathfrak{C}r_2\mathfrak{O}_3$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 76,5. Molekulargewicht = 153.

Eigenschaften.

Das Chromoxyd stellt ein dunkel grasgrünes, unschmelzbares Pulver dar, welches nach dem Glühen in allen Säuren fast unlöslich ist, oder es bildet grünschwarze, glänzende, sehr harte Krystalle, die mit Thonerde und Eisenoxyd isomorph sind. In Wasser ist das Chromoxyd vollkommen unlöslich und ertheilt den Glasflüssen eine schön grüne Farbe. Es macht in der That den färbenden Bestandtheil des Smaragds aus und wird auch als grüne Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht. Das Chromoxyd ist eine Salzbase; es verbindet sich aber auch mit Basen. Es kann auf sehr verschiedene Weise dargestellt werden. Amorph als grünes Pulver erhält man es durch Glühen von dichromsauren Kalium mit kohlensaurem Natrium und Salmiak und Ausziehen der geglühten Masse, wobei das Chromoxyd zurückbleibt, — durch Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul, oder von dichromsauren Ammonium, — endlich durch Erhitzen von Chromsäure, oder Reduction derselben in Ammoniakgas oder Alkoholdampf. Krystallisirt wird das Chromoxyd erhalten, indem man den Dampf der Chlorchromsäure durch ein zum Glühen erhitztes Rohr leitet, oder durch Glühen eines Gemisches von dichromsauren Kalium und Kochsalz. Auf erstere Weise dargestellt, zeigt das krystallisirte Chromoxyd zuweilen stark magnetische Eigenschaften (magnetisches Chromoxyd) und eine andere Zusammensetzung, indem es mehr Sauerstoff enthält. Seine Formel ist aber noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt.

Chromoxydhydrat.

Chromoxydhydrat: $\mathfrak{C}r_2H_6\mathfrak{O}_6$. Dieses Hydroxyd stellt ein bläulich graugrünes Pulver dar, welches sich in Säuren leicht zu Chromoxydsalzen auflöst. Es wird durch Fällung eines Chromoxydsalzes mittelst Ammoniaks als bläulichgrüner Niederschlag erhalten.

Unter dem Namen Chromgrün kommt ein Chromoxydhydrat als Farbstoff in den Handel, welches durch Glühen eines Gemenges von dichromsaurem Kalium und krystallisirter Borsäure und Auswaschen der Schmelze mit Wasser dargestellt wird.

Chromoxydsalze. Diatome Chromsalze.

Chromoxydsalze.

So wie in den Eisenoxydulsalzen das Eisen: Fe^{II} als zweiwerthiges Metall, in den Eisenoxydsalzen aber ein Doppelatom, $\mathfrak{F}e^{VI}$, als sechswerthig fungirt, so erscheint das Chrom, $\mathfrak{C}r^{II}$ = 52,5 Gewichtstheilen, im Chromchlorür und den Chromoxydulsalzen zweiwerthig, in den Chrom-

oxydsalzen dagegen Cr_2^{III} oder $\cancel{C}r^{VI}$ = 105 Gewichtstheilen, sechswerthig. 105 Gewichtstheile Chrom ersetzen 6 Gewichtstheile, d. h. 6 Atome Wasserstoff, in 3 Molekülen einer zweibasischen und in 6 Molekülen einer einbasischen Säure. (Vergl. S. 549.)

Die Chromoxydsalze sind schön grün oder violett gefärbt und lassen das Licht mit rother Farbe durch. Dieselben sind nur zum Theil in Wasser löslich; die in Wasser unlöslichen lösen sich meistens in Salzsäure. Ihre wässerigen Lösungen röthen Lackmus. Beim Erhitzen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Einige Salze des Chromoxyds können in zwei verschieden gefärbten Modificationen erhalten werden: in einer grünen und in einer violetten Modification. Diese beiden Modificationen zeigen auch gegen Reagentien ein etwas abweichendes Verhalten.

Das aus den violetten Salzen gefällte Chromoxydhydrat (Metachromoxydhydrat) bildet mit dem Ammoniak eigenthümliche Doppelverbindungen, die mit Säuren violett- oder rosa-gefärbte Salze geben. Die Lösungen der Chromoxydsalze sind aber immer grün.

Glasflüsse werden durch Chromoxydsalze grün gefärbt.

Die Chromoxydsalze bilden mit anderen Salzen gern Doppelsalze und es kann das Chromoxyd, als mit der Thonerde und dem Eisenoxyd isomorph, im gewöhnlichen Alaun die Thonerde und im Eisenalaun das Eisenoxyd vertreten.

Die Chromoxydsalze bieten kein besonderes Interesse dar, es soll daher hier auch nur der Chromalaun, ein Chromoxyd-Doppelsalz, näher erwähnt werden.

Chromalaun. Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium: $K_2S_2O_8 . Cr_4 3S_2O_8 + 48$ aq. oder $K_2S\Theta_4 . \cancel{C}r^{VI} 3S\Theta_4 + 24 H_2\Theta$. Wenn man dichromsaures Kalium mit Schwefelsäure und Weingeist erwärmt, so wird die anfänglich rothe Auflösung durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd bald grün und scheidet nach einiger Zeit grosse, tiefviolett bis schwarzroth gefärbte Octaëder aus, den sogenannten Chromalaun. Derselbe verhält sich, abgesehen von seiner Farbe, in allen übrigen Stücken dem gewöhnlichen Alaun vollkommen analog. In Wasser ist er mit grünlich violetter Farbe löslich. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so wird sie grün und enthält dann beide Salze getrennt. Chromalaun.

So wie es einen Kali-Chromalaun giebt, so kann man auch einen Natron- und Ammoniak-Chromalaun darstellen.

Chromoxyd und Basen.

Da das Chromoxyd eine nur schwache Salzbasis ist, so verhält es sich gegen starke Säuren gewissermaassen als Säure. Daher rührt es, dass der in den Auflösungen der gewöhnlichen Chromoxydsalze durch kaustisches Kali erhaltene Niederschlag von Chromoxydhydrat sich in

überschüssigem Kali wieder auflöst. In der Lösung ist ein Salz von Chromoxyd mit Kali enthalten, in welchem das Chromoxyd dieselbe Rolle spielt, wie die Thonerde in den sogenannten Aluminaten (vergl. S. 523). Das gewöhnlichste Chromerz: der Chromeisenstein, ist eine derartige Verbindung. Er ist:

Chromeisenstein.

Chromoxyd-Eisenoxydul: $FeO . Cr_2O_3$ oder $Fe\Theta . \mathfrak{C}r_2\Theta_3$ oder $Fe^{II}\mathfrak{C}r\Theta_4$. Der Chromeisenstein, ein vorzugsweise in Norwegen und Nordamerika vorkommendes Mineral, bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner, oder auch wohl grauschwarzer Farbe, zuweilen aber reguläre Octaëder. Er ist das Material für die Darstellung der meisten Chrompräparate, da aus ihm das dichromsaure Kalium gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die meisten übrigen Chrompräparate ist.

Chromsäureanhydrid.

Syn. Chromsäure.

CrO_3	$\mathfrak{C}r\Theta_3$
Aequivalentformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 50,25.	Molekulargewicht = 100,5.

Eigenschaften.

Das Chromsäureanhydrid stellt prachtvoll carmoisinrothe, zuweilen sehr lange Prismen, oder ein schön rothes Krystallpulver dar, ist an der Luft sehr zerfliesslich, schmeckt sauer und ätzend, färbt die Haut braun und löst sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Auf manche thierische Gewebe wirkt es schrumpfend und erhärtend, so dass davon sehr dünne Durchschnitte gemacht werden können, es wird deshalb in der Histologie zur Darstellung mikroskopischer Präparate angewendet. Seine hervorragendste Eigenschaft ist eminente Unbeständigkeit, in Folge deren es ausserordentlich leicht einen Theil seines Sauerstoffs verliert und sich in Chromoxyd verwandelt.

Die Chromsäure ist ein energisches Oxydationsmittel.

Bis über den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt es in Chromoxyd und Sauerstoff. Es wird ferner zu Chromoxyd reducirt durch die meisten organischen Stoffe, so namentlich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Papier, weshalb es nicht durch Papier filtrirt werden darf, — durch Zucker, Weingeist u. s. w.; leitet man in ein vollkommen trockenes abgestutztes Proberöhrchen, auf dessen Boden sich etwas vollkommen trockenes Chromsäureanhydrid befindet, einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so wird es lebhaft glühend und verwandelt sich in Chromoxyd:

$$2\,(CrO_3) + NH_3 = Cr_2O_3 + 3\,HO + N.$$

Die Reduction durch gewisse organische Substanzen ist zuweilen ebenfalls von so heftiger Erhitzung begleitet, dass letztere sich entzünden (Alkohol, Aether).

Durch Chlorwasserstoffsäure wird es beim Erhitzen in Chromchlorid verwandelt, wobei sich gleichzeitig Chlor entwickelt:

$$2\,CrO_3 + 6\,HCl = Cr_2Cl_3 + 6\,HO + 3\,Cl.$$

Man erhält das Chromsäureanhydrid durch Zersetzung von dichromsaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure. Es wird hierbei saures schwefelsaures Kalium gebildet, welches gelöst bleibt, während das Chromsäureanhydrid sich allmählich in Krystallen ausscheidet.

Die eigentliche Chromsäure, das Hydrat im Sinne der älteren Theorie, ist als solche nicht bekannt. Nach der Zusammensetzung ihrer Salze wäre sie $H_2 Cr_2 O_8$ oder $H_2 \ddot{C}r \ddot{O}_4$, d. h. eine zweibasische, der Schwefelsäure, mit deren Salzen die chromsauren in der That isomorph sind, proportional zusammengesetzte. Allein obgleich eine zweibasische Säure nach der obigen Formel, kennt man von ihr keine Salze, welche noch unersetzten Wasserstoff enthalten und wir stossen bei den chromsauren Salzen wiederum auf Anomalien, für deren Deutung ältere wie neuere Theorien sich unzureichend erweisen, wie wir sogleich entwickeln werden. Eigentliche Chromsäure.

Chromsaure Salze.

Man nimmt zwei Reihen von chromsauren Salzen an: neutrale, gewöhnlich gelb gefärbte und saure, meist orangeroth gefärbte. Dies würde in der That auch der Annahme entsprechen, dass die Chromsäure zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalte, wie dies die oben gegebene hypothetische Formel der Chromsäure, $H_2 Cr_2 O_8$, auch wirklich voraussetzt. Allein nur die Zusammensetzung der sogenannten neutralen Salze entspricht dieser Formel; sie ist nämlich, wenn wir mit R ein beliebiges Metall bezeichnen: $R_2 Cr_2 O_8$ oder $R_2 \ddot{C}r \ddot{O}_4$. Folgerichtig müsste nun die Zusammensetzung der sogenannten sauren chromsauren Salze durch die allgemeine Formel $RHCr_2 O_8$ oder $RH\ddot{C}r \ddot{O}_4$ ausgedrückt werden, allein die Analyse derselben ergiebt, dass sie keinen Wasserstoff enthalten; sie führt zur allgemeinen Formel $RCr_2 O_7$ oder $R_2 \ddot{C}r_2 \ddot{O}_7$. Nun mögen wir uns an die Definitionen der älteren oder neueren Theorien halten, so entspricht dieses Verhältniss durchaus nicht jenem von neutralen und sauren Salzen, denn ein saures Salz wird unter allen Umständen unersetzten Wasserstoff enthalten, denken wir ihn uns darin als Wasser oder als freien Wasserstoff. Schreiben wir die aus den neutralen Salzen sich ableitende Formel der Chromsäure dualistisch und als Hydrat, so ist sie $2\,HO, Cr_2O_6$, das neutrale chromsaure Kali ist dann $2\,KO, Cr_2O_6$, das saure folgerichtig $KO, HO\,.\,Cr_2O_6$, während die Analyse allerdings ergiebt, dass das neutrale chromsaure Kali durch die dualistische Formel $2\,KO, Cr_2O_6$ ausgedrückt werden muss, dagegen aber die Analyse des sogenannten sauren chromsauren Kalis zur Formel KO, Cr_2O_6 führt. In empirische Formeln übersetzt ist die Formel des neutralen chromsauren Kaliums Chromsaure Salze. Theoretisches darüber.

$K_2 \quad Cr_2 \; O_8$

die des sauren: $K \quad Cr_2 \; O_7$

während: $K \; H \; Cr_2 \; O_8$

die Formel eines normalen sauren Salzes wäre. Die atomistisch-molekulare Ausdrucksweise ändert hieran nichts; nach ihr ist:

Neutrales chromsaures Kalium $K_2 \mathfrak{C}r \Theta_4$,
Saures „ „ $K H \mathfrak{C}r \Theta_4$,

während die Analyse des Salzes dafür die atomistisch-molekulare Formel $K_2 \mathfrak{C}r_2 \Theta_7$ giebt. Der Schluss, den man aus allem diesem bei einiger Consequenz ziehen muss, den man bis vor Kurzem aber nicht gezogen hat, ist, dass die sogenannten sauren chromsauren Salze weder saure noch chromsaure Salze überhaupt sind, da sie einerseits keinen Wasserstoff und anderseits neben dem Metall eine Atomgruppe enthalten, welche von der, in den eigentlichen chromsauren Salzen mit den Metallen verbundenen, verschieden ist. Mit anderen Worten, dass sie Salze einer anderen Säure sind, die man als Dichromsäure bezeichnet und empirisch $H Cr_2 O_7$ oder $H_2 Cr_4 O_{14}$ schreibt, wo sie dann nach ersterer Formel als einbasische, nach letzterer als zweibasische Säure erscheint. Ihre atomistisch-molekulare Formel $H_2 \mathfrak{C}r_2 \Theta_7$ fasst sie als letztere auf, obgleich auch hier die Zweibasicität insofern sehr zweifelhaft ist, als nur Salze bekannt sind, die keinen unersetzten Wasserstoff enthalten.

Allgemeine Eigenschaften der chromsauren und dichromsauren Salze.

Die chromsauren und dichromsauren Salze sind alle roth oder gelb, zum Theil sehr schön gefärbt (daher der Name Chrom). In Wasser sind sie zum grossen Theil unlöslich und werden meist beim Glühen zersetzt. Mit den Alkalien bildet die Chromsäure gut krystallisirte, den analogen schwefelsauren Verbindungen isomorphe Salze. Die chromsauren Alkalien sind schön gelb, die dichromsauren prächtig orangeroth gefärbt, dieselben Färbungen zeigen ihre Lösungen. Die chromsauren Alkalien sind in Wasser löslich. In den Auflösungen derselben bewirken die meisten Metalloxyde sehr charakteristische Niederschläge von unlöslichen chromsauren Salzen. Essigsaures Bleioxyd einen schön gelben von chromsaurem Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd einen dunkelrothen von chromsaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydsalze endlich einen hellrothen von chromsaurem Quecksilberoxyd, Barytsalze ebenfalls einen gelben von chromsaurem Baryt und Wismuthoxydsalze einen solchen von chromsaurem Wismuthoxyd.

Durch reducirende Agentien werden die Auflösungen der chromsauren und dichromsauren Salze bei Gegenwart einer stärkeren Säure, von Schwefelsäure z. B. zu Chromoxydsalzen reducirt, auch durch Schwefelwasserstoff erfolgt Reduction.

Von den chromsauren Salzen kommt das chromsaure Bleioxyd natürlich vor, alle übrigen werden künstlich dargestellt.

Besondere Erwähnung verdienen:

Neutrales chromsaures Kali.

Chromsaures Kalium (neutrales chromsaures Kali): $K_2Cr_2O_8$ oder $K_2 \mathfrak{C}r \Theta_4$. Schön hellgelbe, glänzende Krystalle von derselben Form wie die des neutralen schwefelsauren Kaliums, in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Beim Erhitzen schmilzt es.

Das chromsaure Kalium geht auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu seiner Lösung, sogleich in dichromsaures über.

Man erhält es fabrikmässig, indem man den fein gepulverten Chromeisenstein mit Pottasche und Salpeter zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt. Im Kleinen, indem man eine Auflösung von dichromsaurem Kalium so lange mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat.

Das chromsaure Kalium ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen chromsauren Salze und wird ausserdem in der Färberei angewendet.

Chromsaures Ammonium. Neutrales chromsaures Ammoniumoxyd: $2(NH_4)Cr_2O_8$ oder $2(NH_4)CrO_4$, bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Chromsaures Ammonium.

Chromsaures Barium. Chromsaurer Baryt: $Ba_2Cr_2O_8$ oder $Ba''CrO_4$, wird durch Fällung von chromsaurem Kalium mit einem löslichen Barytsalz erhalten, stellt ein hellgelbes, in Wasser schwerlösliches Pulver dar und kommt als gelbe Farbe, zuweilen unter dem Namen gelber Ultramarin in den Handel. Chromsaurer Baryt.

Chromsaures Blei. Chromsaures Bleioxyd: $Pb_2Cr_2O_8$ oder $Pb''CrO_4$. Das chromsaure Blei bildet das Rothbleierz, eines der selteneren Bleierze und stellt als solches entweder sehr schön gelbrothe Krystalle des klinorhombischen Systems, oder derbe körnige Massen dar. Chromsaures Bleioxyd. Rothbleierz.

Künstlich durch Fällung von essigsaurem Blei mit dichromsaurem Kalium dargestellt, ist es ein sehr schön gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches als die schönste gelbe Malerfarbe, unter dem Namen Chromgelb oder Königsgelb bekannt ist. Beim Erhitzen schmilzt das chromsaure Blei ohne Zersetzung und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunrothen, strahligen Masse, welche sich zu einem braunrothen Pulver zerreiben lässt. Dergleichen geschmolzenes chromsaures Blei findet zur Analyse organischer Körper: zur sogenannten Elementaranalyse, Anwendung.

Auch **basisch-chromsaures Blei**: $Pb_2Cr_2O_{10}$ oder $Pb_2Cr_2O_8, 2PbO$ oder $PbCrO_5$, existirt. Es ist zinnoberroth, wird beim Glühen schwarz und nimmt beim Erkalten eine prächtig rothe Farbe an. Man erhält es am besten durch Schmelzen des neutralen chromsauren Blei mit Salpeter. Es findet unter dem Namen Chromroth ebenfalls als Malerfarbe Anwendung. Chromroth.

Dichromsaures Kalium. Saures chromsaures Kali: KCr_2O_7 oder $K_2Cr_2O_7$. Dieses Salz bildet schöne dunkel-orangerothe grosse Krystalle: rechtwinklig-vierseitige Tafeln und Säulen, die sich zu einem gelbrothen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt leicht, ohne sich zu zer- Dichromsaures Kalium.

setzen, schmeckt bitterlich-metallisch, röthet Lackmus und löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe auf. Aus einer heissgesättigten Lösung des Salzes fällt Schwefelsäure Chromsäureanhydrid; mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Chromoxyd-Kali, Wasser und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Sauerstoffgases. Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird es theilweise zu Chromoxyd reducirt, mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt giebt es Chromalaun. Versetzt man eine Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Flüssigkeit mit Aether und einigen Tropfen einer Mischung von dichromsaurem Kalium und concentrirter Schwefelsäure und schüttelt um, so bildet sich Ueberchromsäure, welche den Aether prachtvoll blau färbt, vergl. Seite 571 (empfindliche Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd).

Dichromsaures Kalium erhält man, indem man die Auflösung des chromsauren Kaliums mit Salpetersäure ansäuert und abdampft. Es ist in der Technik zur Herstellung mehrerer wichtiger gelber und rother Farben, in der Medicin als Heilmittel und in der Mikroskopie zur Präparation mikroskopischer Objecte angewandt.

Dichromsaures Ammonium.

Dichromsaures Ammonium (saures chromsaures Ammoniak): $(NH_4)Cr_2O_7$ oder $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Granatrothe in Wasser lösliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen in Chromoxyd verwandeln.

Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern.

Hier sind zunächst nur die Verbindungen des Chroms mit Chlor zu erwähnen. Sie sind:

$Cr\,Cl$ oder $Cr\,Cl_2$ = Chromchlorür,
Cr_2Cl_3 „ Cr_2Cl_6 = Chromchlorid.

Eine der Chromsäure proportionale Verbindung konnte bisher noch nicht dargestellt werden.

Chromchlorür.

Das **Chromchlorür**: $Cr\,Cl$ oder $Cr^{II}Cl_2$ ist sehr wenig beständig, weiss und in Wasser mit blauer Farbe löslich. Man erhält es durch Glühen von Chromchlorid in Wasserstoffgas.

Chromchlorid.

Chromchlorid: Cr_2Cl_3 oder $Cr\,Cl_3$ oder $Cr^{VI}Cl_6$. In Auflösung erhält man das Chromchlorid durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure. Die grüne Lösung verhält sich wie ein Chromoxydsalz. Abgedampft, hinterlässt sie eine grüne zerfliessliche Masse: wasserhaltiges Chromchlorid, $Cr_2Cl_3 + 9\,aq$.

Wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in Chlorgas glüht, so erhält man ebenfalls Chromchlorid in Gestalt prächtiger pfirsichblüthrother glänzender Blätter und Krystallschuppen. Das so erhaltene Chromchlorid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber darin auf.

Zusatz einer Spur Chromchlorür sogleich unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit auf.

Chlorchromsäureanhydrid. Chlorchromsäure: CrO_2Cl oder CrO_2Cl_2. Diese merkwürdige Verbindung, auch wohl Chromacichlorid genannt, erhält man durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges von Kochsalz und chromsaurem Kali mit Schwefelsäure. Chlorchromsäure.

Sie stellt eine blutrothe, bei 120° C. siedende und an der Luft dicke, erstickende gelbrothe Dämpfe ausstossende Flüssigkeit dar. Mit Wasser zersetzt sie sich in Chromsäure und Salzsäure, durch ein glühendes Rohr geleitet zerfällt sie in Chlor, Sauerstoff und Chromoxyd. Mit Schwefel, Phosphor und Alkohol zusammengebracht, detonirt sie und entzündet sie letzteren.

Chlordichromsäure, $H_2Cr_4O_{12}Cl_2$ oder $H_2Cr_2O_6Cl_2$, kann als Dichromsäure betrachtet werden, in welcher 1 Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs durch 2 Atome des einwerthigen Chlors ersetzt ist. Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz, $K_2Cr_2O_6Cl_2$, erhält man durch Kochen einer Auflösung von dichromsaurem Kalium (saurem chromsauren Kali) mit starker Salzsäure. Es stellt grosse dunkelorangerothe zerfliessliche Prismen dar. Chlordichromsäure.

Die übrigen Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern, so das Chromfluorid Cr_2Fl_3 oder $CrFl_3$ und das Chromsuperfluorid: $CrFl_3$ oder $CrFl_6$, die mit Schwefel und Stickstoff u. s. w., bieten für unsern Zweck kein besonderes Interesse dar.

Eine krystallisirte Verbindung von Chrom mit Aluminium erhält man durch Glühen von Chromchlorid mit Aluminium, oder durch Einwirkung von Chromkalium-Chromchlorid auf Aluminium, bei hoher Temperatur. Die Krystalle dieser Legirung sind zinnweiss, sehr schwer schmelzbar und luftbeständig.

Wolfram.

Symb. W. Aequivalentgewicht = 92. Atomgewicht W^{VI} = 184.
Specif. Gewicht 17.

Das Wolfram findet sich in der Natur nur sparsam und nie gediegen, sondern als Wolframsäure an Basen gebunden. Es ist ein stahlgraues, hartes, sprödes, höchst strengflüssiges Metall, welches an der Luft sich nicht verändert, aber als Pulver beim Erhitzen an der Luft zu Wolframsäure verbrennt, auch von Salpetersäure wird es zu Wolframsäure oxydirt. Eigenschaften, Vorkommen, Darstellung.

Man gewinnt es durch Reduction von Wolframsäure mittelst Kohle oder Wasserstoff in sehr hoher Hitze.

Von seinen Verbindungen ist die wichtigste die

Wolframsäure

Wolframsäure oder richtiger **Wolframsäureanhydrid**: WO_3 oder $\overset{VI}{W}O_3$. Dieses Anhydrid stellt ein schön gelbes Pulver dar, welches beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkelgelb färbt und in Wasser und Säuren unlöslich ist. Die eigentliche Wolframsäure ist nicht bekannt, wohl aber zahlreiche Salze derselben, von grosser Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung. Von ihnen sind nur die mit alkalischer Basis löslich. Säuren schlagen aus ihren Auflösungen unreine Wolframsäure nieder. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Wolframsäure zu reducirenden Agentien. Fällt man aus einem löslichen wolframsauren Salz die Wolframsäure und bringt nun in die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Wolframsäure suspendirt ist, Zink und Salzsäure, so erhält man eine tief blau gefärbte Lösung von wolframsaurem Wolframoxyd, welches jedoch bald weiter zu kupferrothem Wolframoxyd: WO_2 oder $\overset{VI}{W}O_2$, reducirt wird; behandelt man wolframsaures Natron mit Wasserstoffgas oder anderen Reductionsmitteln in der Hitze, so bildet sich wolframsaures Wolframoxyd-Natron: $NaWO_4 . WO_2, WO_3$ oder $Na_2\overset{VI}{W}O_4 . \overset{IV}{W}O_2, \overset{VI}{W}O_3$; diese Verbindung stellt metallischglänzende goldgelbe Blättchen dar (Wolframbronze).

Lösliche Wolframsäure erhält man durch Dialyse einer 5procentigen Lösung von wolframsaurem Natron und Salzsäure. Auf dem Dialysator bleibt eine Lösung reiner Wolframsäure, die sich weder durch Wärme, noch durch Säuren zum Gerinnen bringen lässt. Eingedampft stellt sie eine glasartige Masse dar.

Von den wolframsauren Salzen findet sich natürlich der wolframsaure Kalk als Scheelit, der auch künstlich dargestellt werden kann und das wolframsaure Eisenoxydul-Manganoxydul als Wolfram. Letzteres Mineral ist das häufigste Wolframerz und kann ebenfalls auf künstlichem Wege, in den Krystallformen des natürlichen erhalten werden.

Metawolframsäure.

Metawolframsäure nennt man eine polymere Modification der Wolframsäure, welche in Wasser löslich, stark sauer ist, fast nur lösliche krystallisirbare Salze liefert und aus ihren Salzen durch Säuren nicht gefällt wird. Wird ihre Auflösung gekocht oder mit einer Base gesättigt, so geht sie in gewöhnliche Wolframsäure über.

Kieselwolframsäure.

Kieselwolframsäure. Die wolframsauren Salze verbinden sich mit Kieselsäure zu einer eigenthümlichen Classe von Salzen, welche man erhält, indem man die Auflösungen saurer wolframsaurer Salze mit gallertiger Kieselerde kochen lässt. Sie sind meist schön krystallisirt und ihre Lösungen verhalten sich den metawolframsauren Salzen vielfach ähnlich.

Es bilden sich, wie es scheint, bei der oben angegebenen Behandlung verschiedene Säuren, von denen eine auch im freien Zustande darstellbare, nach der Formel $SiO_2, 12\,WO_3$ oder $SiO_2, 12\,\overset{VI}{W}O_3$, eine andere nach der Formel $SiO_2, 10\,WO_3$ zusammengesetzt ist.

Die Kieselwolframsäure, deren Anhydrid $SiO_2, 12\,WO_3$, enthält 4 Aeq. sogenanntes Hydrat- und 29 Aeq. Krystallwasser und wird daher $4\,HO, (SiO_2, 12\,WO_3) + 29\,aq.$ oder empirisch $H_4, SiO_2 . W_{12}O_{40} + 29\,aq.$ geschrieben. Sie bildet dicke quadratische Prismen.

Auch Verbindungen des Wolframs mit Schwefel, Chlor und Stickstoff sind bekannt. Nach dem normalen Chloride $\overline{W}Cl_6$, betrachtet man das Wolfram als sechswerthig.

Wolframstahl. Ein Zusatz von 2 bis 5 Proc. Wolfram erhöht die Härte des Stahls sehr beträchtlich, ohne seine Zähigkeit zu beeinträchtigen. Er wird zu Messern und Schneidewerkzeugen vielfach verarbeitet. Wolframstahl.

Die Wolframsäure wurde von Scheele 1781 als eine eigenthümliche Verbindung erkannt, das Metall selbst aber erst einige Jahre später von den Gebrüdern De-Luyart isolirt.

Die wolframsauren Salze finden in der Technik, so namentlich in der Färberei und beim Zeugdruck mehrfach Anwendung.

Molybdän.

Symb. Mo. Aequivalentgewicht = 46. Atomgewicht $Mo^{VI} = 92$.
Specif. Gewicht 8,64.

Das Molybdän ist ein silberweisses, stark glänzendes, sprödes Metall. Es ist im höchsten Grade strengflüssig, läuft an der Luft allmählich an und verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Molybdänsäure. In Salpetersäure und kochender Schwefelsäure löst es sich auf. Eigenschaften.

Man erhält das Molybdän am besten, durch Reduction des Molybdänchlorids mittelst Wasserstoff in hoher Hitze.

Das Molybdän findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern vorzugsweise an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, ein dem äusseren Ansehen nach dem Graphit sehr ähnliches und früher auch damit verwechseltes Mineral, ausserdem als molybdänsaures Bleioxyd.

Das Molybdän wurde bereits 1778 von Scheele in der Molybdänsäure als eigenthümliches Metall erkannt. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isolirt.

Verbindungen des Molybdäns.

Das Molybdän verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff.

Man kennt ein Molybdänoxydul: MoO oder $Mo\,\Theta$, ein Molybdänoxyd: MoO_2 oder $Mo\,\Theta_2$ und ein Molybdänsäureanhydrid: MoO_3 oder $Mo\,\Theta_3$. Letzteres bietet praktisches Interesse dar.

Molybdänsäure.

Die **Molybdänsäure** oder richtiger das **Molybdänsäureanhydrid**, stellt ein weisses, krystallinisches, stark glänzendes Pulver dar, welches in der Glühhitze schmilzt und sich in offenen Gefässen als weisser Rauch verflüchtigt. In Wasser ist es kaum löslich; auch in Säuren löst sich die geglühte Molybdänsäure wenig auf; die nicht geglühte ist aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. So wie sie im festen Zustande, durch Wasserstoff in hoher Temperatur zu Metall reducirt wird, so wird sie auch in ihren Auflösungen, durch reducirende Agentien leicht in niedrigere Oxyde übergeführt. Mit Zink und Salzsäure versetzt, färbt sie sich blau, indem sie sich dabei in molybdänsaures Molybdänoxyd, Mo_2O_5 oder $Mo_2\Theta_5$, verwandelt; zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxydul nieder.

Molybdänsaure Salze.

Die eigentliche Molybdänsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Nach der Zusammensetzung ihrer normalen Salze müsste ihre Formel $HMoO_4$ oder $H_2Mo\Theta_4$ geschrieben werden. Die molybdänsauren Salze sind farblos oder gelb, meist krystallisirbar und meist in Wasser unlöslich. Nur die molybdänsauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich.

Man stellt die Molybdänsäure durch Auflösen von Molybdän in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak dar, wobei das Ammoniak entweicht und die Molybdänsäure in Gestalt weisser Blättchen zurückbleibt.

Von den molybdänsauren Salzen sind folgende hier besonders zu erwähnen:

Molybdänsaures Ammonium.

Molybdänsaures Ammonium. Dieses Salz hat die Formel: NH_4MoO_4 oder $(NH_4)_2Mo\Theta_4$. Man erhält es durch Auflösen von Molybdänsäure in überschüssigem concentrirten Ammoniak und Fällen der, in einem verschliessbaren Glase enthaltenen Auflösung, mit Weingeist. Es stellt rechtwinklige vierseitige Prismen dar. Wird seine Lösung abgedampft, so verliert es einen Theil seines Ammoniaks und verwandelt sich in dem dichromsauren Ammonium analoges dimolybdänsaures Ammonium: $NH_4Mo_2O_7$ oder $(NH_4)_2Mo_2\Theta_7$, ein weisses krystallinisches Pulver.

ist ein sehr empfindliches Reagens auf Phosphorsäure.

Die Auflösung eines molybdänsäuren Ammoniums, durch Rösten von fein zerriebenem Molybdänglanz (Schwefelmolybdän) und Digestion mit Ammoniak dargestellt und nach der Formel $(NH_4)_3Mo_7O_{24}$ oder $(NH_4)_6Mo_7\Theta_{24}$ zusammengesetzt, verhält sich gegen Phosphorsäure in sehr charakteristischer Weise und wird als das empfindlichste Reagens auf letztere Säure angewendet, besonders dann, wenn die Phosphorsäure in saurer Lösung nachgewiesen werden soll.

Setzt man nämlich zur Auflösung dieses molybdänsauren Ammoniums etwas Salzsäure, so bildet sich ein Niederschlag von Molybdänsäure, der von mehr Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Bringt man nun eine Phosphorsäure haltende Lösung hinzu, so färbt sich die

Flüssigkeit gelb und scheidet beim Erwärmen einen schön gelben Niederschlag ab, der Molybdänsäure, Ammoniak und sämmtliche Phosphorsäure enthält. Man kann sich daher dieses Verhaltens auch zur Trennung der Phosphorsäure bedienen.

Molybdänsaures Blei. Dieses Salz findet sich in der Natur als Gelbbleierz: $PbMoO_4$ oder $Pb^{II}Mo\Theta_4$ in schön gelben tetragonalen Krystallen oder bräunlich gelben derben Massen. Molybdänsaures Blei. Gelbbleierz.

Von den übrigen Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel, Chlor u. s. w. ist das Schwefelmolybdän: MoS_2 oder $\overset{\cdot\cdot}{Mo}S_2$, das verbreitetste Molybdänerz: der Molybdänglanz; das Sulfid MoS_3 oder $\overset{\cdot\cdot}{Mo}S_3$ ist eine Sulfosäure. Mit Chlor bildet das Molybdän ein Chlorür, $MoCl_2$ oder $\overset{\cdot\cdot}{Mo}Cl_4$, und ein Chlorid: $MoCl_3$ oder $\overset{\cdot\cdot}{Mo}Cl_6$; beide sind feste, sublimirbare Körper und werden durch Wasserstoff in starker Glühhitze zu Metall reducirt. Ferner ein Molybdänoxychlorid: $MoClO_2$ oder $\overset{\cdot\cdot}{Mo}Cl_2\Theta_2$ und ein solches nach der Formel $MoCl_2O$ oder $\overset{\cdot\cdot}{Mo}Cl_4\Theta$ zusammengesetzt. Diesen Verbindungen zufolge erscheint das Molybdän sechswerthig. Auch eine Stickstoffverbindung des Molybdäns ist dargestellt.

Vanad. Vanadin.

Symb. V. Aequivalentgewicht = 68,5. Atomgewicht V^{VI} = 137.

Sehr seltenes Metall, als vanadinsaures Blei (Vanadinbleierz) und vanadinsaures Kupfer, ferner als Einmengung in Uranerzen und gewissen schwedischen Eisensorten und Eisenerzen vorkommend. Eigenschaften.

Durch Kalium aus seinen Oxyden reducirt, schwarzgraues Pulver. Mit Sauerstoff bildet es ein Vanadinoxydul, VO oder $\overset{\cdot\cdot}{V}\Theta$, ein Vanadinsesquioxyd, V_2O_3 oder $\overset{\cdot\cdot}{V}_2\Theta_3$ und Vanadinsäure, VO_3 oder $\overset{\cdot\cdot}{V}\Theta_3$, also richtiger Vanadinsäureanhydrid, ein gelbes, rothes oder braunes Pulver, schmelzbar, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich. Verbindungen.

Die vanadinsauren Salze sind weiss, gelb oder roth und meist in Wasser löslich. Vanadinsaures Ammonium ist NH_4VO_4 oder $(NH_4)_2\overset{\cdot\cdot}{V}\Theta_4$ und wird aus seiner Lösung, durch Zusatz von Salmiak als weisses Krystallpulver abgeschieden. Vanadinsaure Salze.

Durch Erhitzen von Vanad im Chlorgasstrome erhält man Vanadinchlorid, VCl_3 oder $\overset{\cdot\cdot}{V}Cl_6$, als eine gelbe flüchtige Flüssigkeit. Demnach erscheint das Vanad sechswerthig.

Das Vanad wurde 1830 von Sefström entdeckt.

Zink.

Symb. Zn. Aequivalentgewicht = 32,5. Atomgewicht Zn^{II} = 65.
Specif. Gewicht 6,8.

Eigenschaften.

Das Zink besitzt eine bläulich-weisse Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein grossblätterig-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 destillirbar. 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 Wasserstoffgasentwickelung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen. Das Eisen wirkt hier dadurch, dass es mit dem Zink eine einfache Kette bildet. Wässerige schweflige Säure wirkt auf Zink derart ein, dass unter Wasserzersetzung Wasser und Schwefelwasserstoff entstehen: $6H + S_2O_4 = 4HO + 2HS$; der Schwefelwasserstoff aber setzt sich mit unzersetzter schwefliger Säure in Pentathionsäure und Wasser um.

Vorkommen und Gewinnung.

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

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.

Geschichtliches. Der Galmey, 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.

Verbindungen des Zinks mit Sauerstoff.

Es ist ein einziges Oxyd des Zinks bekannt, das

Zinkoxyd.

ZnO	ZnΘ
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 40,5.	Molekulargewicht = 81.

Zinkoxyd.

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

Weissglühhitze verflüchtigbar. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydroxyde, dem Zinkhydroxyde oder Zinkoxydhydrat: $ZnHO_2$ oder ZnH_2O_2 oder ZnO, HO, welches man durch Fällung eines Zinksalzes 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 kohlensaurem Zink wird es erhalten. Es wird gegenwärtig fabrikmässig dargestellt und als weisse Oelfarbe für Bleiweiss angewendet. Es empfiehlt sich dafür durch seine Eigenschaft, durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht geschwärzt zu werden und für die Fabrikarbeiter nicht so gesundheitsgefährlich zu sein, wie Bleiweiss. Auch in der Medicin wird es angewendet. Flores Zinci.

Verbindungen des Zinks mit Oxysäuren. Zinksalze.

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

Aus ihren Auflösungen wird das Zink durch kein hineingestelltes Metall, wohl aber durch den galvanischen Strom reducirt. Kaliumhydroxyd fällt daraus Zinkhydroxyd, 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:

Schwefelsaures Zink. Zinksulfat. **Zinkvitriol.** Weisser Vitriol: $Zn_2S_2O_8 + 14\,aq.$ oder $Zn^{II}SO_4 + 7H_2O$ oder $2ZnO, S_2O_6 + 14\,aq.$ Grosse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems und von der Form des Bittersalzes. Beim Erhitzen das Krystall- Schwefelsaures Zink.

wasser verlierend, bei einer Temperatur von wenig mehr wie 100° C. schon 12 Aequivalente, bei höherer Temperatur auch die beiden letzten. Sie schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Das schwefelsaure Zink ist in Wasser leicht löslich. Lässt man es aus dieser Lösung bei 30° C. krystallisiren, so hält es dann 12 Aeq. Krystallwasser.

Findet sich in der Natur zuweilen als secundäres Erzeugniss, wahrscheinlich durch Oxydation von Zinkblende entstanden. Schwefelsaures Zink bildet sich beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure und wird in den Laboratorien aus den Rückständen von der Wasserstoffentwickelung 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 Zinkvitriol oxydirt, gewonnen.

Kohlensaures Zink. Zinkspath o. Galmei.

Kohlensaures Zink. Zinkcarbonat: $Zn_2 C_2 O_6$ oder $Zn^{II} C O_3$ oder $2 Zn O, C_2 O_4$, bildet eines der wichtigsten Zinkerze, den Zinkspath oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weissen oder weissgrauen Rhomboëdern krystallisirt vor. Die derbe Varietät nennt man gewöhnlich Galmei und die krystallisirte, Zinkspath.

Basisch kohlensaures Zink.

Künstlich erhält man kohlensaures Zink durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Natrium als weissen Niederschlag, der aber kein reines neutrales kohlensaures Zink, sondern basisch kohlensaures Zink ist, zusammengesetzt nach der Formel: $Zn_2 C_2 O_6 . 3 Zn H O_2$, sonach eine Verbindung von neutralem kohlensauren Zink mit Zinkhydroxyd.

Zinkglas.

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

Schwefelsaures Zink. Kalium.

Die Zinksalze bilden gern Doppelsalze; so verbindet sich z. B. das schwefelsaure Zink mit Kalium zu dem Salze:

$$Zn K S_2 O_8 + 6 \text{ aq. oder } Zn S O_4 . K_2 S O_4 + 6 H_2 O \text{ oder}$$
$$Zn O, K O, S_2 O_6 + 6 \text{ aq.},$$

welches in grossen, wohlausgebildeten Krystallen anschiesst.

Haloidsalze des Zinks.

Chlorzink.

Chlorzink: $Zn Cl$ oder $Zn Cl_2$. Im wasserfreien Zustande weissgraue, halbdurchsichtige Masse, leicht schmelzbar und in starker Glühhitze flüchtig und sublimirbar. An der Luft zerfliesst es und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser auf. Die wässerige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend und wirkt im concentrirten Zustande ätzend. Auch in Alkohol ist das Chlorzink löslich. Aus der wässerigen 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 Zink und Chlorcalcium, in wasserhaltigem Zustande durch Auflösen von Zink in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung.

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

Jodzink: ZnJ oder ZnJ_2. Farblose, leicht schmelzbare Masse, beim Erhitzen in wohlausgebildeten schönen, nadelförmigen Krystallen sublimirend, in Wasser leicht löslich, selbst zerfliesslich und aus der wässerigen Lösung in Octaëdern anschiessend. Entsteht leicht bei der Einwirkung beider Stoffe aufeinander in der Wärme. In wässeriger Lösung erhält man, es beim Vermischen von Jod, Zink und Wasser, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Die wässerige Lösung schmeckt schwach säuerlich. Jodzink.

Verbindungen des Zinks mit Schwefel.

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

Schwefelzink: ZnS oder ZnS. 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 Zinks mit Kohle erhalten werden, schwieriger durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefelblumen. Schwefelzink

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 Schwefelzink wurde als Mineral aufgefunden und Würtzit 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 Zink, Flussspath und Schwefelbaryum. findet sich in der Natur als Zinkblende.

Legirungen des Zinks.

Legirungen des Zinks.

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

Das Zink wird von der neueren Theorie als zweiwerthiges Metall betrachtet.

Cadmium.

Symb. Cd. Aequivalentgewicht = 56. Atomgewicht Cd^{II} = 112. 1 Atom = 2 Vol. Molekulargewicht Cd = 112. 1 Atom = 1 Molekül. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes. Wasserstoff = 1) 56. Specif. Gewicht 8,7

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Cadmiums sind denen des Zinks so ähnlich, dass es genügen wird, nur die abweichenden anzuführen.

Das Cadmium ist schwerer wie Zink, mehr rein weiss, auch in der Kälte vollkommen geschmeidig, leichter schmelzbar: bei 315° C., 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.

Vorkommen und Gewinnung.

Es ist ein in der Natur sehr selten vorkommendes Metall. Gediegen findet es sich gar nicht, meist als Oxyd als Einmengung gewisser Zinkerze (Sachsen, Derbyshire), auch als Schwefelcadmium in vielen Zinkblenden und als selbstständiges Mineral.

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

Geschichtliches.

Geschichtliches. Es wurde gleichzeitig 1818 von Stromeyer und Hermann entdeckt. Von ersterem wurden seine chemischen Verhältnisse genauer studirt.

Verbindungen des Cadmiums.

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

Cadmiumoxyd.

Cadmiumoxyd: CdO oder CdO, ist ein braunes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, sein Hydroxyd aber, $CdHO_2$ oder CdH_2O_2 oder CdO, HO, ist weiss. In Säuren leicht löslich.

Cadmiumsalze.

Die Cadmiumsalze sind farblos, zum Theil in Wasser löslich und werden beim Glühen zersetzt; die in Wasser löslichen röthen Lackmus.

Aus ihren Auflösungen reducirt Zink metallisches Cadmium. Kaustisches Kali oder Natron fällen daraus Cadmiumhydroxyd, welches in überschüssigem Kali unlöslich ist, dagegen löst sich das gefällte Hydroxyd in Ammoniak leicht und vollständig wieder auf. Durch Schwefelwasserstoff wird aus den Auflösungen der Cadmiumsalze sehr schön gelbes Schwefelcadmium gefällt, während das Schwefelzink weiss ist.

Schwefelsaures Cadmium: $Cd_2S_2O_8$ oder $\overline{C}d''S\,\overline{O}_4$, krystallisirt mit 8 Aeq. Krystallwasser leicht und in grossen Krystallen. Es ist isomorph mit dem schwefelsauren Didym- und Yttriumoxyd.

Schwefelcadmium: CdS oder $\overline{C}dS$, 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 Kilpatrik in Schottland. Künstlich erhält man Greenockit in hexagonalen Prismen durch Zusammenschmelzen eines Gemenges gleicher Theile von schwefelsaurem Cadmium, Flussspath und Schwefelbaryum. Durch Fällung einer Cadmiumsalzauflösung 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. Schwefelcadmium. Greenockit.

Eine Legirung von Cadmium mit Quecksilber hat in der Zahnheilkunde, als Masse zum Plombiren der Zähne, Anwendung gefunden. Legirungen von 2 Thln. Cadmium, 1 Thl. Blei und 4 Thln. Zinn (Wood'sche Legirung) sind sehr leicht schmelzbar.

Cadmium wird ebenfalls als zweiwerthig betrachtet.

Indium.

Symb In. Aequivalentgewicht = 35,9? 36,8? Atomgewicht In^{II} = 71,8? 73,6?
Specifisches Gewicht 7,1 bis 7,36.

Ein sehr seltenes, in gewissen Zinkerzen in sehr geringer Menge vorkommendes, noch wenig studirtes Metall.

Weiss, in der Farbe dem Platin ähnlich, weicher als Blei und auf Papier stark abfärbend. An der Luft behält es seinen Glanz und verbrennt, bis zur Rothgluth erhitzt, mit violettblauem Licht zu Oxyd, welches die Wände des Gefässes gelb beschlägt. Eigenschaften und Verbindungen.

In Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwickelung.

Von den Verbindungen desselben kennt man ein Indiumoxyd, InO oder $In\overline{O}$, welches strohgelb ist und sich beim Erhitzen vorübergehend braun färbt; es ist löslich in Säuren, mit denen es die Indiumsalze bildet und leicht durch Kohle und Wasserstoff reducirbar. Ferner ein Indiumhydroxyd, $InHO_2$ oder $In\overline{H}_2\overline{O}_2$, welches durch Kali und

Ammoniak aus den Lösungen der Indiumsalze als weisser Niederschlag gefällt wird, Schwefelindium, InS oder $In^{\prime\prime\prime}S$, welches als dunkelgelber Niederschlag aus essigsauren Lösungen des Metalls (nicht aus mineralsauren) gefällt wird, endlich ein leicht sublimirbares weisses Indiumchlorid, $InCl$ oder $InCl_3$.

Das Metall und seine Salze geben im Spectralapparat zwei charakteristische Linien, von denen eine, jenseits der Fraunhofer'schen Linie F, bei 115 (Natriumlinie bei 50) liegende blau, eine zweite schwächere bei 184 der Scala liegende, violett ist. Dieses Verhalten hat zur Entdeckung des Metalls durch Reich und Richter 1863 geführt. Das Indium ist so wie Zink und Cadmium wahrscheinlich zweiwerthig.

Blei.

Symb. Pb. Aequivalentgewicht = 103,5. Atomgewicht $Pb^{\prime\prime} = 207$.
Specifisches 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° 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 verwandelt sich allmählich in ein gelblichgraues Pulver: die Bleiasche, ein Gemenge von Bleisuboxyd und Bleioxyd, welches sich bei fortgesetztem Erhitzen vollständig in gelbes Bleioxyd verwandelt.

Verhalten zu feuchter Luft und zu Wasser bei Gegenwart von Luft.

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 (Bleihydroxyd), welches zum Theil in 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 kohlensaures Blei. Es ist wichtig, zu wissen, dass diese

Oxydation in 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.

Von Salpetersäure wird das Blei unter Entwickelung rother Dämpfe sehr rasch zu salpetersaurem Blei aufgelöst; in Schwefelsäure ist es unlöslich, wird aber durch dieselbe in der Wärme in schwefelsaures Blei 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 organischen Säuren.

Vorkommen. Gediegenes 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. Vorkommen.

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, während das Blei sich geschmolzen auf den Herden, unter der aus Schwefeleisen bestehenden, 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 Schwefelblei entsteht, während das fremde Gestein zu Schlacke schmilzt. Das unzersetzte Schwefelblei, der sogenannte Bleistein, wird abermals geröstet und noch einmal verschmolzen. Gewinnung.

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 Herden: sogenannten Treibherden, 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.

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 in Aequivalentgewichtsformeln folgende:

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

Ausserdem ist noch ein Oxyd des Bleies bekannt, die Mennige: Pb_3O_4, über dessen rationelle Formel man aber nicht einig ist, indem nach Einigen dieses Oxyd eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd ist: PbO, Pb_2O_3, während nach Anderen seine Formel $2PbO, PbO_2$ geschrieben werden müsste, 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 — Aequivalentgewichtsformel. $Pb_2\Theta$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 215. Molekulargewicht = 430.

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° C. unter Luftabschluss ($Pb_2O = PbO + Pb$).

Wird durch Glühen von oxalsaurem Blei bei Luftabschluss erhalten.

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

Bleioxyd.

PbO — Aequivalentgewichtsformel. $Pb\Theta$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 111,5. Molekulargewicht = 223.

Bleioxyd.

Das Bleioxyd stellt ein bald citronen-, bald röthlichgelbes Pulver 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 Hydroxyde, dem

Bleihydroxyd oder Bleioxydhydrat: $PbHO_2$ oder PbH_2O_2 oder PbO, HO, welches man als weissen flockigen Niederschlag, durch Fällen eines Bleisalzes mit Ammoniak, oder Natron erhält. Es verliert beim Glühen Wasser und geht in reines Bleioxyd über. Das Bleihydroxyd ist etwas in Wasser und ziemlich leicht in überschüssigem Kali und Natron, auch in Kalkhydrat löslich. Bleioxydhydrat.

Es ist eine Salzbase und liefert mit Säuren die Bleisalze. 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 kohlensauren oder salpetersauren Bleies. 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 kohlensauren Salzes gewonnen wird. Bleiglätte und Massicot.

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

Verbindungen des Bleies mit Oxysäuren. Bleisalze.

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

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

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. Bleisalze sind heftige Gifte.

Einige Bleisalze finden sich im Mineralreiche.

Die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaures Blei findet sich in der Natur als Weissbleierz.

Kohlensaures Blei. Kohlensaures Bleioxyd. Bleicarbonat: $Pb_2C_2O_6$ oder $Pb''CO_3$ oder $2PbO, C_2O_4$. 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 Bleisalzes 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 Blei mit Bleioxydhydrat verbunden, ist also gewissermaassen ein basisches Salz, gewöhnlich nach der Formel: $Pb_2C_2O_6 . PbHO_2$ zusammengesetzt. Es wird im Grossen fabrikmässig dargestellt und zwar, indem man durch eine Auflösung von basisch-essigsaurem Blei 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-essigsaures Blei, welches durch die Kohlensäure in kohlensaures Blei umgesetzt wird. Das Freiwerden der Essigsäure bedingt neue Bildung von basisch-essigsaurem Blei, welches abermals in kohlensaures Blei verwandelt wird und so fort.

Das käufliche Bleiweiss ist meist mit Schwerspath und Kreide vermischt.

Schwefelsaures Blei findet sich natürlich als Bleivitriol.

Schwefelsaures Blei. Schwefelsaures Bleioxyd. Bleisulfat: $Pb_2S_2O_8$ oder $Pb''SO_4$ oder $2PbO, S_2O_6$. 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 Bleisalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen.

Das schwefelsaure Blei ist in Wasser sehr wenig löslich, auch in Säuren wenig, 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 Blei nicht zersetzt, es schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht, wird es zu metallischem Blei reducirt, unter gleichzeitiger Entwickelung 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 Blei reducirt werden, und zwar durch Zink in einer Chlornatriumlösung: $Pb_2S_2O_8 + 2NaCl + 2Zn = Na_2S_2O_8 + 2ZnCl + 2Pb$.

Salpetersaures Blei. Salpetersaures Bleioxyd. Bleinitrat: $PbNO_6$ oder $Pb''2N\Theta_3$ oder PbO, NO_5. 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. 130). Man erhält das salpetersaure Blei durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure. Salpetersaures Blei.

Phosphorsaures Blei. Phosphorsaures Bleioxyd. Bleiphosphat: Pb_3PO_8 oder $Pb_3''2P\Theta_4$ oder $3PbO, PO_5$. Diese Verbindung erhält man durch Fällung von essigsaurem Blei mit dreibasisch phosphorsaurem Natrium in Gestalt eines weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlags. Auf Kohle erhitzt, verwandelt sich das Salz in pyrophosphorsaures Blei Pb_2PO_7, welches beim Erkalten der Probe krystallinisch erstarrt, während das dritte Aequivalent Blei reducirt wird. Die verschiedenen Varietäten des Pyromorphits, namentlich des Grün- und Braunbleierz, enthalten phosphorsaures, oder arsensaures Blei als einen Bestandtheil. Es können sich in ihnen Phosphorsäure und Arsensäure entweder ganz oder theilweise vertreten. Phosphorsaures Blei.

Kieselsaures Blei. Kieselsaures Bleioxyd. Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen zu schweren Gläsern zusammen. Wegen dieses Umstandes löst Bleioxyd in der Glühhitze die Masse der Thontiegel und Thongefässe auf. Das kieselsaure Blei 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 Blei

Verbindungen des Bleioxyds mit Basen.

Gegen starke Basen, wie namentlich die Alkalien und alkalischen Erden, verhalten sich Bleioxyd und Bleihydroxyd gewissermaassen als Säuren. Sie lösen sich nämlich in kaustischen Alkalien, auch in kohlensauren 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. Verbindungen des Bleioxyds mit Basen.

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 Bleioxyd in Kalkwasser.

Bleioxydkalk.

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	$Pb_2\Theta_3$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 231. Molekulargewicht = 462.

Bleisesquioxyd.

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 Bleisalz der angewandten Säure und in Bleisuperoxyd.

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

Bleisuperoxyd.

PbO_2	$Pb\Theta_2$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 119,5. Molekulargewicht = 239.

Bleisuperoxyd

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 schwefelsaures Blei verwandelt (vergl. Seite 162). Ueberhaupt tritt es an diejenigen Säuren, welche fähig sind, sich höher zu oxydiren, Sauerstoff ab und giebt mit der nun neu gebildeten Säure ein Bleisalz. 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 Blei 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 Blei bildet, während Bleisuperoxyd als braunes Pulver sich abscheidet. Reiner erhält man es durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Blei mittelst reinen kohlensauren Natriums und Einleiten von Chlorgas in die dünne breiige Masse, bis alles kohlensaure Blei 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 Blei 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	$\dot{P}b_3\ddot{O}_4$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 342,5. Molekulargewicht = 685.

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. Mennige.

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

Haloidsalze des Bleies.

Chlorblei: $PbCl$ oder $PbCl_2$. 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, hornartigen Masse erstarren. Das Chlorblei ist in Wasser, wenngleich ziemlich schwierig, löslich. Am leichtesten erhält man das Chlorblei durch Behandlung von Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure, oder auch wohl durch Vermischen der Lösung eines Bleisalzes mit Chlornatriumlösung oder Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Chlorblei als dicker weisser krystallinischer Niederschlag absetzt. Chlorblei.

Bleioxyd-Chlorblei.

Das Chlorblei verbindet sich mit Bleioxyd. Eine solche Verbindung, nach der Formel $PbCl, 2PbO$ oder $PbCl_2 Pb\Theta$ 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: $PbCl, 7PbO$ oder $PbCl_2 7Pb\Theta$; eine Verbindung: $PbCl, PbO$ oder $2PbCl_2. Pb\Theta$ erhält man durch Vermischen einer warmen Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser. Chlorblei ist auch ein Bestandtheil der Pyromorphite (vergl. S. 595).

Jodblei.

Jodblei: PbJ oder PbJ_2. Das Jodblei stellt ein schön gelbes, schweres Pulver dar, welches beim Erwärmen, unter Entwickelung 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 Jodblei durch Fällung eines löslichen Bleioxydsalzes mit Jodkalium.

Bromblei: $PbBr$ oder $PbBr_2$,

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

Schwefelblei.

Einfach-Schwefelblei: PbS oder PbS. 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 Erhitzen an der Luft verwandelt es sich grossentheils in Bleioxyd und schwefelsaures Blei, es kann sich dabei aber auch metallisches Blei bilden, da unzersetztes Schwefelblei durch das gebildete Bleioxyd, oder auch wohl das schwefelsaure Blei in metallisches Blei und schweflige Säure umgesetzt wird: ($2PbS + 4PbO = 6Pb + S_2O_4$; $Pb_2S_2O_8 + 2PbS = 2S_2O_4 + 4Pb$). Man benutzt diese Umsetzungen im Bleihüttenbetrieb. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Schwefelblei zu schwe-

felsaurem Blei oxydirt, durch Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff umgesetzt.

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

Selenblei: PbSe oder PbSe. Das Selenblei findet sich als Mineral, welches Selenblei oder auch 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 Blei löslich. Selenblei.

Legirungen des Bleies.

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

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.

Das Blei wird von der neueren Theorie als zweiwerthiges Element betrachtet.

Thallium.

Symb. Tl. Aequivalentgewicht = 204. Atomgewicht Tl^{I} = 204.
Specif. Gewicht 11,86.

Das Thallium ist ein dem Blei sehr ähnliches Metall; es besitzt auf 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. Eigenschaften.

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, im Schlamme der Bleikammern gewisser Schwefelsäurefabriken, namentlich jener zu Lille, Oker am Harze und Aachen und in der Nauheimer Soole. Auch im Lepidolith und Glimmer hat man es aufgefunden.

Darstellung.

Darstellung. Bisher wurde das Thallium aus Schwefelkiesen und aus gewissen Soolmutterlaugen, wie der Nauheimer, aus Rohschwefel, dem Schlamme der Schwefelsäurefabriken, Kupferkiesen, 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 unvollkommen gekannt. Man kennt zwei Oxyde desselben.

Thalliumoxydul.

Das **Thalliumoxydul**: TlO oder Tl_2O, ist gelb, in Wasser löslich und eine starke Salsbase, reagirt alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an und ist im festen Zustande gelb oder schwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht.

Thalliumoxyd: TlO_3 oder Tl_2O_3, das höhere Oxyd des Thalliums, besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in starken, nicht zu sehr verdünnten Säuren zu Thalliumoxydsalzen auf. Es ist ein braunes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, welches geglüht in Thalliumoxydul übergeht.

Thalliumoxydulsalze.

Die **Thalliumoxydulsalze** sind zum grossen Theil löslich, namentlich auch das schwefelsaure und kohlensaure 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 Kalium chromsaures Thalliumoxydul, in überschüssigem Alkali wenig löslich. Besonders charakteristisch für die Thalliumoxydulsalze und überhaupt für die Thalliumverbindungen ist ihr Flammenspectrum. Dasselbe zeigt nämlich auf schwarzem Grunde eine einzige hellgrüne Linie von grosser Intensität. Dieselbe liegt zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* des Sonnenspectrums und bei 68 der Scala (Natriumlinie bei 50). Dies Verhalten hat zur Entdeckung des Thalliums geführt.

Von den sonstigen Verbindungen des Thalliums sind nachstehende zu erwähnen.

Thalliumchlorür: $Tl\,Cl$, ist ein weisser, dem Chlorsilber ähnlicher Körper; das **Thalliumchlorid**: $Tl\,Cl_3$, stellt ein blassgelbes krystallinisches Pulver, oder schön gelbe sechsseitige Blätter dar, **Jodthallium**: $Te\,J$, ein röthlich gelbes, **Schwefelthallium**: $Tl\,S$ oder $Tl_2\,S$, einen schwarzbraunen in Salzsäure schwierig löslichen Niederschlag, der in der Wärme schmilzt und bei höherer Temperatur sich verflüchtigt.

Die Thalliumverbindungen sind sehr giftig.

Ein Zusatz von kohlensaurem Thalliumoxydul zu Glassätzen liefert Gläser von grösserem Brechungscoefficienten, als sonst bisher dargestellt wurden.

Die Werthigkeit des Thalliums ist controvers. Wir haben es als einwerthig angenommen, obgleich es im Oxyde und Chloride dreiwerthig erscheint. Seine Stellung im System ist überhaupt eine sehr schwankende, da seine Verbindungen, bei vielen Analogien mit den Alkalien, andererseits sich wieder mehr denen der schweren Metalle nähern.

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

Wismuth.

Symb. Bi. Aequivalentgewicht = 208. Atomgewicht Bi^{III} = 208. Specif. Gew. 9,9.

Das Wismuth ist weiss mit einem Stich ins Röthliche, von ausgezeichnetem Metallglanz und grossblätterig-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. Es ist isomorph dem Antimon und Arsen. Das Wismuth besitzt eine geringe Härte, ist aber spröde und lässt sich deshalb leicht pulvern. Es schmilzt leicht, schon bei 264° C. und ist in der Weissglühhitze flüchtig. Eigenschaften.

An trockener Luft verändert sich das Wismuth nicht, 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 Vorkommen.

in Verbindung mit Schwefel als Schwefelwismuth kommt es vor, seltener als Oxyd.

Gewinnung. 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., beigemengt. 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.

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

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxyde des Wismuths bekannt. In Aequivalentformeln:

		Wismuth	:	Sauerstoff
BiO_2 =	Wismuthoxydul . . .	208	:	16
BiO_3 =	Wismuthoxyd . . .	208	:	24
BiO_5 =	Wismuthsäure . . .	208	:	40

Es ist ausserdem noch ein Wismuthsuperoxyd, BiO_4 dargestellt, aber nicht genauer studirt.

Wismuthoxydul.

BiO_2 — Aequivalentgewichtsformel. $Bi\Theta$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 224. Molekulargewicht = 224.

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. Es ist eine nur sehr schwache Salzbase.

Wismuthoxyd.

BiO_3 — Aequivalentgewichtsformel. $Bi_2\Theta_3$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 232. Molekulargewicht = 464.

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 Bleioxyd, die Masse der Schmelztiegel 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 **Wismuthhydroxyd** oder Wismuthoxydhydrat: BiH_3O_6 oder BiH_3O_3 oder $BiO_3, 3HO$, fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung von Wismuthoxydsalzen mit einem kaustischen 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 Wismuths mit Oxyäuren. Wismuthoxydsalze.

Wismuthoxydsalze.

Die Wismuthsalze 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 wässerigen 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 Kalium erzeugten Niederschlags in verdünnter Salpetersäure, endlich dadurch, dass sie bei der Reduction auf Kohle, vor dem Löthrohr ein sprödes Metallkorn geben.

Die Wismuthoxydsalze sind giftig.

Die Wismuthoxydsalze sind ziemlich heftige Gifte.

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

Im Mineralreiche kommen von den Wismuthsalzen das kohlensaure als Bismuthit und kieselsaures Wismuthoxyd als Wismuthblende vor.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd.

Salpetersaures Wismuth. Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd: $Bi\,3\,NO_6 + 9$ aq. oder $Bi^{III}\,3\,N\Theta_3 + 4^1/_2\,H_2\,\Theta$ oder $BiO_3, 3\,NO_5 + 9$ 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.

Basisch-salpetersaures Wismuth. Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd. Magisterium Bismuthi. Schminkweiss: $Bi\,NO_6 + aq.$ oder $Bi_2\,2\,N\Theta_3 + H_2\Theta$ oder $BiO_3, NO_5 + aq.$ 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.

$Bi\,O_5$	$Bi_2\,O_5$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 248.	Molekulargewicht = 496.

Wismuthsäure.

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

Man erhält die Wismuthsäure, indem man in concentrirte Kalilauge, in der sich Wismuthhydroxyd (Wismuthoxydhydrat) suspendirt befindet, Chlorgas einleitet. Die niederfallende Wismuthsäure wird durch verdünnte Salpetersäure in der Kälte, von Kali und Wismuthoxyd befreit.

Wismuthsaure 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: $Bi\,O_3, Bi\,O_5$ oder $Bi_2\,O_8$, hat man früher für ein eigenthümliches Oxyd, für Wismuthsuperoxyd, $Bi\,O_4$, gehalten.

Haloidsalze des Wismuths.

Haloidsalze des Wismuths.

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

Die Verbindungen des Wismuths mit Chlor, sind dem Oxydul und Oxyd proportional zusammengesetzt. Nämlich:

$BiCl_2$ = Wismuthchlorür,
$BiCl_3$ = Wismuthchlorid.

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

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: $BiCl_3 + 2\,aq$. In dieser Form erhält man es auch durch Auflösen des Metalls in Königswasser und Abdampfen der Lösung. Wismuthchlorid.

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: $BiCl_3$, $2\,BiO_3$, sogenanntes Wismuthoxychlorid.

Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Tellur.

Schwefelwismuth: BiS_3 oder Bi_2S_3 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. Schwefelwismuth.

Tellurwismuth: $BiTe_3$ oder Bi_2Te_3. Diese Verbindung bildet ein sehr seltenes Mineral, den Tetradymit, der derbe Massen von körnigem Gefüge, oder hexagonale, gewöhnlich tafelartige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanz bildet. Es findet sich hauptsächlich in Norwegen, Ungarn und Siebenbürgen und enthält gewöhnlich noch Schwefel und Selen, zuweilen auch Silber. Tellurwismuth.

Legirungen des Wismuths.

Das Wismuth legirt sich mit sehr vielen Metallen und ist ein Bestandtheil mehrerer technisch sehr wichtiger Legirungen. Die Legirungen des Wismuths mit Blei und Zinn sind ausserordentlich leicht schmelzbar, 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 Legirungen des Wismuths.

aus denselben Metallen bestehende Legirung zum Löthen: das sogenannte Wismuthloth. Eine Legirung aus gleichen Theilen Wismuth, Zinn und Blei dient dazu, um Abklatsche (Clichès) von Holzschnitten zu machen. Eine Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber dient zum Einspritzen anatomischer Präparate.

Das Wismuth wird als dreiwerthiges Metall betrachtet.

Kupfer.

Symb. Cu. Aequivalentgewicht = 31,7. Atomgewicht Cu^{II} = 63,4.
Specifisches Gewicht 8,8 bis 8,9.

Eigenschaften.

Das Kupfer ist ein Metall von sehr charakteristischer Farbe, die gewöhnlich 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, auswalzen und zu Drähten ausziehen, die eine sehr grosse Zähigkeit besitzen; während z. B. ein 2 Millimeter dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 Kilogrammen (18 Zollvereinspfund) reisst, reisst ein ebenso dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 140 Kilogrammen. Das Kupfer gehört zu den strengflüssigen Metallen, denn es schmilzt erst bei anfangender Weissglühhitze.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydirt es sich an feuchter an der Oberfläche ziemlich rasch, indem es sich mit einem grünen Ueberzuge, dem sogenannten Grünspahn (basisch-kohlensaurem 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, auch in Weissglühhitze nur sehr wenig. Es ist daher in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich; concentrirte löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Kupfer, Salpetersäure zu salpetersaurem Kupfer unter Entwickelung von Stickoxydgas, Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwickelung 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. 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. Vorkommen.

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 Schwefelkupfer haltenden 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. Gewinnung.

Chemisch reines Kupfer erhält man in compacten Massen, am einfachsten durch den sogenannten galvanoplastischen Process, indem man nämlich eine Kupferlösung 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 Wasserstoffgasstrome bei mässiger Hitze.

Geschichtliches. Das Kupfer ist schon seit dem Alterthume bekannt. Nach der Insel Cypern, woher es vorzugsweise bezogen wurde. Geschichtliches.

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.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxyde des Kupfers bekannt.

In Aequivalentformeln:		Kupfer	Sauerstoff
Cu_2O	= Kupferoxydul	63,4	: 8
CuO	= Kupferoxyd	31,7	: 8
Cu_2O_3	= Kupfersäure	63,4	: 24

Nur die beiden ersten Oxyde sind näher studirt.

Kupferoxydul.

Cu_2O	$\mathfrak{C}u_2\mathfrak{O}$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 71,4.	Molekulargewicht = 142,8.

Kupferoxydul.

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 wenngleich 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 Kupferhydroxydul oder Kupferoxydulhydrat in Gestalt eines lehmgelben bis pomeranzengelben Pulvers ab, welches beim Trocknen an der Luft blau wird, indem es sich in Kupferoxydhydrat verwandelt. Das Kupferoxydul färbt die Glasflüsse roth, es wird daher zur Darstellung rother Gläser verwendet.

Kupferoxydulsalze.

Kupferoxydulhydrat.

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	$\mathfrak{C}u\,\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 39,7.	Molekulargewicht = 79,4.

Kupferoxyd.

Auch das Kupferoxyd kommt im Mineralreiche, wenngleich 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 Kupfers, auch wohl durch Glühen von Kupferdrehspähnen an der Luft, oder im Sauerstoffgase.

Kupferoxydhydrat.

Kupferhydroxyd oder Kupferoxydhydrat: $CuHO_2$ oder $\mathfrak{C}u_2H_2\Theta_2$ oder 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 Wasser, 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 gefällt 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, die eigentliche Basis der Kupferoxydsalze, löst sich sehr leicht in jenen Säuren, mit welchen es lösliche Salze bildet, auch in Ammoniak löst es sich mit sehr schön blauer Farbe auf. Das Kupferoxyd färbt die Gläser grün.

Verbindungen des Kupfers mit Oxysäuren.
Kupferoxydsalze.

Kupferoxydsalze.

Die Kupferoxydsalze sind im wasserfreien Zustande meist weiss, dagegen im wasserhaltenden sehr charakteristisch blau oder grün gefärbt, 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 den Gallensteinen, in der Leber einiger wirbellosen Thiere und im Blute von Limulus Cyclops. Die wichtigeren Kupferoxydsalze sind folgende:

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd

Basisch-kohlensaures Kupfer. Basisches Kupfercarbonat. Basisch-kohlensaures Kupferoxyd: $Cu_4C_2O_{10}H_2$ oder $Cu_2CO_5H_2$ oder $2\,CuO, C_2O_4 . 2\,CuO, HO$. 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 Sibiren findet sich der Malachit und zwar in so grosser Menge, dass er dort als Kupfererz zur Ausbringung des Kupfers verwendet wird.

bildet den Malachit.

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

Künstlich erhält man das basisch-kohlensaure Kupfer 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 Mineralgrün Anwendung findet. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Verlust seines Wassergehaltes schwarzbraun.

Man kann dieses Salz auch betrachten als eine Verbindung von neutralem kohlensauren Kupferoxyd mit Kupferhydroxyd, wo dann seine Formel $Cu_2C_2O_6 . 2\,(CuHO_2)$ oder $Cu''CO_3 . CuH_2O_2$ 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. Kupferlasur

Die Formel dieser Verbindung ist: $Cu_2 C_2 O_6 . Cu H O_2$ oder $2 (Cu C O_3) . Cu H_2 O_2$; es unterscheidet sich sonach dieses Salz von dem vorigen dadurch, dass darin 1 Aeq. neutrales kohlensaures 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. ist die unter dem Namen Bergblau bekannte Malerfarbe.

Schwefelsaures Kupfer. Schwefelsaures Kupferoxyd. Kupfersulfat. Kupfervitriol. Blauer Vitriol: $Cu_2 S_2 O_8 + 10$ aq. oder $Cu'' S O_4 + 5 H_2 O$ oder $2 Cu O, S_2 O_6 + 10$ aq. Dieses Salz ist von allen Kupfersalzen das wichtigste. Schwefelsaures Kupferoxyd.

Das schwefelsaure Kupfer stellt meist grosse, wohlausgebildete, hellblaue, durchsichtige glänzende Krystalle des klinorhombischen Systems dar, die 10 Aeq. Krystallwasser enthalten und an der Luft, wobei sie weiss werden, oberflächlich verwittern. Vorsichtig erhitzt, verliert der Kupfervitriol erst 8 Aeq. Krystallwasser, dann bei stärkerem Erhitzen auch die beiden letzten 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, 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, metallisches 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 Kystallisirenlassen 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 Kystallisirenlassen. 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.

Gemischter Vitriol.

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.

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.

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 Kupfer mit 4 Aeq. Ammoniak erscheinen lässt. Ihre Formel ist nämlich: $Cu_2S_2O_8 . 4NH_3 + 2$ aq. oder $\text{Cu}''S\Theta_4 . 4NH_3 + H_2\Theta$ oder $2\,CuO, S_2O_6 . 4NH_3 + 2$ aq.

Basisch-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. 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 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.

löst Pflanzenzellstoff auf.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Salpetersaures Kupfer. Salpetersaures Kupferoxyd. Kupfernitrat: $CuNO_6 + 5$ aq. oder $\text{Cu}''2N\Theta_3 + 5H_2\Theta$ oder $CuO, NO_5 + 5$ aq. 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 Kupfer. Salpetrigsaures Kupferoxyd. Kupfernitrit: $CuNO_4$ oder $\mathfrak{C}u\,2N\Theta_2$ oder CuO,NO_3. Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer bildet sich salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak, welches in blauvioletten Prismen krystallisirt und beim Trocknen in salpetrigsaures Kupferoxyd übergeht. Durch Schlag und Stoss detonirt es. Salpetrigsaures Kupferoxyd.

Phosphorsaures Kupfer. Die Phosphorsäure verbindet sich mit Kupfer in mehreren Verhältnissen. Einige dieser Verbindungen kommen im Mineralreiche krystallisirt vor. So der Libethenit, Phosphorocalcit, Trombolith. Phosphorsaures Kupferoxyd.

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

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

Arsenigsaures Kupfer. Eine Verbindung von arseniger Säure mit Kupfer 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. Arsenigsaures Kupferoxyd.

Kieselsaures Kupfer bildet den Dioptas oder Kupfersmaragd, ein sehr seltenes, in Sibirien vorkommendes, in smaragdgrünen Rhomboëdern krystallisirtes Mineral, und den Kiesel-Malachit, ein derbes Mineral. Kieselsaures Kupferoxyd.

Haloidsalze des Kupfers.

Von diesen heben wir nachstehende hervor:

Kupferchlorür: Cu_2Cl oder $\mathfrak{C}u_2Cl_2$. 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. Kupferchlorür.

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 Kupfer und Chlornatrium mit schwefliger Säure.

Kupferchlorid.

Kupferchlorid: $CuCl$ oder $\mathfrak{C}uCl_2$. 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 wässerigen Lösung, in langen rechtwinkligen vierseitigen Säulen mit 2 Aeq. Krystallwasser: $(CuCl + 2\,aq.)$. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Wasser und werden braun. 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: $CuCl, 3\,CuO + 4\,aq.$

Mit Kupferoxyd verbindet sich das Kupferchlorid in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen, zusammengesetzt nach der Formel $CuCl, 3\,CuO + 4\,aq.$ oder $\mathfrak{C}uCl_2 . 3\,\mathfrak{C}u\mathfrak{O} + 4\,H_2\mathfrak{O}$, ist der Atakamit, ein namentlich in Chili und Peru vorkommendes seltenes Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen von ausserordentlicher Schönheit, bildet. Auch künstlich wird es dargestellt durch Befeuchten von, der Luft dargebotenem Kupferblech mit wässeriger Salzsäure, oder Salmiaklösung und als die unter dem Namen Braunschweiger Grün bekannte Malerfarbe in den Handel gebracht.

Braunschweiger Grün.

Kupferjodür.

Kupferjodür: Cu_2J oder $\mathfrak{C}u_2J_2$. 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 Jadkalium zusetzt:

$$2(Cu_2S_2O_8) + 2KJ + S_2O_4 + 4HO = 2\,Cu_2J + K_2S_2O_8 + 2(H_2S_2O_8).$$

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:

Cu_2S oder $\mathfrak{C}u_2S$ . . . . Halb-Schwefelkupfer,
CuS „ $\mathfrak{C}uS$ . . . . Einfach-Schwefelkupfer.

Halb-Schwefelkupfer: Cu_2S, Kupferglanz.

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: Cu_2S, Fe_2S_3 oder $\mathfrak{C}u_2S . Fe_2S_3$ und das Buntkupfererz, welches kupferrothe bis tombackgelbe, zuweilen bunt

Kupferkies und Buntkupfererz.

angelaufene Krystalle des regulären Systems bildet und nach der Formel $3\,Cu_2S, Fe_2S_3$ oder $3\,\mathfrak{C}u_2S, Fe_2S_3$ zusammengesetzt ist.

Einfach-Schwefelkupfer: Cu S, Kupferindig.

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.

Verbindungen des Kupfers mit Phosphor.

Phosphorkupfer.

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 oder $\mathfrak{C}u_3P_2$ zusammengesetzt und erscheint als ein grauschwarzes Pulver. Mit Salzsäure gekocht, entwickelt es nichtselbstentzündliches 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.

Legirungen des Kupfers.

Wichtigere 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, ...	„	„	desgleichen,
Medaillenbronze,	„	„	desgleichen,
Mannheimer Gold,	„	„	Kupfer, Zinn und Zink,
Bronze zu Statuen,	„	„	desgleichen,
Argentan, ...	„	„	Kupfer, Zink und Nickel,
Britanniametall,	„	„	Kupfer, Zinn und Antimon (zuweilen auch noch Zink und Wismuth enthaltend),

ferner verschiedene gold- und silberhaltige Legirungen, zu welch letzteren 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.

Zinn.

Symb. Sn. Aequivalentgewicht = 59. Atomgewicht Sn^{IV} = 118.
Specif. Gewicht 7,29.

Eigenschaften.

Das Zinn ist ein Metall von silberweisser, etwas ins Bläuliche ziehender Farbe und von ausgezeichnetem Metallglanze. Es besitzt krystallinische Textur und kann auch in wohlausgebildeten Krystallen des tetragonalen Systems erhalten werden. Von dieser krystallinischen Textur scheint es herzurühren, dass das Zinn beim Biegen ein eigenes knirschendes Geräusch: das Zinngeschrei, vernehmen lässt. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold und ist auch sehr dehnbar, man kann es zu den dünnsten Blättern: der sogenannten Zinnfolie oder Stanniol, ausschlagen und es ist überhaupt im hohen Grade, namentlich bis auf 100° C. erwärmt, hämmerbar. Allein es ist keineswegs das, was man ductil nennt, in besonderem Grade. Es lässt sich nämlich zwar zu Draht ausziehen, allein ein 2 Millimeter dicker Zinndraht reisst schon bei einer Belastung von 48 Zollvereinspfunden.

Zinn ist ein leicht schmelzbares Metall. Es schmilzt nämlich bei 228° C., es kann deshalb ein Zinnlöffel schon über einer Kerzenflamme geschmolzen werden. In der Weissglühhitze verflüchtigt es sich merklich.

Geschmolzenes Zinn erstarrt beim Erkalten stets krystallinisch. Das Zinn verändert sich an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht; wird es aber an der Luft längere Zeit geschmolzen, so oxydirt es sich an der Oberfläche, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) bedeckt. In der Weissgluth verbrennt es bei Zutritt der Luft mit weisser Flamme. Auch auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers vermag es sich, aber erst in der Rothgluth, zu oxydiren. Bei Gegenwart von Säuren zersetzt es das Wasser, es wird daher von verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unter Wasserstoffentwickelung allmählich oxydirt. Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn zu Zinnchlorür, Salpetersäure oxydirt es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen, von concentrirter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Zinnoxydul gelöst.

Von Alkalien wird das Zinn unter Wasserzersetzung aufgelöst.

Die neuere Theorie betrachtet es als vierwerthiges Metall.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Zinn findet sich in der Natur im gediegenen Zustande nicht, es gehört überhaupt zu den weniger verbreiteten Metal-

len. Es kommt an Sauerstoff gebunden als das gewöhnlichste Zinnerz, als Zinnstein, ausserdem mit Schwefel als Zinnkies vor. Die wichtigsten Zinnbergwerke sind in Sachsen, Böhmen, England (Cornwallis) und Ostindien (Malacka- und Banka-Zinn).

Gewinnung. Die hüttenmännische Gewinnung des Zinns ist ein Reductionsprocess mittelst Kohle. Das gewöhnlichste Zinnerz: der Zinnstein, wird nämlich nach vorgängiger mechanischer Behandlung, Röstung u. dgl. mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen und das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen gereinigt. Das ostindische und englische Kornzinn ist das reinste. Gewinnung.

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

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

Das Zinn hat zwei Oxyde, nämlich:

In Aequivalentformeln:	Zinn		Sauerstoff
SnO = Zinnoxydul	59	:	8
SnO_2 = Zinnoxyd oder Zinnsäure . .	59	:	16

Das Zinnoxydul ist eine schwache Salzbase, die Zinnsäure, wie ihr Name sagt, eine Säure. Durch Kohle und Wasserstoff werden bei hoher Temperatur alle reducirt.

Zinnoxydul.

SnO	$Sn\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 67.	Molekulargewicht = 134.

Das Zinnoxydul, durch Erwärmen von Zinnhydroxydul oder Zinnoxydulhydrat mit concentrirter Kalilauge dargestellt, ist ein schwarzes krystallinisches Pulver, welches bei mässigem Erhitzen an der Luft, wie Zunder zu Zinnoxyd verbrennt. Das Zinnhydroxydul oder Zinnoxydulhydrat, $SnHO_2$ oder $SnH_2\Theta_2$, erhält man durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natron als weissen Niederschlag. Dasselbe ist eine Salzbasis und liefert mit Säuren die Zinnoxydulsalze. Zinnoxydul.

Zinnoxydulsalze.

Die Zinnoxydulsalze sind farblos, röthen Lackmus, schmecken widrig metallisch und sind zum Theil in Wasser löslich. An der Luft ziehen sie begierig Sauerstoff an und gehen beim Glühen unter Verlust ihrer Säure, wenn dieselbe flüchtig ist, in Zinnoxyd über. Aus ihren Auflö- Zinnoxydulsalze.

sungen wird durch Zink und Cadmium das Zinn metallisch und krystallinisch als sogenannter Zinnbaum gefällt. Schwefelwasserstoff erzeugt in ihren Auflösungen einen schwarzbraunen Niederschlag von Zinnsulfür.

Die Zinnoxydulsalze werden durch Auflösen des Zinns, des Zinnoxyduls oder des Zinnoxydulhydrats in Säuren dargestellt. Sie sind im Ganzen noch wenig studirt.

Zinnoxyd, Zinnsäureanhydrid, Zinnsäure.

SnO_2 — Aequivalentgewichtsformel. $Sn\Theta_2$ — Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 75. Molekulargewicht = 150.

Zinnsäure.

Dieses Oxyd kommt in der Natur als Zinnstein vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reines Zinnoxyd darstellt. Dasselbe bildet theils wohlausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems von bräunlicher bis schwarzer Farbe, theils derbe ebenso gefärbte Massen von körniger Textur.

Die künstlich dargestellte Zinnsäure wird je nach ihrer Bereitungsweise in zwei verschiedenen Modificationen erhalten, von welchen die eine mit dem Zinnstein in den Eigenschaften übereinstimmt, die andere sich aber davon unterscheidet. Erstere kann in, mit denen des Zinnsteins übereinstimmenden, Krystallen als künstlicher Zinnstein erhalten werden, indem man über amorphe künstlich dargestellte Zinnsäure bei Glühhitze einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Letztere nennt man gewöhnliche oder a-Zinnsäure, erstere aber b- oder Metazinnsäure.

a- oder gewöhnliche Zinnsäure.

a-Zinnsäure. Wird durch Vermischen von Zinnchlorid mit Wasser und Kochen als ein voluminöser weisser Niederschlag erhalten, der sich beim Trocknen im luftleeren Raume in ein seidenglänzendes weisses Pulver verwandelt.

In diesem Zustande hat die Zinnsäure die Formel: $H\,Sn\,O_3$ oder $H_2\,Sn\,\Theta_6$. Beim Erwärmen geht sie, ohne ihr Wasser zu verlieren, in Metazinnsäure über.

Die a- oder gewöhnliche Zinnsäure löst sich in Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure auf, aus diesen Auflösungen wird sie aber beim Kochen wieder gefällt.

b-Zinnsäure. Metazinnsäure.

b-Zinnsäure, Metazinnsäure. Wird durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure als weisses Pulver erhalten, welches in Salpetersäure vollkommen unlöslich ist. Es enthält ebenfalls gebundenen Wasserstoff, welchen es beim Glühen als Wasser verliert. An der Luft getrocknet ist seine Formel $H_2\,Sn\,O_4$ oder $H_4\,Sn_2\,\Theta_4$. Bei 100° verliert es ein Aequivalent Wasser und verwandelt sich in $H\,Sn\,O_3$ oder $H_2\,Sn\,\Theta_3$. Beim Erhitzen wird es vorübergehend gelb.

Die Zinnsäure ist mit der Kiesel- und Zirkonerde isomorph.

Die **zinnsauren Salze** sind im Ganzen noch wenig studirt. Man erhält sie durch Auflösen der beiden Modificationen der Zinnsäure in wässerigen Alkalien: als zinnsaure Alkalien und aus diesen durch reciproke Affinität die übrigen Salze. Sie sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph. Zinnsaure Salze.

a-Zinnsaures Kalium erhält man durch Auflösen von a-Zinnsäure in Kalilauge und Verdampfen der Lösung im luftleeren Raume in farblosen Säulen: $KSnO_3 + 3\,aq.$ oder $K_2SnO_3 + 3H_2O$ oder $K_2H_2SnO_4 + 2\,H_2O$.

Das Natriumsalz findet in der Färberei als Beize Anwendung.

Zinnoxydsalze.

Gegen starke Säuren verhält sich die a-Zinnsäure als Basis und bildet damit die Zinnoxydsalze, die in den Auflösungen der a.Zinnsäure in Säuren enthalten sind. Auch durch Oxydation der Zinnoxydulsalze an der Luft bilden sie sich. Sie sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen noch wenig studirt. Beim Kochen werden sie unter Abscheidung der Zinnsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihren Auflösungen gelbes Zinnsulfid. Alkalien fällen daraus Zinnsäurehydrat; dieses hat, sowie das Thonerdehydrat, die Eigenschaft, mit gewissen organischen Farbstoffen schön gefärbte unlösliche Verbindungen einzugehen, eine Eigenschaft, von der man in der Färberei Nutzen zieht. Glasflüsse macht die Zinnsäure weiss und undurchsichtig, man benutzt sie daher auch in der Glasfabrikation zur Darstellung des Milchglases und Emails.

Haloidsalze des Zinns.

Zinnchlorür: $SnCl$ oder $SnCl_2$. Im wasserfreien Zustande stellt das Zinnchlorür eine feste, weisse, durchscheinende Masse dar, welche bei 250° C. schmilzt und bei stärkerer Hitze sich sublimiren lässt. Man erhält das wasserfreie Zinnchlorür durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgas, oder durch Sublimation des geschmolzenen wasserhaltigen. Zinnchlorür.

Durch Auflösen von Zinn in Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung erhält man wasserhaltiges Zinnchlorür, zusammengesetzt nach der Formel $SnCl + 2\,aq.$ Dasselbe bildet grosse, klare Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind und wegen ihrer Anwendung in der Färberei im Grossen bereitet, unter dem Namen Zinnsalz in den Handel gebracht werden. Zinnsalz der Färber.

Die wässerige Auflösung des Zinnchlorürs zersetzt sich an der Luft, unter Abscheidung eines weissen Pulvers und ist überhaupt nur dann klar, wenn sie mit luftfreiem Wasser bereitet wurde. Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reductionsmittel und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Theil, so z. B. wird Silber und Quecksilber aus den Salzen durch Zinnchlorür reducirt.

Zinnchlorid. **Zinnchlorid:** $SnCl_2$ oder $SnCl_4$. Das Zinnchlorid ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,28 specif. Gewicht, welche bei 120° C. siedet und sich daher destilliren lässt. Mit wenig Wasser vermischt, erstarrt sie zu einem krystallinischen Hydrat, mit viel Wasser vermischt und gekocht, setzt sich das Zinnchlorid in Chlorwasserstoffsäure und sich ausscheidende Zinnsäure um: $SnCl_2 + 2HO = SnO_2 + 2HCl$.

Das Zinnchlorid bildet sich durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Zinn. Zinnfolie in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu Zinnchlorid, auch durch Destillation eines Gemenges von Zinnfeile und Quecksilberchlorid wird es erhalten. Behandelt man Zinnchlorür mit Chromsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der Zinnchlorid mit 3 Aeq. Krystallwasser anschiesst. In Lösung erhält man es, durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von Zinnchlorür, oder durch Auflösen von Zinn in Königswasser.

Mit den Chlorverbindungen der Alkalien bildet das Zinnchlorid krystallisirbare Doppel-Haloidsalze. Das Doppelsalz, Zinnchlorid-Chlorammonium: $SnCl_2, NH_4Cl$ oder $SnCl_4, 2NH_4Cl$, wird unter dem Namen Pinksalz in der Kattundruckerei gebraucht.

Das specif. Gewicht des Zinnchloriddampfes wurde = 9,2 (atmosphärische Luft = 1), oder das Volumgewicht = 130 (Wasserstoff = 1) gefunden. Nehmen wir der Regel gemäss an, dass 1 Molekül Zinnchlorid = 2 Volumina, so wägen diese 260 Gewichtstheile, was mit der atomistischen Molekularformel $SnCl_4$ = 260 übereinstimmt. Demnach ist für Zinn das Atomgewicht 118 ein auf experimentellem Wege gefundenes und erscheint dieses Metall, übereinstimmend mit Silicium, Zirkonium und den nachfolgenden als vierwerthiges Element, es entspricht Zinnchlorid dem Chlorsilicium, wie die Zinnsäure der Kieselsäure. 1 Atom Sn^{IV} bindet 2 Atome des zweiwerthigen O^{II} und 4 Atome des einwerthigen Chlors zu gesättigten Verbindungen.

Mit Brom und Jod vereinigt sich das Zinn zu Verbindungen, die den Chlorverbindungen dieses Metalls analog sind. Mit Fluor zu Zinnfluorid, welches ähnlich dem Fluorkiesel Zinnfluormetalle liefert, welche den Kieselfluormetallen proportional zusammengesetzt, damit isomorph und von gleichem Krystallwassergehalte sind.

Zinnfluorstrontium. **Zinnfluorstrontium:** $SnFl_2, SrFl + 2$ aq. oder $SnFl_4, SrFl_2 + 2H_2O$, krystallisirt in denselben Formen wie Kieselfluorstrontium, $SiFl_2, SrFl + 2$ aq. oder $SiFl_4, SrFl_2 + 2H_2O$. Ebenso sind die Zinkdoppelverbindungen isomorph.

Man erhält die Zinnfluormetalle durch Behandlung der zinnsauren Salze mit Fluorwasserstoffsäure.

Die Isomorphie dieser Verbindungen ist einer der Hauptgründe für die Annahme, dass Kieselerde und Zirkonerde SiO_2 und ZrO_2 und nicht SiO_3 und ZrO_3 sind.

Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

Sie entsprechen dem Oxydul und der Zinnsäure.

Zinnsulfür: SnS oder SnS, erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür, oder einem Zinnoxydulsalz durch Schwefelwasserstoff; durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blätterig-krystallinische Masse. Zinnsulfür.

Zinnsulfid: SnS_2 oder SnS_2, entsteht als hellgelber Niederschlag durch Fällung einer Zinnchlorid- oder Zinnsäurelösung mittelst Schwefelwasserstoff. In glänzenden goldgelben Krystallblättern erhält man diese Verbindung, indem man durch eine, bis zur Rothgluth erhitzte Röhre gleichzeitig den Dampf von Zinnchlorid und Schwefelwasserstoffgas streichen lässt. Im Grossen fabrikmässig durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt, führt es den Namen Musivgold und wird zum Bronziren angewendet. Zinnsulfid. Musivgold.

Es ist eine Sulfosäure und bildet mit den Schwefelalkalimetallen leicht lösliche krystallisirbare Sulfosalze.

Das Zinnsulfid ist ein Bestandtheil des Zinnkieses, eines meist derb, zuweilen aber auch in tesseralen Krystallen vorkommenden Minerals von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, welches ausserdem noch Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält.

Legirungen des Zinns.

Das Zinn legirt sich mit vielen Metallen sehr leicht und ist ein Bestandtheil zahlreicher technisch angewandter Legirungen. Legirungen des Zinns.

So sind das Glockenmetall, das Kanonenmetall und die Medaillen-Bronze Legirungen von Kupfer und Zinn. Mannheimer Gold ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Zink, ebenso die Statuen-Bronze.

Britanniametall ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Antimon.

Das Schnellloth der Klempner besteht aus Zinn und Blei.

Der Spiegelbeleg ist Zinnamalgam, d. h. eine Legirung von Zinn und Quecksilber, u. s. w.

Das gewöhnliche zu Geräthschaften verarbeitete Zinn ist stets mit etwas Blei legirt und enthält etwa $^1/_6$ des letzteren.

Die Anwendungen des Zinns sind bekannt, namentlich auch die zum Verzinnen des Kupfers und Eisenblechs, wobei es geschmolzen auf die reinen Metallflächen aufgetragen wird.

Titan.

Symb. Ti. Aequivalentgewicht = 25. Atomgewicht $\overline{T}i^{IV}$ = 50. Specif. Gewicht?

Eigenschaften, Vorkommen, Darstellung.

Das Titan kennt man bis jetzt nur als graues, schweres, dem Eisen ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Glanze zu Titansäure verbrennt, schon bei 100° C. das Wasser zersetzt und von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird.

Das Titan findet sich in der Natur nicht gediegen, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen, in mehreren Mineralien. Die wichtigeren Mineralien, in welchen Titan enthalten ist, sind folgende: Anatas und Rutil, Titansäure enthaltend; auch der Brookit enthält fast reine Titansäure; — Titanit: Kieselsaurer Kalk mit Titansäure; — Perowskit: Titansaurer Kalk; — Aeschynit, Titansäure, Niobsäure, Cer- und Lanthanoxyde enthaltend, — und endlich Titaneisen: Titansaures Eisenoxydul.

Das Titan wurde bisher nur durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium erhalten.

Das Titan wurde 1791 von Gregor im Titaneisen entdeckt. Klaproth wies es bald darauf im Rutil nach und studirte seine chemischen Verhältnisse genauer.

Verbindungen des Titans.

Die wichtigeren sind folgende:

Ttiansäure,

Titansäure oder Titansäureanhydrid: TiO_2 oder $\overline{T}iO_2$, kommt in der Natur mehr oder weniger rein als Rutil, Anatas und Brookit vor.

Als Rutil bildet sie denen des Zinnsteins isomorphe, gelblich- oder röthlichbraune, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems. Als Anatas bildet sie zwar ebenfalls quadratische Krystalle, welche sich aber nicht auf die des Rutils zurückführen lassen; als Brookit endlich krystallisirt sie im rhombischen Systeme, sie ist demnach trimorph.

sie ist trimorph.

Künstlich dargestellt, ist die Titansäure entweder ein weisses Pulver, welches beim Glühen gelb und braun wird, aber nicht schmilzt, oder sie stellt Krystalle dar, welche mit denen des natürlich vorkommenden Rutils übereinstimmen; in letzterer Form erhält man sie durch Glühen der amorphen Titansäure in einem Strome von Chlorwasserstoffgas, oder noch vollkommener dem Rutil gleichend, durch Zersetzung des titansauren Zinnoxyduls durch Kieselerde in der Glühhitze. Die eigentliche Titansäure (Titansäurehydrat), durch Behandlung des Anhydrids mit concentrirter Schwefelsäure in der Hitze und Fällung der, mit Wasser verdünnten Lösung, mit Kalilauge dargestellt, ist ein flockiger Niederschlag,

leicht löslich in verdünnten Säuren. Seine Zusammensetzung soll der Formel $H_4Ti_2O_8$ oder H_4TiO_4 (analog der Kiesel- und Zinnsäure) entsprechen, aber beim Kochen zersetzt er sich und lässt HTi_2O_5, nach Anderen $HTiO_3$ oder H_2TiO_3 zurück. Die titansauren Salze kommen theils natürlich vor, wie im Sphen oder Titanit als titansaurer Kalk und im Titaneisen als titansaures Eisenoxydul, theils werden sie durch Zusammenschmelzen, oder auch auf nassem Wege künstlich erhalten. In Wasser sind sie meistens unlöslich.

Die Titansäure bildet sich beim Verbrennen des Titans an der Luft, wird aber gewöhnlich aus Rutil auf einem ziemlich umständlichen Wege dargestellt.

Titanchlorid, $TiCl_2$ oder $TiCl_4$, erhält man durch Glühen von Rutilpulver und Kohle in trockenem Chlorgas. Es ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum, dem Chlorkiesel und Zinnchlorid sehr ähnlich, durch Wasser sofort in Titansäure und Salzsäure sich zersetzend. Titanchlorid.

Fluortitankalium, $TiFl_2, KFl$ oder $TiFl_4, 2KFl$, man erhält diese krystallisirte Verbindung bei der Behandlung von titansaurem Kalium mit Wasserstoff.

Wegen aller dieser Analogien betrachtet man das Titan mit Zinn, Silicium, Zirkon und Kohlenstoff als vierwerthig, Ti^{IV}.

Stickstofftitan: Ti_3N_2 oder Ti_3N_4, erhält man durch Glühen von Titanchlorid-Ammoniak in einem Strome von Ammoniakgas in violettkupferfarbenen Schüppchen von vollkommenem Metallglanz. Diese Verbindung ist Ti_2N_3. Es bestehen aber auch Verbindungen TiN und Ti_5N_3 und kann sich das Titan auch direct mit dem Stickstoff vereinigen. Stickstofftitan. Cyanstickstofftitan, dessen Zusammensetzung erst in der organischen Chemie ihre Erläuterung findet, muss insofern besonders erwähnt werden, als sich diese Verbindung nicht selten in Hohöfenschlacken in kupferrothen, stark glänzenden Würfeln vorfindet. Cyanstickstofftitan.

Tantal. Niobium.

Tantal Ta. Atomgewicht = 182. Niobium Nb. Atomgewicht = 94.

Diese Metalle sind sehr selten und ohne praktisches Interesse. Eigenschaften.

Tantal wurde von Hatchet, Niobium von H. Rose entdeckt.

Die beiden finden sich als Säuren, Tantalsäure und Niobsäure, in Verbindung mit Basen in mehreren, unter dem Namen Tantalite oder Columbite zusammengefassten Mineralien, die im Ganzen selten, vorzugsweise bei Bodenmais in Baiern, in Schweden und Nordamerika gefunden werden. Mit Sauerstoff bilden diese Metalle der Zinnsäure ähnliche Säuren.

II. Edle Metalle.

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

Allgemeiner Charakter.

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 schmiedebar und von grosser Zähigkeit. Sie verändern sich an der Luft nicht, auch beim Erhitzen nur wenig oder gar nicht und haben überhaupt eine geringe Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Sie zersetzen daher auch das Wasser weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren.

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

Von den edlen Metallen ist Silber entschieden einwerthig, Quecksilber wird für zweiwerthig, Gold für dreiwerthig und Platin mit den übrigen Platinmetallen für vierwerthig von der neueren Theorie angenommen.

Quecksilber.

Symb. Hg. Aequivalentgewicht = 100. Atomgewicht Hg = 200. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 100. Specif. Gewicht des Dampfes (atm. Luft = 1) 6,976 gefunden, 6,93 berechnet. 1 Atom = 2 Volum. 1 Atom = 1 Molekul. Specifisches Gewicht des flüssigen: 13,59.

Eigenschaften.

Das Quecksilber macht durch seinen Aggregatzustand von allen übrigen bekannten Metallen eine Ausnahme. Es stellt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar. Seine Farbe ist silberweiss, es besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz und ist, wie obige Zahl zeigt, $13^1/_2$mal schwerer wie Wasser. Reines Quecksilber fliesst über glatte Flächen in runden Tropfen, wenn es aber fremde Metalle enthält, so bildet es beim Fliessen einen sogenannten Schweif, d. h. es bildet längliche, thränenartige Tröpfchen, und lässt auf Glas und Porzellan eine graue Haut. Reines Quecksilber verändert ferner beim

Schütteln mit Luft seine Oberfläche nicht, unreines dagegen bedeckt sich dabei ebenfalls mit einer grauen Haut.

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

Wegen der Gleichförmigkeit der Ausdehnung des Quecksilbers beim Erwärmen wird es bekanntlich zu Thermometern gebraucht; da es aber schon bei — 39° C. fest wird, so können Quecksilberthermometer zur Messung sehr niederer Temperaturen keine Anwendung finden, ja schon in Polargegenden, bei Polarreisen sind aus dem erwähnten Grunde Quecksilberthermometer unbrauchbar. Ebensowenig eignen sich Quecksilberthermometer zur Messung von Temperaturen, die über 350° C. liegen, da bei einer nur wenig höheren Temperatur das Quecksilber siedet.

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

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

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

Vorkommen. Gediegen kommt das Quecksilber in der Natur als sogenanntes Jungfernquecksilber nur spärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenräumen anderer Quecksilbererze, im Thonschiefer und Kohlensandstein etc. Von den Quecksilbererzen ist das gewöhnlichste der Zinnober: Schwefelquecksilber. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke sind die bei Idria in Krain und bei Vorkommen.

Almaden in Spanien, in jüngster Zeit sind aber auch in Californien reiche Quecksilberminen entdeckt.

Gewinnung.

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

Geschichtliches. Das Quecksilber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewandt. Von den übrigen Verbindungen des Quecksilbers sind Sublimat und Calomel die am längsten gekannten.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Quecksilbers gekannt, nämlich ein Oxydul und ein Oxyd. Beide verlieren schon durch blosses Erhitzen ihren Sauerstoff vollständig.

Quecksilberoxydul.

Hg_2O	$Hg_2\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 208. Molekulargewicht = 416.

Quecksilberoxydul.

Das Quecksilberoxydul ist ein grünlich schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt ($Hg_2O = Hg + HgO$). Auch durch gelindes Erwärmen, oder durch Reiben in einem Mörser erfolgt diese Zerlegung. Man erhält es durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit kaustischem Kali, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlags, bei möglichst abgehaltenem Lichte.

Quecksilberoxydulsalze. Diatome Quecksilbersalze.

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

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

In der Natur finden sich Quecksilberoxydulsalze nicht; man erhält sie durch Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxydul in den betreffenden Säuren, oder auch wohl durch doppelte Zersetzung.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Salpetersaures Quecksilberoxydul: $Hg_2 N O_6 + 2$ aq. oder $Hg_2'' 2 N \Theta_3 + 2 H_2 \Theta$ oder $Hg_2 O, N O_5 + 2$ aq. Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Wie aus diesen Formeln folgt, ersetzen in den Oxydulsalzen 2 Aequivalente Hg 1 Aequivalent H, oder 2 Atome Hg = 400 Gewichtstheile 2 Atome H. Hg_2 als Doppelatom ist sonach in den Quecksilberoxydulsalzen zweiwerthig. Die Quecksilberoxydulsalze sind diatome Quecksilbersalze.

Grosse, wasserhelle, durchsichtige rhombische Tafeln, in Wasser löslich; zerfällt mit viel Wasser in ein anomales Salz, welches gelöst bleibt, und gelbe anomale, sogenannte basische Salze von sehr wechselnder Zusammensetzung, die niederfallen.

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

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

Quecksilberoxyd.

HgO	$\overline{Hg}\,\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 108.	Molekulargewicht = 216.

Quecksilberoxyd.

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

Man erhält das Quecksilberoxyd durch längeres Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, wobei sich die Oberfläche desselben allmählich mit rothem krystallinischen Quecksilberoxyd bedeckt; es wird aber dabei nur wenig Quecksilberoxyd gebildet. Vortheilhafter erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Quecksilberoxyds, oder durch Fällen einer Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kali.

Quecksilberoxydsalze. Monatome Quecksilbersalze.

Quecksilberoxydsalze.

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

Mit Ammoniak bilden einige davon Doppelsalze, andere haben grosse Neigung, sich mit Amidverbindungen zu vereinigen, die zuweilen beim Vermischen derselben mit Ammoniak niederfallen. Kali fällt aus

den Auflösungen der Quecksilberoxydsalze gelbes Quecksilberoxyd, schwefelsaure Salze gelbes basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, Jodkalium rothes Quecksilberjodid, Schwefelwasserstoff erzeugt anfänglich einen weisslich-gelben, dann einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber.

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

Besondere Erwähnung verdienen folgende:

Schwefelsaures Quecksilberoxyd: $Hg_2 S_2 O_8$ oder $Hg'' S O_4$ oder $2 HgO, S_2 O_6$. Schwere, weisse Masse, beim Erhitzen sich gelb und roth färbend, beim Glühen in schweflige Säure, Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul zerfallend. Mit viel Wasser zerfällt es in saures und basisches Salz, welch letzteres sich als gelbes Pulver abscheidet. Mit Chlornatrium erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Natrium und sublimirendes Quecksilberchlorid, dieselbe Zersetzung findet bei der Einwirkung der Lösungen dieser Verbindungen auf einander statt: $Hg_2 S_2 O_8 + 2 NaCl = Na_2 S_2 O_8 + 2 HgCl$. Man verwendet dieses Salz daher auch zur Darstellung des Quecksilberchlorids im Grossen und stellt es fabrikmässig, durch Kochen von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure dar. Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Ein basisches, in der Pharmacie auch unter dem Namen *Turpethum minerale* bekanntes, früher als Heilmittel angewandtes schwefelsaures Salz, wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als lebhaft citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natrium in der Hitze. Seine empirische Formel ist $Hg_6 S_2 O_{12}$ oder $Hg_3 S O_6$. Es kann auch wohl betrachtet werden als eine Verbindung von 1 Aeq. normalem schwefelsauren Quecksilberoxyd mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd, in welcher Auffassung seine Formel: $Hg_2 S_2 O_8 . 4 HgO$ in Aequivalenten zu schreiben ist. Schwefelsaures Quecksilberoxyd. Turpethum minerale.

Salpetersaures Quecksilberoxyd: $HgNO_6 + 8$ aq. oder $Hg'' 2 N O_3 + 4 H_2 O$ oder $HgO, NO_5 + 8$ aq. Dieses Salz wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger concentrirter Salpetersäure und Abkühlen der concentrirten Lösung auf — 15° C., in grossen farblosen rhombischen Krystallen erhalten. Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Das neutrale Salz geht aber sehr leicht in verschiedene basische Salze über. Durch starkes Eindampfen der Lösung des Quecksilbers in heisser Salpetersäure, erhält man ein basisches Salz in wasserhellen Krystallen, die bei der Behandlung mit Wasser in ein noch basischeres Salz, ein gelbes Pulver, übergehen.

In den Quecksilberoxydsalzen fungiren 1 At. Hg = 200 Gewichtstheilen als zweiwerthiges Element; 200 Gewichtstheile ersetzen 2 Gewichtstheile Wasserstoff. Die Quecksilberoxydsalze sind monatom.

Haloidsalze des Quecksilbers.

Dieselben zählen zu den in praktischer Beziehung wichtigsten Quecksilberverbindungen.

Quecksilberchlorür.

Syn. Calomel. *Hydrargyrum muriaticum mite.*

Hg_2Cl — Aequivalentgewichtsformel. Aequivalentgewicht = 235,5.

Hg_2Cl_2 — Atomistische Molekularformel. Molekulargewicht = 471.

Quecksilberchlorür findet sich in der Natur als Quecksilber-Hornerz.

Diese als Arzneimittel wichtigste aller Quecksilberverbindungen findet sich als sehr seltenes Mineral, unter dem Namen Quecksilber-Hornerz in der Natur. Auf künstlichem Wege erhalten, stellt es entweder (durch Sublimation dargestellt) eine schwere, glänzendweisse, faserig krystallinische, durchscheinende Masse, oder Krystalle des tetragonalen Systems, oder (durch Fällung erhalten) ein schweres, gelblich weisses Pulver dar. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes (specifisches Gewicht Wasserstoff = 1) ist = 117,75. Es ist aber wahrscheinlich, dass bei der Vergasung, Dissociation stattfindet und der Dampf, ein Gemenge von Chlorid- und Quecksilberdampf ist; das Quecksilberchlorür färbt sich am Lichte gelbbraun bis schwarzbraun, ist geschmack- und geruchlos, in Wasser so gut wie unlöslich. Durch reducirende Agentien wird es im Allgemeinen leicht zu Metall reducirt. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt es in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässeriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, dass Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewandten Chlormetallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von grosser Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige Gifte sind und daher neben Calomel niemals eines der genannten Chlormetalle und namentlich nicht Salmiak verordnet werden sollte. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien, auf Calomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen. Es scheint dabei der im Körper jedenfalls vorhandene active Sauerstoff, durch welchen eine Oxydation des Chlornatriums zu Natron und eine Uebertragung des freiwerdenden Chlors auf das Chlorür bewirkt wird ($Hg_2Cl + NaCl + O = 2HgCl + NaO$), sowie auch das Albumin des Blutes, durch welches der Calomel in Sublimat und Quecksilber verwandelt wird, eine Rolle zu spielen.

Darstellung des Calomels

Das Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmacie unterscheidet man die Darstellung desselben auf nassem und auf trockenem Wege. a. Auf nassem Wege erhält man es

durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlags, der getrocknet ein schweres, sehr feines gelblichweisses Pulver darstellt. Der Vorgang bei dieser Darstellung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt: a. auf nassem Wege.

$$Hg_2NO_6 + NaCl = NaNO_6 + Hg_2Cl.$$

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

$$HgCl + Hg = Hg_2Cl;$$

und bei der letzteren: $Hg_2S_2O_8 + 2Hg + 2NaCl = 2Hg_2Cl + Na_2S_2O_8$. Auch auf nassem Wege kann man Calomel nach einer anderen Methode und zwar krystallisirt erhalten, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die bis auf 50 bis 60° C. erwärmt ist, schwefligsaures Gas leitet: $4HgCl + 2S_2O_4 + 4HO = 2HCl + 2Hg_2Cl + H_2S_2O_8$.

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

Quecksilberchlorid.

Syn. Aetzsublimat. *Mercurius sublimatus corrosivus.*

$HgCl$	$HgCl_2$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 135,5.	Molekulargewicht = 271.

Aus einer wässerigen Lösung krystallisirend, bildet das Quecksilberchlorid lange weisse, glänzende Prismen des rhombischen Systems, das durch Sublimation dargestellte: weisse durchscheinende schwere Massen von grobkörnigem Bruche. Das Quecksilberchlorid schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich schon bei etwa 300° C. unzersetzt: es kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes (Wasserstoff =1) ist 135,5. Hieraus ergiebt sich, dass, während 1 At. Quecksilber in freiem Zustande 2 Volumina repräsentirt, es im Quecksilberchloride nur den Quecksilberchlorid.

Raum von 1 Vol. einnimmt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässerige Lösung röthet Lackmus und schmeckt scharf, ätzend, metallisch. Es wirkt innerlich als sehr heftiges Gift, äusserlich schwach ätzend. Seine wässerige Lösung verhält sich im Allgemeinen wie die eines Oxysalzes. Viele Metalle und andere reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberchlorid Chlor und verwandeln es in Chlorür, oder in metallisches Quecksilber. Mit metallischem Quecksilber zusammengerieben, wird es unmittelbar in Quecksilberchlorür verwandelt.

Das Quecksilberchlorid geht mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und namentlich anderen Chlormetallen chemische Verbindungen in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Kaustisches Ammoniak fällt aus der Auflösung des Quecksilberchlorids einen weissen Niederschlag: $N Hg_2 H_2 Cl$, der dieser Formel zufolge als Chlorammonium betrachtet werden kann, in welchem 2 Aeq. H durch 2 Aeq. Hg vertreten sind (Bimercurammoniumchlorid, unschmelzbarer weisser Präcipitat). Beim Erhitzen zerfällt er, ohne zu schmelzen, in Calomel, Stickstoffgas und Ammoniakgas.

Mercurius praecipitatus albus.

Das unter dem Namen *Mercurius praecipitatus albus* oder weisser Quecksilber-Präcipitat bekannte pharmaceutische Präparat ist ein weisser Niederschlag, der durch Fällung eines Gemisches von Sublimat- und Salmiaklösung durch kohlensaures Natron erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt. Auch haben die neueren Pharmakopöen dieses Präparat nicht mehr aufgenommen und verstehen unter weissem Präcipitat, das aus Sublimatlösung durch kaustisches Ammoniak gefällte Präparat.

Darstellung.

Das Quecksilberchlorid wird im Grossen durch Sublimation eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Chlornatrium dargestellt: $Hg_2 S_2 O_8 + 2 Na Cl = 2 Hg Cl + Na_2 S_2 O_8$. Auch durch Auflösen des Quecksilberoxyds in Chlorwasserstoffsäure, sowie durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser kann es erhalten werden.

Anwendung.

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

Quecksilberjodür: Hg_2J oder Hg_2J_2. Schweres, schmutzig grünes Pulver, beim Erhitzen sich in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzend, in Wasser und Weingeist so gut wie unlöslich. Schwärzt sich am Lichte. Wird durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod und auf nassem Wege, durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Jodkalium erhalten. Quecksilberjodür.

Quecksilberjodid: HgJ oder HgJ_2. Diese Verbindung bietet eines der interessantesten Beispiele der Allotropie und Dimorphie dar. Quecksilberjodid.

In der einen Modification bildet es ein prächtig scharlachrothes Pulver oder so gefärbte wohlausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems. Wird diese Modification erhitzt, so schmilzt sie zu einem gelben Liquidum, und sublimirt endlich in gelben Krystallen des rhombischen Systems, die aber bei der geringsten Erschütterung oder Berührung, mit einer Nadel, Federfahne oder dgl. unter Bewegung, gleichsam ruckweise roth werden und in die tetragonalen Krystalle der rothen Modification übergehen. Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem starken Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelverbindungen bildet. merkwürdige Dimorphie desselben.

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

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Brom sind denen mit Chlor sehr ähnlich und proportional, nämlich Hg_2Br oder Hg_2Br_2 Quecksilberbromür und $HgBr$ oder $HgBr_2$ Quecksilberbromid. Von den Verbindungen mit Fluor ist das Quecksilberfluorür: Hg_2Fl oder Hg_2Fl_2, dargestellt. Verbindungen des Quecksilbers mit Brom und Fluor.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und Selen.

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

Hg_2S oder Hg_2S = Quecksilbersulfür,
HgS oder HgS = Quecksilbersulfid.

Das **Quecksilbersulfür**, Quecksilbersubsulfuret oder Halb-Schwefelquecksilber, erhält man durch Fällung einer Auflösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Behand- Quecksilbersulfür.

lung von Quecksilberchlorür mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium als schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen sich in Quecksilber und Quecksilbersulfid zersetzt.

Quecksilbersulfid.

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

Aethiops mineralis.

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

Zinnober.

In der rothen Modification bildet es den Zinnober. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe, körnige, schwere Massen von dunkelrother Farbe, oder mehr oder weniger ausgebildete Krystalle des hexagonalen Systems. Künstlich dargestellt, bildet er faserig-krystallinische dunkelrothe Massen, die zerrieben ein prächtig-rothes Pulver geben.

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

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

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

Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen.

Das Quecksilbersulfid geht mit Quecksilberchlorid, mit Quecksilberoxydsalzen und mit Selenquecksilber Verbindungen ein. Die Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen erhält man, wenn man die Auflösungen derselben mit wenig Schwefelwasserstoffgas zusammenbringt; man erhält dann einen weissen Niederschlag, der bei einer Quecksilberoxydlösung, z. B. salpetersaurem Quecksilberoxyd, nach der Formel $HgNO_6 . 2 HgS$, bei Anwendung von Quecksilberchlorid, nach der Formel $2 HgS . HgCl$ zusammengesetzt ist.

Setzt man mehr Schwefelwasserstoff zu, so wird der anfänglich weisse Niederschlag gelb, dann braun und endlich schwarz, indem die obigen Verbindungen allmählich vollständig in Quecksilbersulfid übergehen. Dieses Verhalten zu Schwefelwasserstoff ist für die Quecksilberoxydsalze charak-

teristisch und dient namentlich zur Erkennung des Quecksilberoxyds und zur Unterscheidung desselben vom Oxydul, in dessen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff sogleich ein schwarzer Niederschlag entsteht.

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

Verbindung des Quecksilbers mit Stickstoff.

Stickstoffquecksilber: Hg_3N oder Hg_3N_2. Roth- bis schwarzbraunes Pulver, beim Erhitzen mit grosser Gewalt und Feuererscheinung explodirend. Auch schon durch heftigen Stoss explodirt es. Man erhält es durch Erwärmen von Quecksilberoxyd in Ammoniakgas bis auf höchstens 150° C. Stickstoff-Quecksilber.

Legirungen des Quecksilbers. Amalgame.

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

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

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

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

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

Silber.

Symb. Ag. Aequivalentgewicht = 108. Atomgewicht Ag^{I} = 108. Specif. Gewicht 10,47.

Eigenschaften.

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

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

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

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

Aus seinen Verbindungen im fein vertheilten Zustande reducirt, ist das Silber ein graues oder auch wohl schwarzes Pulver, welches unter

dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Solches Silber wird von Chlorwasserstoffsäure angegriffen.

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

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

Gewinnung. Die Gewinnung des Silbers im Grossen durch den Silberhüttenbetrieb ist eine nach der Natur der silberhaltigen Erze sehr verschiedene und es sind die dabei in Anwendung kommenden Methoden ziemlich verwickelter Art. Wie man aus silberhaltigem Bleiglanz es durch das sogenannte Abtreiben gewinnt, wurde bereits Seite 591 auseinandergesetzt. Auch andere arme Silbererze werden durch die sogenannte Bleiarbeit, absichtlich mit geröstetem Bleiglanz zusammengeschmolzen und dadurch silberhaltiges Blei erhalten, welches dann wie oben weiter behandelt wird. Gewinnung.

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

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

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Silbers bekannt, nämlich:

In Aequivalentformeln		Silber		Sauerstoff
Ag_2O	= Silberoxydul	216	:	8
AgO	= Silberoxyd	108	:	8
AgO_2	= Silbersuperoxyd . . .	108	:	16

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

Silberoxyd.

AgO	Ag_2O
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 116.	Molekulargewicht = 232.

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

Man erhält das Silberoxyd durch Fällen eines löslichen Silbersalzes mit Kali, oder auch wohl durch Kochen von Chlorsilber mit Kali; auf letztere Weise erhält man es schwarz und krystallinisch. Beim Verdunsten einer Aetzkali enthaltenden, ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, kann es in violetten Krystallen erhalten werden.

Verbindungen des Silbers mit Oxysäuren.
Silbersalze.

Silbersalze. Die meisten Silbersalze sind, wenn die Säure ungefärbt ist, farblos (c. phosphorsaures Silber ist gelb), sie sind zum Theil in Wasser löslich und krystallisirbar, die wässerigen Auflösungen röthen Lackmus, wenn die Salze neutral sind, nicht, schmecken unangenehm metallisch und sind giftig. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist und lassen metallisches Silber zurück. Die Silbersalze sind ganz besonders durch die Leichtigkeit charakterisirt, mit der sie unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden. Schon das Licht bewirkt unter Schwärzung theilweise Reduction; ferner werden sie durch phosphorige, schweflige Säure, Phosphor, Zink, Kupfer, Cadmium, Quecksilber und andere Metalle, durch schwefelsaures Eisenoxydul und andere Oxydulsalze und durch viele organische Verbindungen aus ihren Auflösungen unter Abscheidung von metallischem Silber reducirt. Kali und Natron fällen daraus Silberoxyd, Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle Chlorsilber. Jod- und Brommetalle Jod- und Bromsilber, Schwefelwasser-

stoff Schwefelsilber, Ammoniak fällt, in geringer Menge zugesetzt, aus neutralen Auflösungen Silberoxyd, löslich in überschüssigem Ammoniak, in sauren Auflösungen bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, da sich dann lösliche Doppelsalze bilden. Man erhält die Silbersalze durch Auflösen des Metalls oder Oxyds in den betreffenden Säuren oder durch doppelte Affinität.

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

Kohlensaures Silber. Kohlensaures Silberoxyd. Silbercarbonat: $Ag_2C_2O_6$ oder $Ag_2C\Theta_3$ oder $2AgO, C_2O_4$. Blassgelbes, am Lichte und bei gelindem Erwärmen durch Reduction sich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver oder citronengelbe Nadeln. Geglüht hinterlässt es metallisches Silber. Kohlensaures Silberoxyd.

Wird durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali dargestellt.

Schwefelsaures Silber. Schwefelsaures Silberoxyd. Silbersulfat: $Ag_2S_2O_8$ oder $Ag_2S\Theta_4$ oder $2AgO, S_2O_6$. Weisse, kleine, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, in Wasser ziemlich schwierig löslich. Wird erst in sehr starker Hitze zersetzt, wobei geschmolzenes Silber zurückbleibt. Schwefelsaures Silberoxyd.

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

Salpetersaures Silber. Salpetersaures Silberoxyd. Silbernitrat. Silbersalpeter. Höllenstein. *Lapis infernalis*: $AgNO_6$ oder $AgN\Theta_3$ oder AgO, NO_5. Das salpetersaure Silber bildet farblose, grosse, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems, die sich am Lichte, namentlich im Sonnenlichte und bei Gegenwart organischer Substanzen durch Reduction schwärzen. Es ist in Wasser leicht löslich und löst sich auch in Weingeist auf. Seine Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die thierischen Gewebe eindringende Salz durch dieselben reducirt wird und metallisches Silber sich ausscheidet. Aus demselben Grunde schwärzt es auch bei innerlichem Gebrauche die Haut allmählich und gleichmässig, was in ärztlicher Beziehung wohl zu beachten ist. Die Eigenschaft des salpetersauren Silbers, organische Gewebe dauernd zu schwärzen, benutzt man, um mittelst der sogenannten chemischen Dinte: einer Auflösung von salpetersaurem Silber, Wäsche und Leinen zu zeichnen. Salpetersaures Silberoxyd. Chemische Dinte.

Beim Erwärmen schmilzt das salpetersaure Silber leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Geschmolzen und in Stängelchenform gegossen, findet es unter dem Namen Höllenstein, *Lapis infernalis*, in der Chirurgie als Aetzmittel häufige Anwendung. Wird es noch stär- Lapis infernalis.

ker erhitzt, so zersetzt es sich, indem es sich zuerst in salpetrigsaures Silber verwandelt und dann unter Entweichen allen Sauerstoffs und Stickstoffs in metallisches Silber übergeht.

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

Verbindung des Silberoxyds mit Ammoniak.

Knallsilber.

Silberoxyd-Ammoniak. Knallsilber. Wenn man Silberoxyd mit concentrirtem kaustischen Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist und durch blosse Reibung, durch Stoss u. dgl., im trockenen Zustande schon durch die blosse Berührung mit einer Federfahne explodirt, dabei die Gefässe, in denen es enthalten ist, zerschmetternd. Man muss deshalb bei seiner Bereitung mit grosser Vorsicht verfahren. Seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen, ist, wie dies leicht zu erklären ist, bisher noch nicht gelungen. Wahrscheinlich ist seine Formel NH_3AgO oder $N_2H_6Ag_2\Theta$.

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

Silbersuperoxyd.

AgO_2	$Ag\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 124.	Molekulargewicht = 124.

Silbersuperoxyd.

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

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

Haloidsalze des Silbers.

Diese Verbindungen sind dem Oxyde proportional zusammengesetzt.

Chlorsilber: $AgCl$. Das Chlorsilber kommt im Mineralreiche als ein sehr seltenes Silbererz unter dem Namen Hornsilber oder Silberhornerz in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, oder bildet auch wohl derbe, durchscheinende, perlgraue bis blassblaue Massen. Künstlich durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weisser Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weisses Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch theilweise Reduction schnell violett und endlich schwarz. Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht hat man in der Photographie Nutzen gezogen. Erhitzt, schmilzt das Chlorsilber leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt. Chlorsilber.

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

Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser leicht reducirt, ebenso durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali, im frisch gefällten Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker, oder Milchzucker.

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

Das Chlorsilber ist wegen seiner leichten Reducirbarkeit der Ausgangspunkt für die Darstellung reinen, d. h. chemisch-reinen Silbers. Das gewöhnliche verarbeitete Silber ist nämlich stets mit Kupfer legirt. Wird solches kupferhaltiges Silber in Salpetersäure gelöst und die Auflösung so lange mit Kochsalzlösung versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, so fällt alles in der Lösung enthalten gewesene Silber als Chlorsilber nieder, während alles Kupfer aufgelöst bleibt. Wird das gut aus- Das Chlorsilber dient zur Darstellung von chemisch-reinem Silber.

gewaschene Chlorsilber dann mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen und ein Zinkstab hineingestellt, so erhält man durch Reduction chemisch-reines Silber, in feinvertheiltem Zustande als grauschwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt. Auch nach einer der übrigen obenerwähnten Methoden kann das Chlorsilber reducirt werden.

Chlorsilber soll im Meerwasser vorkommen.

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

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

Bromsilber.

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

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

Jodsilber.

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

Fluorsilber.

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

Verbindungen des Silbers mit Schwefel.

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

Schwefelsilber.

Schwefelsilber: AgS oder Ag_2S. Das Schwefelsilber findet sich natürlich als Silberglanz, ein im tesseralen System krystallisirendes Mi-

neral von vollkommenem Metallglanz und schwärzlich grauer Farbe; kommt übrigens auch amorph als Silberschwärze vor. findet sich natürlich als Silberglanz.

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

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

Silber und Antimon.

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

Nach der Zusammensetzung aller seiner Verbindungen ist das Silber ein entschieden einwerthiges Metall.

Legirungen des Silbers.

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

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

Mit Kupfer lässt sich das Silber in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legirungen sind bis zu $^1/_8$ Kupfergehalt weiss, bei mehr Kupfer aber röthlich. Die für Münzen und Silbergeräthe angewendeten Legirungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Culturländern gesetzlich geregelt ist.

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

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

Bei den Silbermünzen wird der Feingehalt das Korn genannt. Er ist ebenfalls gesetzlich geregelt. In Frankreich und den deutschen Staaten beträgt der Feingehalt der groben Silbermünzen $^{900}/_{1000}$, d. h. 10 Gewichtstheile derselben enthalten 9 Gewichtstheile Silber. Der sogenannte Münzfuss ist der Gehalt der Münzen an Feinsilber, gegenwärtig in Deutschland durch die Anzahl der Münzstücke ausgedrückt, in welchen ein Zollpfund = 500 Grammes Feinsilber, d. h. chemisch reines Silber, enthalten ist. Ein Pfund Feinsilber wird zu 30 preussischen Thalern oder Vereinsthalern ausgeprägt, es enthält mithin jedes Thalerstück $16^2/_3$ Grm. reines Silber. Es ist ferner 1 Pfund Feinsilber enthalten, in $52^1/_2$ süddeutschen und 45 österreichischen Gulden. Die Silberscheidemünze ist überall viel geringhaltiger, meist 3- bis 5löthig.

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

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

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

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

Versilberung.

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

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

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

Versilberung von Glas.

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

Gold.

Symb. Au. Aequivalentgewicht = 196,7. Atomgewicht Au^{III} = 196,7.
Specif. Gewicht 19,5.

Eigenschaften.

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

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

Im feinvertheilten Zustande stellt es ein braunes Pulver dar.

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

Vorkommen.

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

Auch der Sand sehr vieler Flüsse ist goldhaltig, so unter anderen der Sand des Rheins, der Donau, der Isar, des Inns. Natürlich vorkommendes gediegenes Gold ist gewöhnlich etwas silberhaltig. Ausserdem kommt es namentlich mit Tellur in Siebenbürgen und mit Silber und Palladium legirt, in Brasilien vor. Es ist endlich in geringeren Mengen in gewissen hüttenmännisch verarbeiteten Schwefelmetallen, im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies u. dgl. enthalten. Dass es einen constanten Bestandtheil alter grober Silbermünzen ausmacht, wurde bereits weiter oben erwähnt.

Gewinnung.

Gewinnung. Die Gewinnung des Goldes ist, insofern sie sich auf gediegenes, in Blättchen und Körnern vorkommendes Gold bezieht, eine rein mechanische Operation. Das in Bleierzen, immer gleichzeitig mit Silber, vorkommende Gold wird mit ersterem abgetrieben. Aus goldhaltigem Silber gewinnt man ersteres durch den bereits oben beim Silber beschriebenen Affinirungsprocess, indem man nämlich das goldhaltige Silber in concentrirter heisser Schwefelsäure löst, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt, oder durch die Quartation oder die Quartscheidung: Silber von mindestens $^1/_4$ Goldgehalt (daher der Name Quartscheidung) wird in heisser Salpetersäure aufgelöst, wobei ebenfalls das Gold zurückbleibt und das Silber als salpetersaures Silber sich auflöst. Silberhaltiges Gold, d. h. Silber mit sehr vorwaltendem Gold, wird in Königswasser gelöst, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Aus der Auflösung wird das Gold durch Eisenvitriol niedergeschlagen.

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

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

Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Goldes bekannt, nämlich ein Goldoxydul, AuO oder Au_2O, und ein Goldoxyd, AuO_3 oder Au_2O_3.

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

Goldoxydul: AuO oder Au_2O, ist ein dunkelviolettes Pulver, welches durch Erhitzen reducirt wird, Salzsäure zerlegt es in metallisches Gold und Goldchlorid. Mit Säuren bildet es keine wohlcharakterisirten Salze. Goldoxydul.

Das Goldoxydul entsteht bei der Zersetzung des Goldchlorürs mit Kalilauge.

Goldoxyd: AuO_3 oder Au_2O_3, auch Goldsäure genannt, ist ein braunes Pulver, sich in der Hitze und theilweise schon am Lichte reducirend, ebenso durch viele andere reducirende Agentien. Mit Säuren verbindet es sich nur schwierig, leichter mit Basen. In letzteren Verbindungen spielt es die Rolle einer Säure. Man erhält es durch Vermischen einer Auflösung von Goldchlorid mit kohlensaurem Natron bis zur Neutralisation und Kochen. Goldoxyd.

Haloidsalze des Goldes.

Sie sind den Oxyden proportional zusammengesetzt.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist das

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

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

Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkelpurpurfarben und es wird aus ihr durch die meisten reducirenden Agentien das Gold als braunes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, gefällt, so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure,

Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und organische Substanzen. Auf der Reduction des Goldes aus seinen Auflösungen durch Eisenvitriol beruht die Darstellung chemisch reinen Goldes aus kupferhaltigem. Man löst das käufliche Gold in Königswasser auf, dampft ab, nimmt in Wasser auf und setzt Eisenvitriollösung zu, wodurch alles Gold als braunes Pulver gefällt wird. Mit den meisten übrigen Chlormetallen bildet das Goldchlorid Doppelhaloidsalze, die löslich, von gelber Farbe und krystallisirbar sind.

Das Goldchlorid bildet sich bei Einwirkung des Chlorgases auf Gold und beim Auflösen des Metalls in Königswasser. Letztere Darstellungsweise ist die gewöhnliche.

Von den Verbindungen des Goldes sind noch besonders zu erwähnen:

Schwefelgold.

Schwefelgold: AuS_3 oder Au_2S_3, ein in Schwefelkalium leicht lösliches schwarzes Pulver, welches durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas erhalten wird.

Tellurgold.

Tellurgold findet sich in Verbindung mit Tellursilber im Mineralreiche als Schrifterz, nach der Formel $AgTe, 2AuTe_3$ oder Ag_2Te, Au_2Te_3 zusammengesetzt, vorzugsweise in Siebenbürgen. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weisstellurerz (Au, Ag, Pb, Te und S) und das Blättertellur (Au, Ag, Cu, Pb, Te und S), beide ebenfalls in Siebenbürgen vorkommend.

Knallgold.

Knallgold stellt ein olivengrünes Pulver dar, welches man durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid oder Goldoxyd erhält. Es explodirt durch Stoss, Reibung oder Erhitzen mit grosser Gewalt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Nach Einigen wäre das Knallgold eine Verbindung von Goldoxyd und Ammoniak, nach Anderen enthielte es Stickstoffgold.

Goldpurpur.

Goldpurpur. Man versteht unter dieser Bezeichnung ein, Gold, Zinn und Sauerstoff enthaltendes Präparat, welches in der Porzellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben und zur Darstellung des schönen Rubinglases Anwendung findet. Ueber die Constitution dieses Körpers ist man, da er nach verschiedenen Bereitungsweisen von verschiedener Zusammensetzung erhalten wird, noch nicht im Klaren. Er stellt ein violettfarbenes Pulver dar und wird durch Fällung der Goldchloridlösung mittelst Zinnchlorür, oder durch Behandlung einer Legirung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt.

Nach der Zusammensetzung seines Chlorids etc. erscheint das Gold als dreiwerthiges Metall.

Legirungen des Goldes.

Goldlegirungen.

Das Gold legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht und bildet namentlich auch mit Quecksilber, bei directer Einwirkung Amalgame. Die praktisch wichtigsten Legirungen des Goldes sind aber die mit Silber und Kupfer.

Das Gold findet nämlich in reinem Zustande keine Verwendung zur Anfertigung von Geräthen, Münzen, Schmucksachen u. dgl., und zwar deshalb, weil reines Gold zu weich ist und sich sehr bald abnutzen würde. Das verarbeitete Gold ist meist mit Kupfer, oder Silber, oder auch wohl mit beiden Metallen legirt, wodurch es eine grössere Härte gewinnt und gleichzeitig leichter schmelzbar wird.

So wie dies beim Silber der Fall ist, ist auch der Gehalt des verarbeiteten Goldes gesetzlich geregelt, namentlich gilt dies von den Goldmünzen. In Deutschland wird der Gehalt der Goldlegirungen an Gold gewöhnlich durch das Wort „karätig" ausgedrückt. Die Einheit ist nämlich 1 Mark Gold, welche in 24 Karate (1 Karat = 12 Grän) eingetheilt ist. Eine beschickte Mark ist eine Mark legirtes Gold. Einundzwanzigkarätiges Gold ist demnach solches, in welchem in einer Mark 21 Karate Gold und 3 Karate Silber oder Kupfer etc. enthalten sind. Danach verstehen sich die Ausdrücke zwanzigkarätig, sechszehnkarätig etc. von selbst. In Frankreich und gegenwärtig vielfach auch in Deutschland wird der Gehalt des verarbeiteten Goldes durch $^{1000}/_{1000}$ ausgedrückt. $^{750}/_{1000}$ Goldgehalt einer Legirung ist ein solcher, dass in 1000 Gewichtstheilen der Legirung 750 Gewichtstheile Gold und 250 Theile Silber oder Kupfer enthalten sind.

Die Goldmünzen sind mit Silber oder Kupfer, oder auch wohl mit beiden zugleich legirt. Der Gehalt der wichtigeren derselben ist folgender:

Französische Goldmünzen enthalten 900 pr. m. (pro mille) Gold,
Oesterreichische und holländische Ducaten enthalten über 23 Karat oder 974 pr. m. Gold,
Preussische Friedrichsd'or 21 Karat 8 Grän, oder 875 pr. m., auch wohl 893 pr. m. Gold,
Preussische und Vereinskronen 900 pr. m. Gold.
Englische Sovereigns 22 Karat oder nicht ganz 902 pr. m. Gold.

Ausser zu Münzen u. dgl. findet das Gold auch als sogenanntes Blattgold Anwendung. Blattgold ist zu ausserordentlich feinen Folien ausgeschlagenes Gold, man verwendet dazu beinahe chemisch reines, nur sehr wenig legirtes Gold. Das sogenannte unächte Blattgold ist eine zu dünnen Blättern ausgeschlagene Legirung von Zink und Kupfer. Blattgold.

Vergoldung.

Die Methoden zur Vergoldung unedler Metalle sind ähnliche, wie die der Versilberung. Nämlich: Vergoldung.

1. Vergoldung durch Blattgold. 2. Feuervergoldung, durch Auftragen von Goldamalgam und Erhitzen. 3. Kalte Vergoldung, durch Einreiben von fein vertheiltem Gold, oder Niederschlagen des Goldes aus seinen Lösungen, auf den zu vergoldenden Gegenstand. Zur Vergoldung von Stahl dient eine Lösung von Goldchlorid in Aether, in wel-

che der Stahl eingetaucht wird. 4. Galvanische Vergoldung. Als Vergoldungsflüssigkeit benutzt man eine Lösung von Goldchlorid in Cyankaliumlösung.

Zur Vergoldung von Glas verwendet man eine, mit Natronlauge versetzte Auflösung von Goldchlorid-Clornatrium, die man in das zu vergoldende Glasgefäss, in welchem sich eine Mischung von Alkohol und Aether befindet, giesst.

Platin.

Symb. Pt. Aequivalentgewicht = 99. Atomgewicht Pt^{IV} = 198. Specif. Gew. 21,5.

Eigenschaften.

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

Die Eigenschaften des compacten Platins sind folgende:

a. des compacten Platins,

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

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen, es schmilzt nicht in der Hitze des Schmiedeessenfeuers, eine Eigenschaft, die es als Material für Tiegel zu chemischem Gebrauche so ausserordentlich werthvoll macht. Es schmilzt aber mit Leichtigkeit in der Flamme des Knallgasgebläses und über der Deville'schen Gebläselampe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird, im Kalktiegel; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich. In der Weissglühhitze, bei der es noch lange nicht schmilzt, lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweisen. Das geschmolzene Platin zeigt im Augenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung des Spratzens.

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

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

Von Königswasser aber wird das Platin leicht und vollständig aufgelöst.

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

b. des fein vertheilten Platins. Platinmohr.

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

Platinschwamm.

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

Das Platin im feinvertheilten Zustande, als Platinmohr und als Platinschwamm, besitzt ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Gase, namentlich für Sauerstoff. 1 Volumen Platinmohr kann mehrere hundert Volumina Sauerstoff in seinen Poren verdichten. Diese Absorption scheint aber zugleich von einer wenigstens theilweisen Verwandlung dieses Sauerstoffs in die allotropische Modification desselben, welche wir Ozon oder activen Sauerstoff nennen, begleitet zu sein, denn das feinzertheilte Platin besitzt die Fähigkeit, Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei gewöhnlicher Temperatur hervorzurufen. So bewirkt es die Verbrennung des Wasserstoffs, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, in letzterem Falle nicht selten unter Entflammung. Aber auch dem Platin im compacten Zustande, als Blech oder Draht, kommt, wenngleich nicht in dem hohen Grade, diese Fähigkeit zu. So kann man z. B. Ammoniak, welches sich in einer Flasche, den Boden derselben gerade bedeckend, befindet, dadurch sehr rasch in salpetrigsaures Ammonium verwandeln, dass man in die Flasche einen, zu einer Spirale aufgewickelten dicken erhitzten Platindraht wiederholt einführt, ebenso kann man Aether auf diese Weise nicht allein allmählich

oxydiren, sondern auch nachweisen, dass in diesem Falle der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft wirklich activ wird, denn es wird dabei bei Gegenwart von Wasser Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Giebt man auf den Boden der Flasche etwas Wasser und Aether, führt wiederholt die glühende Platinspirale ein und schüttelt, so nimmt alsbald auch das Wasser die Fähigkeit an, Jodkaliumstärke zu bläuen. Auf der gleichen Ursache beruht das Phänomen, welches die Davy'sche Glühlampe darbietet.

Davy's Glühlampe.

Bringt man in der in Fig. 181 versinnlichten Weise über dem Dochte einer gewöhnlichen, mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gespeisten Weingeistlampe, eine Spirale von sehr dünnem Platindraht an, zündet hierauf die Lampe an und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch aus, so fährt letztere fort zu glühen, indem sich dabei das Gemenge von Alkohol und Aether fortwährend oxydirt und zwar unter einer Wärmeentwickelung, die hinreicht, um das Platin glühend zu erhalten.

Fig. 181. Fig. 182.

Man kann diesen Versuch auch in der Fig. 182 versinnlichten Weise modificiren. Am Boden des Kelchglases befindet sich etwas Aether. Die an einer Pappscheibe befestigte Platinspirale wird zum Rothglühen erhitzt und dann mittelst der Pappscheibe, die nicht luftdicht schliessen darf, auf das Glas aufgesetzt. Die Spirale fährt fort zu glühen.

Alle diese Erscheinungen zeigen, dass der Grund der energisch oxydirenden Wirkungen des Platins, wobei es selbst keine Veränderung erleidet, nicht allein in der sauerstoffabsorbirenden Kraft desselben im feinvertheilten Zustande liegen könne, da auch dichtes Platin ähnliche Wirkungen ausübt und überdies eine blosse Verdichtung des Sauerstoffs seine so sehr gesteigerten Affinitäten nicht genügend zu erklären vermöchte. Die wichtigen Beobachtungen, die von Schönbein über die Bildungsweisen des Ozons gemacht wurden, lassen keinem Zweifel Raum, dass das Platin in der That die Fähigkeit besitze, den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln; sie ergeben aber ferner noch, dass es als Platinmohr mit anderen Körpern die Eigenschaft theilt, bereits vorhandenen activen Sauerstoff in seiner Wirkung zu steigern.

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

durch Reinigung mit Salpetersäure und letzterer durch Ausglühen, wieder erlangen.

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

Der Goldsand der Flüsse, auch Europas, ist ebenfalls meist platinhaltig, auch alles nicht aus Scheidereien stammende Silber (vergleiche Seite 644) ist platinhaltig, so dass also das Platin, obgleich spärlich vorkommend, ein sehr weit verbreitetes Metall ist. Der Platingehalt der Platinerze schwankt zwischen 73 bis 86 Proc.

Gewinnung. Man konnte das Platin bis vor Kurzem nur auf nassem Wege, im Grossen von den selbes begleitenden Metallen trennen. Die auf mechanischem Wege möglichst gereinigten Erze wurden nämlich mit Königswasser behandelt, wobei ein grosser Theil der fremden Metalle ungelöst zurückblieb, während das Platin in Lösung ging. Die gesättigte Platinlösung wurde mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt, wodurch der grösste Theil des Platins als Ammoniumplatinchlorid gefällt wurde. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag hinterliess geglüht, das Platin als Platinschwamm. Der Platinschwamm wurde unter Wasser fein zerrieben, unter einer starken Presse zu einem Kuchen zusammengepresst und dieser, bis zur Weissgluth erhitzt, durch Hämmern in compactes Platin verwandelt. Gegenwärtig aber wird das Platin aus den Platinerzen auf trockenem Wege nach übrigens ziemlich umständlichen Methoden abgeschieden und dabei in einem Zustande der Reinheit erhalten, der für die gewöhnlichen Anwendungen dieses Metalls, ein genügender ist. Es wird ferner das Platin nun in grossen Massen geschmolzen (man hat durch Schmelzen Platinbarren von 100 Kilogr. Gewicht hergestellt) und die Platingeräthe können durch Formenguss erhalten werden. Gewinnung.

Geschichtliches. Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina, von dem Spanischen *plata*, Silber, genannt. Wood brachte es 1741 nach Europa. Als eigenthümliches Metall wurde es zuerst von Wollaston und Scheffer erkannt und beschrieben. Um das nähere Studium desselben und seiner Verbindungen haben sich vor- Geschichtliches.

zugsweise Tennant, Wollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht, während H. St. Claire Deville und Debray Apparate zum Schmelzen des Platins im Grossen und Methoden zur Ausbringung des Platins aus seinen Erzen auf trockenem Wege ersonnen haben.

Anwendungen des Platins.

Das Platin ist ein für den Chemiker unentbehrliches Metall. Es wird für chemische Zwecke in der Form von Blechen, Drähten, Schmelztiegeln, Retorten, Schalen, Löffeln, Spateln u. s. w. gebraucht und konnte in seiner Anwendung, wegen seiner Strengflüssigkeit, seiner Festigkeit und seiner Fähigkeit, von den stärksten einfachen Säuren nicht angegriffen zu werden, bisher durch kein anderes Metall ersetzt werden. Seines Werthes als edlen Metalls halber wurden in Russland daraus Münzen geprägt und wird es noch gegenwärtig zu Schmuck- und Galanteriewaaren verarbeitet. In der Form von Platinschwamm ist es bekanntlich der wesentlichste Bestandtheil der Döbereiner'schen Feuerzeuge (vergl. S. 100). Sein Preis liegt zwischen dem des Goldes und Silbers. Zu chemischen Geräthen wird es vorzugsweise in Paris und London verarbeitet. Zu den bekanntesten Fabriken gehören die von Desmoutis et Chapuis in Paris, Matthey in London und Heräus in Hanau.

Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Platins bekannt: ein Oxydul und ein Oxyd. Keines von ihnen kann aber auf directem Wege erhalten werden.

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

Platinoxydul und Platinoxydulsalze.

Platinoxydul: PtO oder $Pt\Theta$. Graues bis dunkelviolettes Pulver. Sein Hydroxyd: $PtHO_2$ oder $PtH_2\Theta_2$, schwarz, in Kali mit brauner Farbe löslich. Mit Säuren die Platinoxydulsalze bildend, die noch wenig studirt sind. Beim Glühen werden sie in metallisches Platin verwandelt.

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

Platinoxyd und Platinoxydsalze.

Platinoxyd: PtO_2 oder $Pt\Theta_2$. Schwarzes Pulver. Das Platinhydroxyd: PtH_2O_4 oder $PtH_4\Theta_4$ oder $PtO_2, 2HO$, rostfarben und dem Eisenoxydhydrat ähnlich. Bildet mit Säuren die Platinoxydsalze. Dieselben sind gelb oder braun, röthen Lackmus, schmecken schrumpfend und lassen beim Glühen metallisches Platin zurück. Durch reducirende Agentien wird aus ihren Auflösungen metallisches Platin, in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihnen schwarzes Schwefelplatin.

Das Platinoxyd stellt man durch Glühen des Platinhydroxyds dar, dieses erhält man durch Fällung des salpetersauren Platinoxyds durch

Kali. Die Platinoxydsalze werden durch Zersetzung des Platinchlorids durch gewisse Salze der betreffenden Säuren, mittelst doppelter Affinität dargestellt.

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

Haloidsalze des Platins.

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

Platinchlorür: $PtCl$ oder $PtCl_2$. Dunkelgraugrünes, in Wasser unlösliches Pulver, in Salzsäure löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Chlorgas und Platin und giebt, in Kali gelöst und mit Alkohol vermischt, Platinmohr. Wird durch Königswasser in Platinchlorid verwandelt. Platinchlorür.

Man erhält das Platinchlorür durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids.

Platinchlorid: $PtCl_2$ oder $PtCl_4$. Das Platinchlorid stellt eine zerfliessliche, dunkelrothbraune Masse dar, welche sich in Wasser mit schön rothgelber Farbe löst. Die Lösung röthet Lackmus, schmeckt adstringirend und färbt die Haut braunschwarz. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen verwandelt es sich in Platinchlorür, stärker erhitzt, zerfällt es in Chlor und Platin. Der Zusammensetzung des Chlorides entsprechend, erscheint das Platin als vierwerthiges Element. Platinchlorid.

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

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

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

Kaliumplatinchlorid: $PtCl_2,KCl$ oder $PtCl_4, 2KCl$. Diese Verbindung fällt aus einer concentrirten Platinchloridauflösung auf Zusatz Kaliumplatinchlorid.

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

Rubidium und Caesiumplatinchlorid.

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

Das **Natriumplatinchlorid**: $PtCl_2, NaCl$ oder $PtCl_4\ 2NaCl$, ist in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Aus einem Gemenge von Kali- und Natronsalzen fällt daher Platinchlorid nur das Kali. Dieses Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kali und Natron.

Ammoniumplatinchlorid.

Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak: $PtCl_4 . NH_4Cl$ oder $PtCl_4 . 2NH_4Cl$. Diese Verbindung wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniaksalze, als schön gelber krystallinischer schwerer Niederschlag gefällt, der, mit Ausnahme einer etwas helleren Farbe, von dem Kaliumplatinchlorid durch seine Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist; wie letzteres krystallisirt das Ammoniumplatinchlorid in Octaëdern und ist in Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platin als sogenannten Platinschwamm, es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung, der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins auf nassem Wege.

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

Platinbasen.

Platinbasen.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige, Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke Basen darstellen und in ihrem ganzen Charakter und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren, die grösste Analogie mit Ammoniak zeigen. Ueber ihre Constitution sind die Ansichten unter den Chemikern noch sehr getheilt. Eine der hierher gehörigen Verbindungen

erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten eine Verbindung in blassgelben Krystallen ab, deren empirische Formel

$$N_2H_6PtCl \text{ oder } N_4H_{12}PtCl_2$$

ist. Man hat sie chlorwasserstoffsaures Diplatosamin genannt. Durch Digestion mit Silberoxyd bildet sich Chlorsilber und Diplatosamin: $N_2H_7PtO_2$ oder $N_4H_{14}PtO_2$.

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

Wird das Diplatosamin erhitzt, so verliert es 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak und verwandelt sich in eine neue Base: das Platiniak oder Platosamin, NH_3PtO oder N_2H_6PtO, die mit Säuren ebenfalls krystallisirte Salze bildet.

Platin und Schwefel.

Die Verbindungen des Platins mit Schwefel sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich PtS oder PtS Platinsulfür und PtS_2 oder PtS_2 Platinsulfid.

Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

Legirungen des Platins.

Platinlegirungen.

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

Palladium.

Symb. Pd. Aequivalentgewicht = 53. Atomgewicht $Pd^{IV} = 106$. Specif. Gew. 11,4.

Eigenschaften.

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

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

Vorkommen.

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

Gewinnung.

Gewinnung. Das in den Handel kommende Palladium wird aus dem Golderze Brasiliens gewonnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Palladium wurde 1803 von Wollaston im Platinerz entdeckt, später von H. St. Claire Deville und Debray mit Bezug auf seine Schmelzbarkeit und Gewinnung näher studirt.

Verbindungen des Palladiums.

Die Verbindungen des Palladiums sind den Platinverbindungen sehr ähnlich.

Seine Oxyde sind:

$$PdO \text{ oder } Pd\Theta = \text{Palladiumoxydul},$$
$$PdO_2 \text{ „ } Pd\Theta_2 = \text{Palladiumoxyd}.$$

Beide für sich durch Erhitzen reducirbar.

Palladiumoxydul.

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

Palladiumoxyd.

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

Palladium und Chlor.

Die Verbindungen des Palladiums mit Chlor sind den Oxyden proportional:

$$PdCl \text{ oder } PdCl_2 = \text{Palladiumchlorür},$$
$$PdCl_2 \text{ „ } PdCl_4 = \text{Palladiumchlorid}.$$

Das **Chlorid** erhält man durch Auflösen des Metalls in Königswasser, das **Chlorür** durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids; Chlorür und Chlorid vereinigen sich mit anderen Chlormetallen, namentlich mit Chloralkalimetallen, zu Doppelverbindungen, die den correspondirenden Platinverbindungen analog sind (Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid). Nach der Zusammensetzung seines Chlorides und seines Oxydes erscheint das Palladium sowie das ihm auch sonst so sehr ähnliche Platin als vierwerthiges Metall.

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

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

Iridium.

Symb. Ir. Aequivalentgewicht = 99. Atomgewicht Ir^{IV} = 198. Specif. Gew. 21,15.

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

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

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

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

Man gewinnt es aus den Platinrückständen.

Es wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Verbindungen des Iridiums.

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

Die Oxyde des Iridiums sind: IrO oder $Ir\Theta$ Iridiumoxydul, Ir_2O_3 oder $Ir_2\Theta_3$ Iridiumsesquioxyd und IrO_2 oder $Ir\Theta_2$ Iridiumoxyd.

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

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

Ruthenium und Rhodium.

Symb. Ru u. Rh. Aequivalentgewicht = 52 u. 52. Atomgewicht $Ru^{IV} = 104$, Rh = 104. Specif. Gewicht vom Ruthenium 11 bis 11,4, vom Rhodium 12,1.

Eigenschaften.

Das 1843 von Claus entdeckte **Ruthenium** ist dem Iridium sehr ähnlich, seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist aber bedeutender. Nach dem Osmium ist es das strengflüssigste Metall. Es hat zahlreiche Oxyde: RuO oder $Ru\Theta$, Ru_2O_3 oder $Ru_2\Theta_3$, RuO_2 oder $Ru\Theta_2$, RuO_3 oder $Ru\Theta_3$, endlich RuO_4 oder $Ru\Theta_4$, welche als Oxydul, Sesquioxyd, Oxyd, Rutheniumsäure und Ueberrutheniumsäure bezeichnet werden.

Ferner kennt man vom Ruthenium ein Chlorür, $RuCl$ oder $RuCl_2$, ein Sesquichlorid, Ru_2Cl_3 oder $RuCl_3$, und ein Chlorid, $RuCl_2$ oder $RuCl_4$.

Kommt in den Platinerzen vor.

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

Seine Verbindungen bieten kein besonderes Interesse dar. Es sind 4 Oxyde: ein Oxydul, ein Sesquioxyd, ein Oxyd, welche den entsprechenden Oxyden des Rutheniums proportional zusammengesetzt sind, und eine Rhodiumsäure, RhO_3 oder $Rh\Theta_3$, sowie ein Rhodiumchlorür, $RhCl$ oder $RhCl_2$ und ein Sesquichlorür, Rh_2Cl_3 oder $RhCl_3$ dargestellt.

Kommt im rohen Platin vor.

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

Osmium.

Symb. Os. Aequivalentgewicht = 100. Atomgewicht $Os^{IV} = 200$. Specif. Gewicht 21,4.

Eigenschaften.

Das Osmium stellt eine bläulichweisse, metallisch-glänzende poröse, oder eine dichte eisenschwarze Masse dar, welche Glas ritzt. Das Osmium ist vollkommen unschmelzbar, da es bei sehr hoher Temperatur, bevor

es noch schmilzt, sich verflüchtigt. Die Temperatur, bei welcher sich das Osmium verflüchtigt, ist etwa die, bei der das Platin verdampft. An der Luft erhitzt, verbrennt es schon in schwacher Glühhitze zu Osmiumsäure, ein sehr flüchtiger Körper von charakteristischem Geruch. Auch von Salpetersäure, sowie von Königswasser wird das Osmium zu Osmiumsäure oxydirt.

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

Von den Verbindungen des Osmiums sind zunächst die mit Sauerstoff erwähnenswerth. Das Osmium hat ein Osmiumoxydul, OsO oder $\Theta s\Theta$, ein Osmiumoxyd, OsO_2 oder $\Theta s\Theta_2$, eine osmige Säure, OsO_3 oder $\Theta s\Theta_3$, und eine Osmiumsäure (auch Ueberosmiumsäure genannt) OsO_4 oder $\Theta s\Theta_4$. Verbindungen.

Die **Osmiumsäure**, OsO_4 oder $\Theta s\Theta_4$, durch Verbrennen des Metalls im Sauerstoffgase, oder durch Auflösen desselben in Königswasser und Verdunsten der Lösung dargestellt, bildet farblose, glänzende Nadeln, die erhitzt schmelzen und sich verflüchtigen. Sie besitzt im dampfförmigen Zustande einen durchdringenden, chlorähnlichen Geruch und greift die Respirationsorgane sowie, die Augen heftig an. In Wasser ist sie löslich, aus ihrer Auflösung fällt metallisches Osmium bei Einwirkung der meisten reducirenden Agentien nieder. Sie findet gegenwärtig als mikroskopisches Reagens in der Histologie vielfache Anwendung. Osmiumsäure.

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

Die Metalle Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium und Palladium, welche das Platin in seinen Erzen stets begleiten und ihm sehr ähnlich sind, werden gewöhnlich unter der Bezeichnung Platinmetalle oder Platinerzmetalle zusammengefasst. Sie bilden eine natürliche Gruppe, welche als solche in zwei Abtheilungen zerfällt und zwar in

Platin	Palladium
Iridium	Rhodium
Osmium	Ruthenium.

Die Glieder der ersten Gruppe $PtIr\Theta s$ haben annähernd gleiches Atomgewicht 198, 198, 200 und annähernd gleiches specifisches Gewicht 21,5, 21,15 21,4.

Ebenso die Glieder der zweiten Abtheilung: Pd, Rh, Ru. Atomgewicht 106, 104 und 104. Specif. Gewicht 11,4, 11,1 12,1.

Jedem Gliede der einen Abtheilung entspricht eines der anderen Abtheilung, welches ihm in chemischer Beziehung analog ist.

Sämmtliche Metalle der Gruppe, mit Ausnahme des Rhodiums, dessen Valenz controvers ist (einige Chemiker halten es für zweiwerthig, nach der Zusammensetzung des Chlorürs), erscheinen nach der Zusammensetzung ihrer Chloride als vierwerthig.