

B. Schwere Metalle.

I. Uedle 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 uedle 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.

M a n g a n.

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.

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

Von Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure aber zeigt bei gewöhnlicher Temperatur geringe 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.

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.

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

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Es sind nicht weniger als sechs Oxydationsstufen des Mangans bekannt, so dass dieses Metall in seinen Oxyden das Gesetz der multiplen Proportionen in prägnanter Weise erläutert; andererseits geben diese

Oxyde ein schönes Beispiel der Verschiedenheit des chemischen Charakters verschiedener Oxyde eines und desselben Metalls und repräsentiren, wie bereits S. 413 gezeigt wurde, alle Classen von Metalloxyden (basische, saure, unbestimmte, indifferente und salzartige).

Die Oxyde des Mangans sind:

	Mangan	Sauerstoff
$MnO = \text{Manganoxydul}$	27,5	8
$Mn_2O_3 = \text{Manganoxyd}$	55	24
$Mn_3O_4 = \text{Manganoxyduloxyd}$	82,5	32
$MnO_2 = \text{Mangansuperoxyd}$	27,5	16
$MnO_3 = \text{Mangansäureanhydrid}$	27,5	24
$Mn_2O_7 = \text{Uebermangansäureanhydrid}$	55	56

Manganoxydul.

MnO	MnO
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 35,5.	Molekulargewicht = 71.

Mangan-
oxydul.

Hellgrünes unlösliches Pulver, an der Luft sich bald höher oxydierend, 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 MnH_2O_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.

Pseudomor-
phosen .

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 Wasserstoffgasstromen 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 andern verwandelt wird, allein die Form des ursprünglichen Körpers beibehält (Umwandlungs- und Verdrängungspseudomorphosen). — Auch durch Glühen von kohlenurem Manganoxydul bei abgehaltener Luft, sowie durch Schmelzen eines Gemenges von Manganchlorür mit Salmiak und kohlenurem Natron erhält man Manganoxydul. In tessera-

len (Reguläroctaëder) 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.

In den Manganoxydulsalzen und dem Manganchlorür erscheint das Mangan zweierthig.

Besondere Erwähnung verdienen hier folgende.

Kohlensaures Manganoxydul: $Mn_2C_2O_6$ oder $MnCO_3$ oder $2MnO, C_2O_4$. 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.

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.

Schwefelsaures Manganoxydul: $Mn_2S_2O_8$ oder $MnSO_4$ oder $2MnO, S_2O_6$. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, in verschiedenen Krystallformen und mit verschiedenem Wassergehalt, 5 oder 7 Aeq. Krystallwasser, krystallisirend.

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

Bildet mit schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Ammonium Doppelsalze.

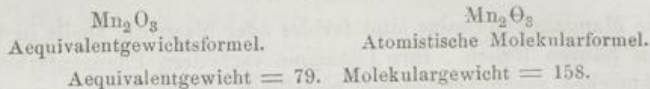
Man erhält das schwefelsaure Manganoxydul durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, zuletzt bis zum schwachen Glühen, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisation.

Kieselsaures
Mangan-
oxydul.

Kieselsaures Manganoxydul ist ein Bestandtheil mehrerer Mineralien, so namentlich des Mangankiesels, Tephroits, Heteroklins und Helvins.

Mangan-
oxyd.

Manganoxyd.



Braunit.

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

Mangan-
oxydhydrat.

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

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

Mangan-
alaun.

Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Salzbasis, und giebt mit einigen Säuren sehr wenig beständige Salze. Kann aber, wodurch seine basische Natur dargethan wird, die Thonerde im Alaun ersetzen und giebt den sogenannten Manganalaun, $K_2S_2O_8 \cdot Mn_4 3(S_2O_8) + 48 aq.$, der durch Abdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd und schwefelsaurem Kali in dunkel-violetten, regelmässigen Octaëdern erhalten wird.

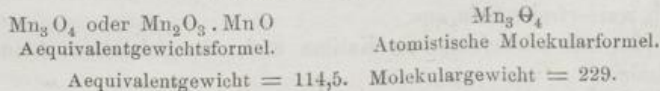
Schwefel-
saures
Mangan-
oxyd ist
ein Oxy-
dations-
mittel.

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 abgibt und sich dabei entfärbt; es verwandelt sich dabei in schwefelsaures Manganoxydul.

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

Mangan-
oxyduloxyd.

Manganoxyduloxyd.



Hausman-
nit.

Künstlich dargestellt, ein braunes, bei jedesmaligem Erhitzen schwarz werdendes Pulver; findet sich im Mineralreiche als Hausmannit in

spitzen quadratischen Octäedern des tetragonalen Systems, oder derb von braunschwarzer Farbe. In den Formen des Hausmannits kann es künstlich krystallisirt erhalten werden, durch Glühen von amorphem Manganoxyduloxyd in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas, oder wenn man ein Gemenge von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Kali glüht. Es ist ein sogenanntes salzartiges Oxyd, welches sich beim Glühen des Superoxydes oder des kohlen-sauren Manganoxyduls an der Luft und auch beim Erhitzen des Metalls an der Luft bildet.

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
Aequivalentgewichtsformel.

MnO_2
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 43,5. Molekulargewicht = 87.

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.

Mangan-superoxyd findet sich in der Natur als Braunstein.

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

Das Mangansuperoxyd verbindet sich mit Wasser zu einem Hydroxyde: $HMnO_3$ oder MnO_2, HO , oder H_2MnO_3 , welches man in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers erhält, wenn man mangansaures Kalium mit heissem Wasser behandelt, oder in Wasser, in welchem kohlen-saures Manganoxydul suspendirt ist, Chlorgas einleitet.

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

Das Mangansuperoxydhydrat findet sich in der Natur im Wad.

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

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

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

In technischer Beziehung besonders wichtig ist aber sein Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure. Mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, verwandelt er sich nämlich in Manganchlorür, während freies Chlor und zwar die Hälfte des in der Salzsäure enthaltenen Chlors entweicht: $MnO_2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$. Mit Chlornatrium und Schwefelsäure entwickelt er aus ersterem ebenfalls Chlor: $2NaCl + 2MnO_2 + 2H_2S_2O_8 = Na_2S_2O_8 + Mn_2S_2O_8 + 2Cl + 4HO$. 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.

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

Mangansäure.

MnO_3	MnO_3
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 51,5.	Molekulargewicht = 103.

Mangan-
säure.

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_2MnO_4 geschrieben wird. Sie ist aber nur in ihren Salzen bekannt, von welchen

Mangansau-
res Kalium.

Mangansaures Kalium: $K_2Mn_2O_8$ oder K_2MnO_4 oder $2KO, Mn_2O_6$, 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-

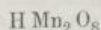
tion entstandene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf und enthält mangansaures Kalium. Verdunstet man die Auflösung unter dem Recipienten der Luftpumpe im luftverdünnten Raume, neben einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefässe, so erhält man das mangansaure Kalium 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.

Minera-
lisches
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 $3(\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_8) = 2(\text{HMnO}_3) + 2(\text{HMn}_2\text{O}_8) + 2\text{H}_2\text{O}$. 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.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 120.

Molekulargewicht = 120.

Diese Formeln entsprechen der eigentlichen, in Lösung auch wirklich darstellbaren Uebermangansäure, deren Formel, nach der älteren Theorie als Hydrat aufgefasst, $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden müsste.

Man erhält die freie Uebermangansäure in wässriger 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: $2\text{HMnO}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 4(\text{HMnO}_3) + 6\text{O}$.

Ueberman-
gansäure.

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.

Ueberman-
gansäure
Salze.

Die übermangansäuren Salze zeigen folgendes Verhalten: sie sind im trockenen Zustande dunkelroth oder schwarz, verpuffen mit brennbaren Körpern, ähnlich den salpetersäuren 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 übermangansäuren Salze sind sonach sehr kräftige Oxydationsmittel und es werden ihre Lösungen durch alle jene Stoffe zersetzt und entfärbt, welche die mangansäuren Salze zersetzen.

Ueberman-
gansaures
Kalium

Das übermangansäure Kalium: $K Mn_2 O_8$ oder $K Mn O_4$ oder $K O, Mn_2 O_7$, krystallisirt in langen, dunkelpurpurrothen Nadeln des rhombischen Systems. Man erhält es, indem man 1 Thl. Braunstein mit $\frac{1}{2}$ Thl. Kalihydrat und 1 Thl. Salpetersäure schmilzt, die Masse bis zur vollständigen Zersetzung alles Salpeters glüht, die geglühte Masse mit Wasser auskocht, 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: $2(K Mn_2 O_8) + 2KHO_2 = 2(K_2 Mn_2 O_8) + 2HO + 2O$.

findet in
der volu-
metrischen
Analyse
Anwendung.

Die Lösung des übermangansäuren Kaliums findet in der analytischen Chemie, bei der volumetrischen Analyse eine ausgedehnte Anwendung.

Haloidsalze des Mangans.

Von diesen geschieht hier nur des Manganchlorürs Erwähnung.

Chlor-
mangan.

Chlormangan. Manganchlorür: $Mn Cl$ oder $Mn Cl_2$. 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, $Mn Cl + 4 aq.$, 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 MnS = Einfach-Schwefelmangan.

MnS_2 oder MnS_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 welcher letzteren es aber in verhältnissmässig geringen Mengen vorzukommen pflegt. Es ist ein ziemlich constanter Begleiter des Eisens.

E i s e n .

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

Stabeisen.

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

Das Stabeisen schmilzt erst in der höchsten Weissglühhitze, ist aber schmiede- und schweisbar (daher der Name Schmiedeeisen). Es ist polirfähig, im Bruche lichtgrau und geschmiedet von sehnigem, zackigem Bruche. Vermöge dieses sehnig zackigen Gefüges besitzt das Stabeisen einen hohen Grad von Zähigkeit; es ist das härteste und zugleich zähste geschmeidige Metall. Durch verschiedene Umstände, namentlich

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

Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird der Stahl unter Verbrennung des Kohlenstoffs in Stabeisen verwandelt. Er ist in Rothgluth schmiedbar und in Weissgluth schweisbar, schmilzt leichter als Stab-

eisen, aber schwerer als Gusseisen. Er wird vom Magnete angezogen und behält den Magnetismus.

Arten des-
selben.

Die wichtigsten Stahlsorten sind der Rohstahl, Cämentstahl oder Brennstahl, der Gussstahl und der Damascenerstahl, welcher letzterer die Eigenschaft besitzt, auf der Oberfläche, mit Säuren geätzt, verschiedenartig gefärbte Adern (die Damascirung) zu zeigen. Eine Varietät des Damascenerstahls ist der indische Wootz.

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, ergibt sich daraus, dass wir, je nachdem wir ihnen Kohlenstoff zuführen oder entziehen, sie willkürlich ineinander verwandeln können. Neuere Untersuchungen haben es übrigens mindestens wahrscheinlich gemacht, dass der Stickstoff bei der Stahlbildung eine bestimmte Rolle spiele; worin aber diese Rolle besteht, ist trotz zahlreicher Versuche und eingehender Discussionen noch nicht genügend festgestellt.

Vorkommen
des Eisens.

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

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 Oxyduloxyds 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 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 Gewinnungdes 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 kieselurem 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 comprimierter 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 Brennstuhl 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 Industrierausstellung 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.

Bereitung
des Ferrum
pulveratum
der Pharmacie.

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.

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 bestbekanntesten seiner Verbindungen sind die mit Sauerstoff und Schwefel.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Man kennt bisher vier Oxydationsstufen des Eisens. Nämlich in

Aequivalentformeln:

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

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Eisenoxydul.

FeO	FeO
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 unterchlorigsaurer Alkalien wird diese Oxydation momentan bewirkt. Getrocknet, wobei es übrigens immer bereits eine theilweise Oxydation erleidet und daher eine grüne Färbung zeigt, verwandelt es sich an der Luft augenblicklich, zuweilen unter Erglühen, in Eisenoxyd. Auch durch Ueberleiten einer Mischung gleicher Volumina Kohlensäure- und Kohlenoxydgas über rothglühendes Eisenoxyd wurde es dargestellt.

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 Spath-eisenstein vor.

Sphärosiderit.

Kohlensaures Eisenoxydul: $F_2C_2O_6$ oder $Fe\epsilon\Theta_3$ oder $2FeO, C_2O_4$. Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich in der Natur krystallisirt als das unter dem Namen Spath-eisenstein 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 Spath-eisensteinen ist das Eisenoxydul zuweilen theilweise durch Manganoxydul, Kalk- oder Bittererde ersetzt. Der Spath-eisenstein 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 Eisenoxydhydrat 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 Vorichtsmaassregeln, 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.

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 Pymont, 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.

Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul ist ein Bestandtheil vieler Mineralquellen, namentlich der sogenannten Stahlquellen.

Schwefelsaures Eisenoxydul. Eisenvitriol. Grüner Vitriol; $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 14 \text{ aq.}$ oder $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ oder $2 \text{FeO}, \text{S}_2\text{O}_6 + 14 \text{ aq.}$ 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 absorbiert Stickoxydgas unter dunkelbrauner Färbung.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

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.

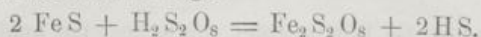
Der Eisenvitriol findet sich als secundäres Erzeugniss, durch Oxydation von Eisenkiesen (Schwefeleisen) entstanden, in der Natur auf alten Grubengebäuden und in Höhlen und Klüften des Thon- und Kohlenschiefers

Vorkommen und Darstellung.

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



in letzterem Schwefelwasserstoffgas:



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

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in der Technik, in der Färberei, zur Dintenbereitung, in der Pharmacie u. s. w. wird der Eisenvitriol im Grossen dargestellt. Das Material dazu sind gewisse im Mineralreiche vorkommende Verbindungen des Eisens mit Schwefel, welche man Schwefelkiese nennt. Aus diesen bildet sich durch Oxydation entweder schon beim Verwittern, d. h. bei blossen 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 Eisenteile, wodurch alles Oxyd in Oxydul übergeführt wird, wird es gereinigt.

Phosphor-
saures
Eisen-
oxydul.

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 Oxyduloxysalz 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 Phosphorsiderit oder Würfelerz in grünen tesserale Krystallen vor, die als eine Verbindung von arsensaurem Eisenoxydul mit arsensaurem Eisenoxyd betrachtet werden können.

Kieselsaures
Eisen-
oxydul.

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.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 80. Molekulargewicht = 160.

Die äusseren Eigenschaften des Eisenoxyps 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.

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.

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.

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 wässriger 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 und vereinigt sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen, den Eisenoxysalzen.

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

verbreitet. Dasselbe gilt vom Rotheisenstein, der meist auf Gängen im älteren Gebirge vorkommt.

Künstlich wird das Eisenoxyd erhalten und zwar als amorphes rothbraunes Pulver, durch heftiges Glühen von geröstetem (calcinirtem) Eisenvitriol, wobei Schwefelsäureanhydrid und schweflige Säure entweichen und Eisenoxyd im Rückstande bleibt: $2 \text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}_2\text{O}_6 + \text{S}_2\text{O}_4$; 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

Eisenoxyd-
hydrat.

Eisenhydroxyd. Eisenoxydhydrat.: $\text{Fe}_2\text{H}_3\text{O}_6$, Fe_2O_3 , 3HO oder $\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_3\text{O}_3$ oder $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{H}_6\text{O}_6$ oder Fe_2O_3 , 3HO . Versetzt man die Auflösung eines Eisenoxysalzes 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 Brauneisenerz sowie das Nadeleisenerz gehören hierher.

Brauneisen-
stein.

Der Rost
ist Eisen-
oxydhydrat.

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 Eisen-
oxydhydrat
ist das
sicherste
Gegengift
bei Arsenik-
vergiftungen.

Das durch Fällung eines Eisenoxysalzes 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.

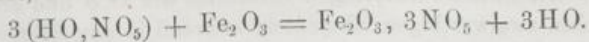
Das natürlich vorkommende Eisenoxydhydrat ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

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.

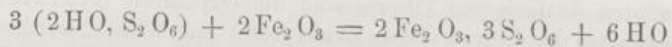
Theoretische Betrachtungen über Eisenoxydsalze.

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 ergibt, dass je 1 Aeq. eines sogenannten Sesquioxydes, keineswegs 1 Aeq. Wasser äquivalent ist. Die Analyse des normalen salpetersauren Eisenoxyds ergibt 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:



Ebenso anomal gestaltet sich das Verhältniss bei den zweibasischen Säuren.

Die der wirklichen Zusammensetzung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds entsprechende dualistische Formel ist nämlich $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{S}_2\text{O}_6$, jene der schwefelsauren Thonerde $2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{S}_2\text{O}_6$, während, wenn auch bei den Sesquioxiden je 1 Aeq. derselben 1 Aeq. HO vertreten würde, die Formel des schwefelsauren Eisenoxyds $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{S}_2\text{O}_6$, 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:



und zur Bildung des schwefelsauren Eisenoxydes sind daher auf 3 Aeq. Schwefelsäure 2 Aeq. Eisenoxyd erforderlich. Während demnach FeO : Eisenoxydul, äquivalent ist HO, ist Fe_2O_3 : Eisenoxyd, äquivalent 3HO , oder 1 Aeq. HO ist äquivalent $\frac{1}{3}$ 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 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, so wird das schwefelsaure Eisenoxydul $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_6$, das schwefelsaure Eisenoxyd dagegen $\text{Fe}_4 3\text{S}_2\text{O}_6$ 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 $1\frac{1}{2}$ Aeq. H ($1\frac{1}{2}$ 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,

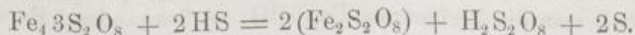
den entsprechenden Hydroxyden, Chloriden etc. 2 At. Eisen, gewissermaassen ein Doppelatom (112 Gewichtstheile), als sechswerthiges Element fungiren, sich mit 6 At. eines einwerthigen Elementes verbinden und 6 At. eines einwerthigen Elements ersetzen. Um diese verschiedene Werthigkeit des Eisens in den 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 monatomie Eisensalze, diejenigen dagegen, in welchen es wie in den Oxydsalzen gewissermaassen als sechswerthiges Doppelatom fungirt, als diatomie 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 Fe^{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.

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 fallen 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:



Allgemeine
Eigenschaften
der
Eisenoxyd-
salze.

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
schwefel-
saurer
Eisenoxyd

Neutrales (normales) schwefelsaures Eisenoxyd: $\text{Fe}_4 3 \text{S}_2 \text{O}_8$ oder $\text{Fe}^{\text{VI}} 3 \text{S} \text{O}_4$ oder $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{S}_2 \text{O}_6$. 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-
schwefel-
saurer
Eisen-
oxyd.

Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd: $\text{Fe}_4 3 \text{S}_2 \text{O}_8, 5 \text{Fe}_2 \text{O}_3$ oder $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{S}_2 \text{O}_6, 5 \text{Fe}_2 \text{O}_3$. 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.

Salpeter-
saurer
Eisenoxyd.

Salpetersaures Eisenoxyd: $\text{Fe}_4 6 \text{NO}_6$ oder $\text{Fe}^{\text{VI}} 6 \text{NO}_3$ oder $\text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{NO}_5$. 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.

Phosphor-
saurer
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 $\text{Fe}_4 3 \text{PO}_8 + 9 \text{aq.}$ oder $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 3 \text{PO}_5 + 9 \text{aq.}$ Dieselbe stellt ein gelblichweisses Pulver dar, welches beim

Erhitzen dunkler wird. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, in Ammoniak und in phosphorsaurem Natron, indem sich in letzterem Falle Doppelsalze bilden. In Essigsäure ist es unlöslich.

Die Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds, welches durch Fällung von Eisenchlorid mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhalten wird, ist durch die Formel $\text{Fe}_2\text{PO}_8 + 4 \text{ aq.}$ oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{PO}_5$ 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 wässriger 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, Arsensaures Eisenoxyd. $\text{Fe}_2\text{AsO}_8 + 4 \text{ aq.}$ oder $\text{Fe}^{\text{VI}}2\text{AsO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{AsO}_5$ vor; ausserdem im Pharmakosiderit.

Kieselsaures Eisenoxyd ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien: des Eisensinters, des Gelbeisensteins, des Hisingerits, Anthosiderits, Chamoisits, Bohnerzes, Stilpnomelans u. a. m. Kieselsaures Eisenoxyd.
Ein kohlen-saures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

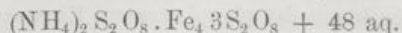
Eisenoxyd-Doppelsalze.

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

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kalium. Eisenalaun: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ Eisenalaun.
 $\text{Fe}_4\text{S}_2\text{O}_8 + 48 \text{ aq.}$ oder $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}^{\text{VI}}3\text{SO}_4 + 24 \text{ H}_2\text{O}$ oder $2 \text{ KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ S}_2\text{O}_6 + 48 \text{ aq.}$ Dieses Salz, dessen schon bei dem Alaun Erwähnung geschah, bildet blass amethystfarbene Octäeder, von derselben Form wie die des Alauns. In Wasser löslich, aber sich schon bei einer Temperatur von 30° C. selbst in Auflösung zersetzend.

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

Auch ein Ammoniak-Eisenaun kann dargestellt werden:



Pyrophosphorsaurer
Eisenoxyd-
Natron.

Pyrophosphorsaurer Eisenoxyd-Natron. $\text{Fe}_4 \text{S}_2 \text{O}_8 \cdot 2 \text{Na}_2 \text{PO}_7 + 7 \text{ aq.}$, wird durch Kochen von pyrophosphorsaurer Eisenoxyd mit einer zur vollkommenen Lösung unzureichenden Menge von pyrophosphorsaurer 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 pyrophosphorsaurer Eisenoxyd in pyrophosphorsaurer Natron erhalten, wurde als Arzneimittel vorgeschlagen.

Eisenoxyduloxyd.

$\text{Fe}_3 \text{O}_4$ oder $\text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{FeO}$
Aequivalentgewichtsformel.

$\text{Fe}_3 \text{O}_4$ oder $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{FeO}$
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 116. Molekulargewicht = 232.

Eisenoxyduloxyd

kommt in
der Natur
als Magnet-
eisen 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 muschelartigem Bruch. Der Magneteisenstein hat mehr oder minder ausgesprochenen Metallglanz, ist undurchsichtig, lässt sich zu einem schwarzen Pulver zerreiben und hat ein spezifisches Gewicht von 5,09. Er ist leichter schmelzbar als Eisen. Seinen Namen hat er daher erhalten, weil er stark magnetisch ist. Der natürliche Magnet ist dieses Mineral. In Chlorwasserstoffsäure ist das 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 Eisen-
hammer-
schlag.
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.



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:

Haloid-
salze des
Eisens.

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

Eisen-
chlorür.

Eisenchlorür: FeCl oder $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$. 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 $\text{FeCl} + 4 \text{aq.}$ zusammengesetzt, ab. Die Lösung besitzt eine blassgrüne Farbe und verhält sich wie ein Oxydsalz.

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 Oxydsalzen, zweiwerthig. Es gehört zu den monatomischen Eisensalzen.

Eisen-
chlorid.

Eisenchlorid: Fe_2Cl_3 oder $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{Cl}_6$. 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 $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 12 \text{aq.}$ ab, welches gelbe, strahlige Krystallmassen darstellt. Auch in Alkohol und Aether ist das Eisenchlorid löslich.

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



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

Liquor
ferri sesqui-
chlorati.

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

Spiritus
ferri chlorati
aethereus.
Flores
salis ammoniaci
martialis.

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

Eisenjodür.

Eisenjodür, FeJ , oder $\text{Fe}^{\text{II}}\text{J}_2$, 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, $\text{FeJ} + 4 \text{aq.}$, 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
sacchara-
tum

Eisenjodid, Fe_2J_3 oder $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{J}_6$, 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
$\text{Fe S} =$ Einfach-Schwefeleisen	. 28	: 16
$\text{Fe}_2\text{S}_3 =$ Anderthalb-Schwefeleisen	56	: 48
$\text{Fe S}_2 =$ Zweifach-Schwefeleisen	. 28	: 32

Einfach-Schwefeleisen: FeS oder $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$. Graugelbe, metallglänzende oder grauschwarze Masse, unlöslich in Wasser, sich aber an feuchter Luft sehr rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydierend. Entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas. Bei der Oxydation des Einfach-Schwefeleisens an der Luft findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Bei Luftabschluss geglüht, wird es nicht zersetzt, an der Luft erhitzt, verwandelt es sich in schwefelsaures Eisenoxydul; bei stärkerem Erhitzen entweicht schwefelige Säure und es bleibt Eisenoxyd zurück.

Einfach-
Schwefel.

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

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

Anderthalb-Schwefeleisen: Fe_2S_3 oder $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{S}_3$. Es ist im Kupferkies, einem Mineral, enthalten, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{CuS}$ ausgedrückt wird und welches sonach eine Verbindung von Anderthalb-Schwefeleisen und Schwefelkupfer ist.

Anderthalb-
Schwefel-
eisen.

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 Wärmeentwicklung verbunden ist, so erklärt sich hieraus die Thatsache, dass Steinkohlenlager, welche viel Strahlkies enthalten, zur Selbstentzündung sehr geneigt sind. Wegen der Eigenschaft, sich von selbst in Eisenvitriol zu verwandeln, wird der Strahlkies zur fabrikmässigen Gewinnung von Eisenvitriol benutzt. Der so erzeugte Eisenvitriol wird zum Theil zur Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure und Colcothar verwendet.

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

Künstlich erhält man Zweifach-Schwefeleisen, indem man Eisenoxyd bei einer über 100° C. gehenden Hitze, einem Strome von Schwefelwasserstoffgas aussetzt, auch wohl durch Erhitzen von Einfach- oder Anderthalb-Schwefeleisen im Schwefelwasserstoffgasstrome. Es bildet sich auch häufig, wenn die Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit organischen Stoffen durch längere Zeit in Berührung kommen, wobei letztere als Reduktionsmittel 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: (5FeS , Fe_2S_3 , oder 6FeS , 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_2N , 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.

N i c k e l.

Symb. Ni. Aequivalentgewicht = 29,5. Atomgewicht $\text{Ni}'' = 59$. 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 Entwicklung von Wasserstoff löslich, auch von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydirt.

Eigenschaften.

Vorkommen. Das Nickel gehört zu den selteneren Metallen. Gedeiegen 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. 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
Ni O = Nickeloxydul . . .	29,5	8
Ni ₂ O ₃ = Nickeloxyd	59	24

Nickeloxydul.

NiO	NiO
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 kohlen-sauren Nickeloxyduls bei abgehaltener Luft erhalten. In Krystallen gewinnt man es durch starkes Glühen von schwefelsaurem Nickeloxydul mit schwefelsaurem Kali.

Nickeloxydulhydrat. Das Nickeloxydulhydrat oder Hydroxyd, NiHO₂ oder NiH₂O₂ 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 brechenenerregend. 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.

Nickel-
oxydul-
salze.

Aus ihren Auflösungen fällt Kali Oxydulhydrat, kohlensaures Kali basisch-kohlensaures Nickeloxydul und Oxalsäure oxalsaures Nickeloxydul. Durch Ammoniak werden sie nicht gefällt. Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel. Von den Nickeloxydulsalzen kommt nur das arsensaure Nickeloxydul, $\text{Ni}_3\text{AsO}_8 + 8 \text{ aq.}$, in der Natur im sogenannten Nickelocker vor.

Besonders erwähnt mag von den Oxydulsalzen werden das

Schwefelsaure Nickeloxydul: $\text{Ni}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 14 \text{ aq.}$ oder $\text{Ni}''\text{S}\Theta_4 + 7 \text{ H}_2\Theta$ oder $2 \text{ NiO}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 14 \text{ aq.}$ Durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form, wenn das Salz aus wässrigen Lösungen anschießt, die des Bittersalzes ist (rhombisches System), während aus sauren Auflösungen sich quadratische Krystalle ausscheiden. Das Salz verwittert an der Luft, dabei weiss werdend, durch Erhitzen verliert es sein 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 kohlen-saurem Nickeloxydul, in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen erhalten.

Schwefel-
saurer
Nickel-
oxydul.

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

Die Nickel-
oxydulsalze
bilden mit
Ammoniak
leicht lös-
liche Dop-
pelsalze.

Nickeloxyd.

Ni_2O_3
Aequivalentformel.
Aequivalentgewicht = 83.

$\text{Ni}_2\Theta_3$
Atomistische Molekularformel.
Molekulargewicht = 166.

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

Nickel-
oxyd.

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 kohlsauren 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.

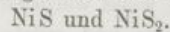
Sie sind dem Oxydul proportional zusammengesetzt und verhalten sich im Allgemeinen wie die Oxydulsalze.

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 $\text{NiCl} + 9 \text{ aq. ab}$.

Verbindungen des Nickels mit Schwefel.

Es giebt zwei Schwefelungsstufen des Nickels:



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 $\text{NiS}_2, \text{NiAs}_2$ zusammengesetzt und des Nickelantimonglanzes. Beide Schwefelungsstufen des Nickels können auch künstlich dargestellt werden. Das Einfach-Schwefelnickel erhält man auf nassem Wege als schwarzen, in verdünnten Säuren sehr wenig löslichen Niederschlag, durch Fällung eines Nickeloxydulsalzes mittelst Schwefelammonium.

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 Nickel-
erz, ist ebenfalls Ni_2As .

Nickel und Antimon finden sich im Mineralreiche verbunden als
Antimonnickel und Nickelantimonglanz, eine Verbindung von Nickel und
Schwefelnickel mit Antimonnickel, NiS_2 , $NiSb_2$.

Legirungen des Nickels.

Das Nickel legirt sich leicht mit anderen Metallen. Technisch an-
gewandte Legirungen des Nickels sind Packfong, Neusilber oder Ar-
gentan 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, das-
selbe, wie es wohl geschieht, zu Löffeln und anderen Essgeräthen zu ver-
arbeiten, da die Legirung sich sehr leicht oxydirt, namentlich bei Gegen-
wart freier Säuren und dann sehr giftige Salze entstehen, da die Kupfer-,
die Zink- und die Nickelsalze gefährliche Gifte sind.

K o b a l t.

Symb. Co. Aequivalentgewicht = 29,5. Atomgewicht $Co'' = 59$. Specif. Gewicht 8,5.

Das Kobalt ist ein stahlgraues Metall von vollkommenem Metall-
glanze, 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 Oxyd-
schicht. Beim Glühen zersetzt es das Wasser, beim heftigen Erhitzen
an der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung. Von Chlorwasser-
stoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasent-
wicklung, jedoch langsamer wie Eisen, aufgelöst. Von Salpetersäure
wird es leicht zu Oxydulsalz aufgelöst.

Vorkommen. Gediogenes Kobalt findet sich, wenngleich in sehr
zurücktretender Menge, im Meteor Eisen, sonst findet es sich in der Natur
nur vererzt, namentlich an Arsen und Schwefel gebunden. Die wichti-
geren Kobalterze sind der Speiskobalt, Kobaltkies und Kobalt-
glanz.

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

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
$\text{Co O} = \text{Kobaltoxydul}$. . .	29,5	: 8
$\text{Co}_2\text{O}_3 = \text{Kobaltoxyd}$. . .	59	: 24
$\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{Kobaltoxyduloxyd}$. . .	88,5	: 32
$\text{Co}_3\text{O}_5 = \text{unbenannt}$. . .	88,5	: 40

Kobaltoxydul.

Co O	Co O
Aequivalentformel.	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 reducirt. Mit Wasser bildet es ein Hydroxyd: Co HO_2 oder $\text{Co H}_2\text{O}_2$ oder Co O, H O . Durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Kali erhält man einen gallertigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltoxydulsalz, das beim Kochen leicht in rosenrothes 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.

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 kohlen saure 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: $\text{Co}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 14 \text{ aq.}$ oder $\text{Co}''\text{S}\Theta_4 + 7 \text{ H}_2\Theta$ oder $2 \text{ Co O, S}_2\text{O}_6 + 14 \text{ aq.}$ 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: $\text{CoNO}_6 + 6 \text{ aq.}$ oder $\text{Co}''2\text{N}\Theta_3 + 6 \text{ H}_2\Theta$ oder Co O, NO_3 . 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 Löthrohreagens Anwendung.

Phosphor-
saurer Kobalt-
oxydul,
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 kohlenensaures Natron gefälltem, Thonerdehydrat und Trocknen und Glühen der gemengten Niederschläge erhält.

Arsensaures Kobaltoxydul kommt im Mineralreiche als das unter dem Namen Kobaltblüthe bekannte Mineral vor. Seine Formel ist $\text{Co}_3 \text{AsO}_8 + 8 \text{aq.}$ oder $\text{Co}_3^{\text{II}} 2 \text{AsO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$ oder $3 \text{CoO, AsO}_5 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Kieselsaurer Kobalt-
oxydul,
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 Co^{II} demnach sowie Fe^{II} in den Eisenoxydulsalzen zweiwerthig.

Kobaltoxyd.

Co_2O_3
Aequivalentformel.

Co_2O_3
Atomistische Molekularformel.

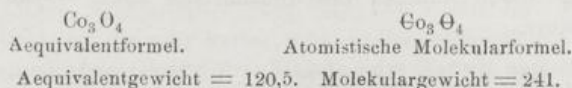
Aequivalentgewicht = 83. Molekulargewicht = 166.

Kobaltoxyd.

Ist ein braunschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, beim Glühen in Oxyduloxyd übergehend. Auch als Hydroxyd $\text{Co}_2\text{H}_3\text{O}_6$ oder $\text{Co}_2\text{H}_6\text{O}_6$ 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 $\text{Co}_2^{\text{III}} = 118$ sowie in den Eisenoxydsalzen Fe_2^{III} oder Fe^{VI} als sechswerthiges Doppelatom Co^{VI} . Bei der Einwirkung der Säuren in der Wärme aber, werden unter Entwicklung von Sauerstoff Kobaltoxydulsalze gebildet. Von Salzsäure wird es unter Chlorentwicklung aufgelöst. Es zersetzt das Ammoniak nicht.

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

Kobaltoxyduloxyd.



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 kohlen-saures 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 CoCl_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 wässrigen Lösung, in rothen luftbeständigen Prismen, die Krystallwasser enthalten. Chlorkobalt.

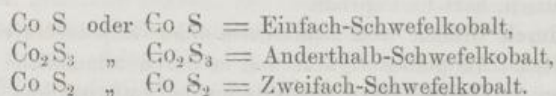
Die Auflösung des Kobaltchlorürs wird mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim jedesmaligen Erwärmen blau, dann aber wieder unsichtbar. Die sogenannte sympathetische Dinte, welche dieses Verhalten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



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 CoS_2 , CoAs_2 oder CoS_2 , CoAs_4 zusammengesetzten krystallirten und zur Smaltbereitung verwendeten Minerals, von röthlich silberweisser Farbe.

Kobalt und Arsen.

Verbindungen des Kobalts mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Speiskobalt, CoAs , CoAs_2 , das gewöhnlichste Kobalterz, ferner als Arsenikkobaltkies, CoAs_3 , CoAs_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.

U r a n.

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. Eigen-
schaften.

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

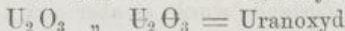
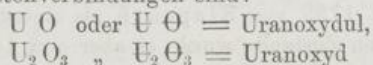
Man erhält das Uran durch Zersetzung des Uranchlorürs mittelst Natrium oder Aluminium.

Die neuere Theorie betrachtet es als zweiwerthiges Metall.

Verbindungen des Urans.

Die Verbindungen des Urans sind noch unvollkommen studirt.

Seine Sauerstoffverbindungen sind:



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. Uran-
oxydul und
Uran-
oxydul-
salze.

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 $U_3\Theta_4$, 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 kohlenurem 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 Uran-
oxydsalze.

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

Uranoxy-
duloxyd
bildet die
Pech-
blende.

Uranoxyduloxyd: U_3O_4 oder $U_3\Theta_4$, eine Verbindung der beiden vorhergehenden Oxyde, sonach rationell U_2O_3 , UO oder $U_2\Theta_3$. $U\Theta$, 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 UCl_2 , zu erwähnen. Man erhält dasselbe durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Uranoxyd mit Kohle im Chlorgasstrom. Es stellt dann glänzende, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle dar, die in der Glühhitze sich verflüchtigen und in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. Beim Kochen der Lösung wird es in Uranoxyd und Salzsäure zerlegt. Es dient zur Isolirung des Urans.

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

C h r o m.

Symb. Cr. Aequivalentgewicht = 26,2. Atomgewicht Cr = 52,5. Specif. Gewicht 6,8.

Eigen-
schaften.

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 schnidert. 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 Chrom-eisenstein. Vorkommen.

Gewinnung. Das Chrom hat noch keine Anwendung als Metall gefunden; es wird daher auch nicht im Grossen dargestellt. Im Kleinen erhält man es durch Reduction von Chromoxyd durch Kohle bei stärkster Weissgluth, oder durch Reduction von Chromchlorid durch Natrium oder Zink, ebenfalls in hoher Temperatur. Je nach der angewandten Methode der Darstellung besitzt es abweichende Eigenschaften. Gewinnung.

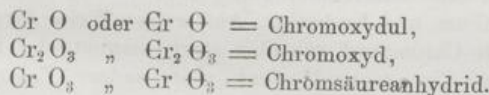
Das Chrom erscheint in seinen Verbindungen bald zwei-, bald drei- und bald sechswertig, es lässt sich demnach seine Werthigkeit auch nicht durch ein allgemein gültiges Zeichen ausdrücken.

Geschichtliches. Es wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Geschichtliches.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

Es sind drei Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

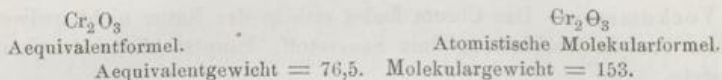


Diese Verbindungen sind, wie aus ihren Formeln erhellt, dem Eisenoxydul, dem Eisenoxyd und der Eisensäure proportional zusammengesetzt. In der That ist auch das Chromoxydul mit dem Eisenoxydul und das Chromoxyd mit dem Eisenoxyd und der Thonerde isomorph. Auch eine dem Eisenoxyduloxyd entsprechende Verbindung des Chromoxyduls mit dem Chromoxyd existirt, nämlich $\text{Cr}_3 \text{O}_4$ oder $\text{Cr}_3 \Theta_4$, 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 Wasserstoffsperoxyd 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.



Eigenschaft.

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 kohlenurem 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: $\text{Cr}_2\text{H}_6\text{O}_6$. 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 Eisenoxydsalzen das Eisen: Fe^{II} als zweiwerthiges Metall, in den Eisenoxydsalzen aber ein Doppelatom, Fe^{VI} , als sechswerthig fungirt, so erscheint das Chrom, $\text{Cr}^{\text{III}} = 52,5$ Gewichtstheilen, im Chromchlorür und den Chromoxydsalzen zweiwerthig, in den Chrom-

oxydsalzen dagegen Cr_2^{III} oder $\text{Cr}^{\text{VI}} = 105$ Gewichtstheilen, sechswertig. 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 wässrigen 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: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Chromalaun.
 $\text{Cr}_4\text{3S}_2\text{O}_8 + 48 \text{ aq.}$ oder $\text{K}_2\text{S}\text{O}_4 \cdot \text{Cr}^{\text{VI}}\text{3S}\text{O}_4 + 24 \text{ H}_2\text{O}$. 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.

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:

Chromeisen-
stein.

Chromoxyd-Eisenoxydul: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ oder $\text{Fe}\Theta \cdot \text{Cr}_2\Theta_3$ oder $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}\Theta_4$. 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.



Aequivalentformel.

Aequivalentgewicht = 50,25.



Atomistische Molekularformel.

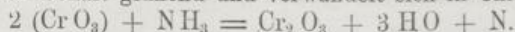
Molekulargewicht = 100,5.

Eigen-
schaften.

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 Folgederen es ausserordentlich leicht einen Theil seines Sauerstoffs verliert und sich in Chromoxyd verwandelt.

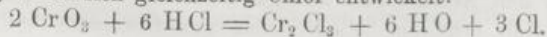
Die Chrom-
säure ist
ein energi-
sches
Oxydations-
mittel.

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:



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:



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 $H_2Cr_2O_8$ oder H_2CrO_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
Chrom-
säure.

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, $H_2Cr_2O_8$, 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: $R_2Cr_2O_8$ oder R_2CrO_4 . Folgerichtig müsste nun die Zusammensetzung der sogenannten sauren chromsauren Salze durch die allgemeine Formel $RHCr_2O_8$ oder $RHCrO_4$ ausgedrückt werden, allein die Analyse derselben ergibt, dass sie keinen Wasserstoff enthalten; sie führt zur allgemeinen Formel RCr_2O_7 oder $R_2Cr_2O_7$. 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 $2HO, Cr_2O_6$, das neutrale chromsaure Kali ist dann $2KO, Cr_2O_6$, das saure folgerichtig KO, HO, Cr_2O_6 , während die Analyse allerdings ergibt, dass das neutrale chromsaure Kali durch die dualistische Formel $2KO, Cr_2O_6$ 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.
Theore-
tisches
darüber.

die des sauren: $K_2 Cr_2 O_8$
während: $K Cr_2 O_7$
 $K H Cr_2 O_7$

die Formel eines normalen sauren Salzes wäre. Die atomistisch-molekulare Ausdrucksweise ändert hieran nichts; nach ihr ist:

Neutrales chromsaures Kalium K_2CrO_4 ,

Saures " " $KHCrO_4$,

während die Analyse des Salzes dafür die atomistisch-molekulare Formel $K_2Cr_2O_7$ 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 andererseits 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 HCr_2O_7 oder $H_2Cr_4O_{14}$ schreibt, wosie dann nach ersterer Formel als einbasische, nach letzterer als zweibasische Säure erscheint. Ihre atomistisch-molekulare Formel $H_2Cr_2O_7$ 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
chrom-
sauren und
dichrom-
sauren
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. Essigsäures Bleioxyd einen schön gelben von chromsaurem Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd einen dunkelrothen von chromsaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydsalze endlich einen hellrothen von chromsaurem Quecksilberoxyd, Barytsalze ebenfalls einen gelben von chromsaurem Baryt und Wismuthoxydsalze einen solchen von chromsaurem Wismuthoxyd.

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): $K_2Cr_2O_7$ oder K_2CrO_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: $2(\text{NH}_4)\text{Cr}_2\text{O}_8$ oder $2(\text{NH}_4)\text{CrO}_4$, bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Chromsaures Ammonium.

Chromsaures Barium. Chromsaurer Baryt: $\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ oder $\text{Ba}''\text{CrO}_4$, 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: $\text{Pb}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ oder $\text{Pb}''\text{CrO}_4$. 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: $\text{Pb}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ oder $\text{Pb}_2\text{Cr}_2\text{O}_8, 2\text{PbO}$ oder PbCrO_5 , existirt. Es ist zinnberroth, 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 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-

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 Wasserstoffsperoxyd 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 Wasserstoffsperoxyd).

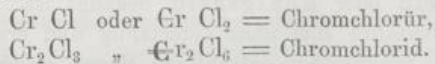
Dichromsaures Kalium erhält man, indem man die Auflösung des chromsauren Kaliums mit Salpetersäure ansäuert und abdampft. Es ist in der Technik zur Herstellung mehrerer wichtiger gelber und rother Farben, in der Medicin als Heilmittel und in der Mikroskopie zur Präparation mikroskopischer Objecte angewandt.

Dichrom-
saures
Ammonium.

Dichromsaures Ammonium (saures chromsaures Ammoniak): $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 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:



Eine der Chromsäure proportionale Verbindung konnte bisher noch nicht dargestellt werden.

Chrom-
chlorür.

Das **Chromchlorür**: Cr Cl oder $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ist sehr wenig beständig, weiss und in Wasser mit blauer Farbe löslich. Man erhält es durch Glühen von Chromchlorid in Wasserstoffgas.

Chrom-
chlorid.

Chromchlorid: Cr_2Cl_3 oder CrCl_3 oder $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{Cl}_6$. 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, $\text{Cr}_2\text{Cl}_3 + 9 \text{ aq.}$

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 $\text{Cr}\Theta_2\text{Cl}_2$. 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, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_2$ oder $\text{H}_2\text{Cr}_2\Theta_6\text{Cl}_2$, 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, $\text{K}_2\text{Cr}_2\Theta_6\text{Cl}_2$, erhält man durch Kochen einer Auflösung von dichromsaurem Kalium (saurem chromsauren Kali) mit starker Salzsäure. Es stellt grosse dunkelorange-rothe zerfliessliche Prismen dar.

Chlor-dichromsäure.

Die übrigen Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern, so das Chromfluorid Cr_2F_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.

W o l f r a m.

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.

Eigen-schaften, Vorkommen, Darstellung.

Man gewinnt es durch Reduction von Wolframsäure mittelst Kohle oder Wasserstoff in sehr hoher Hitze.

Von seinen Verbindungen ist die wichtigste die

Wolfram-
säure

Wolframsäure oder richtiger **Wolframsäureanhydrid**: WO_3 oder $\text{W}\Theta_3$. 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 $\text{W}\Theta_2$, reducirt wird; behandelt man wolframsaures Natron mit Wasserstoffgas oder anderen Reductionsmitteln in der Hitze, so bildet sich wolframsaures Wolframoxyd-Natron: $\text{NaWO}_4 \cdot \text{WO}_2$, WO_3 oder $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{WO}_2$, $\text{W}\Theta_3$; 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.

Meta-
wolfram-
säure.

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.

Kiesel-
wolfram-
säure.

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 $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3$ oder $\text{Si}\Theta_2, 12\text{W}\Theta_3$, eine andere nach der Formel $\text{SiO}_2, 10\text{WO}_3$ zusammengesetzt ist.

Die Kieselwolframsäure, deren Anhydrid $\text{SiO}_2, 12 \text{WO}_3$, enthält 4 Aeq. sogenanntes Hydrat- und 29 Aeq. Krystallwasser und wird daher $4 \text{HO}, (\text{SiO}_2, 12 \text{WO}_3) + 29 \text{aq.}$ oder empirisch $\text{H}_4, \text{SiO}_2, \text{W}_{12}\text{O}_{40} + 29 \text{aq.}$ geschrieben. Sie bildet dicke quadratische Prismen.

Auch Verbindungen des Wolframs mit Schwefel, Chlor und Stickstoff sind bekannt. Nach dem normalen Chloride WCl_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 Schneidwerkzeugen 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.

M o l y b d ä n .

Symb. Mo. Aequivalentgewicht = 46. Atomgewicht $\text{Mo}^{\text{VI}} = 92$.
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 $\text{Mo}\Theta$, ein Molybdänoxyd: MoO_2 oder $\text{Mo}\Theta_2$ und ein Molybdänsäureanhydrid: MoO_3 oder $\text{Mo}\Theta_3$. Letzteres bietet praktisches Interesse dar.

Molybdän-
säure.

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 Molybdänoxid, Mo_2O_5 oder Mo_2O_3 , verwandelt; zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxidul nieder.

Molybdän-
saure Salze.

Die eigentliche Molybdänsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Nach der Zusammensetzung ihrer normalen Salze müsste ihre Formel HMoO_4 oder H_2MoO_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:

Molybdän-
saures
Ammonium.

Molybdänsaures Ammonium. Dieses Salz hat die Formel: NH_4MoO_4 oder $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Man erhält es durch Auflösen von Molybdänsäure in überschüssigem concentrirten Ammoniak und Fällen derselben 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: $\text{NH}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, ein weisses krystallinisches Pulver.

ist ein sehr
empfindli-
ches Rea-
gens auf
Phosphor-
säure.

Die Auflösung eines molybdänsauren Ammoniums, durch Rösten von fein zerriebenem Molybdänglanz (Schwefelmolybdän) und Digestion mit Ammoniak dargestellt und nach der Formel $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ oder $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 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 sämtliche Phosphorsäure enthält. Man kann sich daher dieses Verhaltens auch zur Trennung der Phosphorsäure bedienen.

Molybdänsaures Blei. Dieses Salz findet sich in der Natur als Molybdänsaures Blei. Gelbbleierz. Gelbbleierz: $PbMoO_4$ oder $Pb^{VI}MoO_4$ in schön gelben tetragonalen Krystallen oder bräunlich gelben derben Massen.

Von den übrigen Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel, Chlor u. s. w. ist das Schwefelmolybdän: MoS_2 oder MoS_2 , das verbreitetste Molybdänerz: der Molybdänglanz; das Sulfid MoS_3 oder MoS_3 ist eine Sulfosäure. Mit Chlor bildet das Molybdän ein Chlorür, $MoCl_2$ oder $MoCl_4$, und ein Chlorid: $MoCl_3$ oder $MoCl_6$; beide sind feste, sublimirbare Körper und werden durch Wasserstoff in starker Glühhitze zu Metall reducirt. Ferner ein Molybdänoxychlorid: $MoClO_2$ oder $MoCl_2O_2$ und ein solches nach der Formel $MoCl_2O$ oder $MoCl_4O$ zusammengesetzt. Diesen Verbindungen zufolge erscheint das Molybdän sechswerthig. Auch eine Stickstoffverbindung des Molybdäns ist dargestellt.

V a n a d . V a n a d i n .

Symb. V. Aequivalentgewicht = 68,5. Atomgewicht $V^{VI} = 137$.

Sehr seltenes Metall, als vanadinsaures Blei (Vanadinbleierz) und vanadinsaures Kupfer, ferner als Einnengung in Uranerzen und gewissen schwedischen Eisensorten und Eisenerzen vorkommend. Eigen-schaften.

Durch Kalium aus seinen Oxyden reducirt, schwarzgraues Pulver. Verbindun-gen. Mit Sauerstoff bildet es ein Vanadinoxydul, VO oder $V\Theta$, ein Vanadinsesquioxyd, V_2O_3 oder $V_2\Theta_3$ und Vanadinsäure, VO_3 oder $V\Theta_3$, also richtiger Vanadinsäureanhydrid, ein gelbes, rothes oder braunes Pulver, schmelzbar, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich.

Die vanadinsauren Salze sind weiss, gelb oder roth und meist in Wasser löslich. Vanadinsaures Ammonium ist NH_4VO_4 oder $(NH_4)_2V\Theta_4$ und wird aus seiner Lösung, durch Zusatz von Salmiak als weisses Krystallpulver abgetrennt. Vanadin-saure Salze.

Durch Erhitzen von Vanad im Chlorgasstromer erhält man Vanadinchlorid, VCl_3 oder VCl_5 , als eine gelbe flüchtige Flüssigkeit. Demnach erscheint das Vanad sechswerthig.

Das Vanad wurde 1830 von Sefström entdeckt.

Z i n k.

Symb. Zn. Aequivalentgewicht = 32,5. Atomgewicht $Zn^{II} = 65$.
Specif. Gewicht 6,8.

Eigen-
schaften.

Das Zink besitzt eine bläulich-weiße Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein grossblättrig-krystallinisches Gefüge und ist in gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde; wird es über $100^{\circ}C$. erhitzt, so wird es völlig geschmeidig, so dass es sich zu Blechen auswalzen und zu Drähten ausziehen lässt. Bei $200^{\circ}C$. aber wird es wieder so spröde, dass es sich pulvern lässt. Bis auf $360^{\circ}C$. erhitzt, schmilzt es und in der Weissglühhitze verwandelt es sich in Dampf, ist also destillierbar. An der Luft verliert es seinen Metallglanz und wird grau, indem es sich oberflächlich oxydirt. An der Luft bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit weissem Lichte zu Zinkoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in höherer, sehr leicht bei Gegenwart von Säuren, in denen es sich auflöst. Auch in heisser Kalilauge ist es unter Wasserstoffgasentwicklung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen. Das Eisen wirkt hier dadurch, dass es mit dem Zink eine einfache Kette bildet. 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 Gewinn-
nung.

Vorkommen. Gediogenes 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 Reduktionsmittel besteht.

Geschicht-
liches.

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

Verbindungen des Zinks mit Sauerstoff.

Es ist ein einziges Oxyd des Zinks bekannt, das

Zinkoxyd.

ZnO

Aequivalentgewichtsformel.

ZnO

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_2O_4), und findet sich ausserdem zuweilen im Mauerwerk der Hohöfen in blassgelben, glänzenden Krystallen.

Man stellt das Zinkoxyd durch Erhitzen des Metalls an der Luft dar. Das durch Verbrennen des Zinks auf diese Weise erhaltene Oxyd hiess früher *Lana philosophica*, seiner wolligen Beschaffenheit wegen, in der Pharmacie wird es *Flores Zinci* genannt. Auch durch Glühen von salpetersaurem oder kohlen-saurem 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 wässriger 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 $Zn''S O_4 + 7 H_2 O$ oder $2 Zn O, S_2 O_6 + 14 aq.$ Grosse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems und von der Form des Bittersalzes. Beim Erhitzen das Krystall-

Schwefel-saures 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 Wasserstoffentwicklung dargestellt. Wegen seiner Anwendung in der Medicin, Kattundruckerei etc. aber wird es im Grossen fabrikmässig durch Rösten und Auslaugen der Zinkblende (Schwefelzink), welche durch das Erhitzen an der Luft (Rösten) sich zu Zinkvitriol oxydirt, gewonnen.

Kohlen-
saurer
Zink,
Zinkspath
o. Galmei.

Kohlensaures Zink. Zinkcarbonat: $Zn_2C_2O_6$ oder $Zn^u \text{ € } \Theta_3$ oder $2 ZnO, C_2O_4$, bildet eines der wichtigsten Zinkerze, den Zinkspath oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weissen oder weissgrauen Rhomboedern krystallisirt vor. Die derbe Varietät nennt man gewöhnlich Galmei und die krystallisirte, Zinkspath.

Künstlich erhält man kohlensaures 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: $Zn_2C_2O_6. 3 ZnHO_2$, sonach eine Verbindung von neutralem kohlensauren Zink mit Zinkhydroxyd.

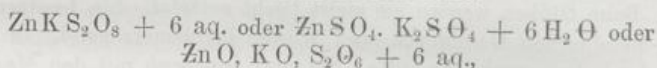
Basisch
kohlens-
saurer
Zink.

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.

Die Zinksalze bilden gern Doppelsalze; so verbindet sich z. B. das schwefelsaure Zink mit Kalium zu dem Salze:

Schwefel-
saurer
Zink,
Kalium.



welches in grossen, wohlausgebildeten Krystallen anschießt.

Haloidsalze des Zinks.

Chlorzink.

Chlorzink: $ZnCl$ oder $ZnCl_2$. 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 wässrige Lösung schmeckt brennend und ekelregend und wirkt im concentrirten Zustande ätzend. Auch in Alkohol ist das Chlorzink löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es nur schwierig mit 1 Aeq. Krystallwasser.

Das Chlorzink erhält man wasserfrei durch Verbrennen von Zink im Chlorgase, sowie beim schwachen Glühen eines Gemenges gleicher Aequivalente von schwefelsaurem 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 wässrigen Lösung in Octaëdern anschliessend. Entsteht leicht bei der Einwirkung beider Stoffe aufeinander in der Wärme. In wässriger Lösung erhält man, es beim Vermischen von Jod, Zink und Wasser, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Die wässrige Lösung schmeckt schwach säuerlich.

Verbindungen des Zinks mit Schwefel.

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

Schwefelzink: ZnS 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.

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.

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

Eigen-
schaften.

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 Gewinn-
ung.

Es ist ein in der Natur sehr selten vorkommendes Metall. Gediegen findet es sich gar nicht, meist als Oxyd als Einmischung 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.

Geschicht-
liches.

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.

Cadmium-
oxyd.

Cadmiumoxyd: CdO oder $\text{Cd}\Theta$, ist ein braunes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, sein Hydroxyd aber, CdHO_2 oder $\text{CdH}_2\Theta_2$ oder CdO, HO , ist weiss. In Säuren leicht löslich.

Cadmium-
salze.

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 $Cd''S\Theta_4$, krystallisirt mit 8 Aeq. Krystallwasser leicht und in grossen Krystallen. Es ist isomorph mit dem schwefelsauren Didym- und Yttriumoxyd.

Schwefelcadmium: CdS oder CdS , kommt im Mineralreiche als Greenockit vor, ein sehr seltenes Mineral, welches hexagonale, durchsichtige, diamantglänzende, gelb- bis orangerothe Krystalle bildet, die doppelte Strahlenbrechung zeigen. Seine Hauptfundorte sind Bishop-ton und Kilpatrick 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.

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 $In'' = 71,8? 73,6?$
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.

In Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung.

Von den Verbindungen desselben kennt man ein Indiumoxyd, InO oder $In\Theta$, 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 $In''_2\Theta_2$, welches durch Kali und

Schwefel-
cadmium,
Greenockit.

Eigen-
schaften
und Ver-
bindungen.

Ammoniak aus den Lösungen der Indiumsalze als weisser Niederschlag gefällt wird, Schwefelindium, InS oder In_2S_3 , welches als dunkelgelber Niederschlag aus essigsauren Lösungen des Metalls (nicht aus mineral-sauren) gefällt wird, endlich ein leicht sublimirbares weisses Indiumchlorid, InCl oder InCl_2 .

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^{II} = 207.
Specifisches Gewicht 11,4.

Eigen-
schaften.

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 325°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 Gegen-
wart 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 kohlen-saures 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 Entwicklung 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 orga-
nischen
Säuren.

Vorkommen. Gediogenes 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.

Vorkom-
men.

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 reducirt 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
$Pb_2O_3 =$ Bleisesquioxid.	207,0	24
$PbO_2 =$ Bleisuperoxyd	103,5	16

Ausserdem ist noch ein Oxyd des Bleies bekannt, die Mennige: Pb_3O_4 , über dessen rationelle Formel man aber nicht einig ist, indem nach Einigen dieses Oxyd eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxid ist: PbO, Pb_2O_3 , während nach Anderen seine Formel $2PbO, PbO_2$ geschrieben werden müsste, 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	$Pb_2\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	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 $400^\circ C$. 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	$Pb\Theta$
Aequivalentgewichtsformel.	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. elektronegat. Bleiglätte und Massicot.

Reines Bleioxyd erhält man durch gelindes Glühen des kohlen-sauren 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 kohlen-sauren Salzes gewonnen wird.

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

Verbindungen des 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:

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

Kohlensaures Blei. Kohlensaures Bleioxyd. Bleicarbonat: $\text{Pb}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder $\text{Pb}^{\text{II}}\text{C}\text{O}_3$ oder $2\text{PbO}, \text{C}_2\text{O}_4$. 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: $\text{Pb}_2\text{C}_2\text{O}_6 \cdot \text{PbHO}_2$ zusammengesetzt. Es wird im Grossen fabrikmässig dargestellt und zwar, indem man durch eine Auflösung von basisch-essigsäurem 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-essigsäures Blei, welches durch die Kohlensäure in kohlensaures Blei umgesetzt wird. Das Freiwerden der Essigsäure bedingt neue Bildung von basisch-essigsäurem Blei, welches abermals in kohlensaures Blei verwandelt wird und so fort.

Das käufliche Bleiweiss ist meist mit Schwerspath und Kreide vermischt.

Schwefel-
saures Blei
findet sich
natürlich als
Bleivitriol.

Schwefelsaures Blei. Schwefelsaures Bleioxyd. Bleisulfat: $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{Pb}^{\text{II}}\text{S}\text{O}_4$ oder $2\text{PbO}, \text{S}_2\text{O}_6$. 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 Entwicklung von schwefeliger 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 Chlor-natriumlösung: $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{NaCl} + 2\text{Zn} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{ZnCl} + 2\text{Pb}$.

Salpetersaures Blei. Salpetersaures Bleioxyd. Bleinitrat: Salpetersaures Blei.
 $PbNO_3$ oder $Pb^{II}2NO_3$ oder PbO, NO_3 . Dieses Salz bildet grosse milchweisse octaëdrische Krystalle, löst sich in Wasser leicht auf, ist aber in Salpetersäure unlöslich. In der Hitze wird es in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Bleioxyd zerlegt, worauf seine Anwendung zur Darstellung der Untersalpetersäure beruht (vergl. S. 130). Man erhält das salpetersaure Blei durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure.

Phosphorsaures Blei. Phosphorsaures Bleioxyd. Bleiphosphat: Phosphorsaures Blei.
 Pb_3PO_4 oder $Pb^{II}2P\Theta_4$ oder $3PbO, PO_5$. Diese Verbindung erhält man durch Fällung von essigsauerm Blei mit dreibasisch phosphorsauerm 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.

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 abgibt, 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 kohlen-sauren Alkalien, ferner in Baryt- und Kalkwasser auf und in diesen Lösungen ist eine Verbindung des Bleioxyds mit den basischen Oxyden anzunehmen, in welcher das Bleioxyd den elektronegativen Bestandtheil bildet. Verbindungen des Bleioxyds mit Basen.

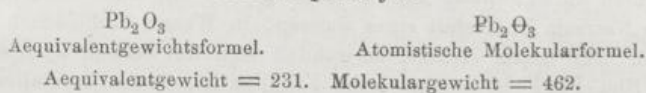
Die Verbindung des Bleioxyds mit Calciumoxyd findet sich im Mineralreiche in einem, Plumbocalcit genannten Mineral. Man erhält sie

künstlich in kleinen nadelförmigen Krystallen, durch Verdunstung der Auflösung des Bleioxyd in Kalkwasser.

Bleioxyd-
kalk.

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

Bleisesquioxyd.

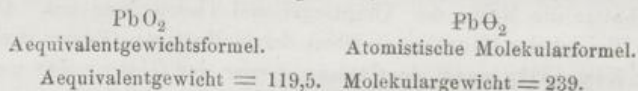


Bleisesqui-
oxyd.

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

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

Bleisuperoxyd.



Bleisuper-
oxyd

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

Das Bleisuperoxyd zersetzt sich beim Erwärmen sehr leicht, indem es die Hälfte seines Sauerstoffs verliert, der gasförmig entweicht, während Bleioxyd zurückbleibt. Durch gewisse organische Substanzen, durch Schwefel und schweflige Säure, wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Reibt man Schwefel damit zusammen, so entzündet er sich; mit schwefliger Säure wird es glühend, indem es sich dabei in 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
Oxydations-
mittel,

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 essigsäurem 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 oxydierend 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.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 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: $2\text{PbO}, \text{PbO}_2$, 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, wengleich 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 Entwicklung von Jod schmilzt und in starker Glühhitze sich verflüchtigt. In kaltem Wasser kaum löslich, löst es sich in kochendem auf und fällt beim Erkalten der Lösung, in prachtvollen goldgelben und goldglänzenden Krystallblättchen heraus.

Auch das Jodblei kann sich mit Bleioxyd verbinden. Man erhält 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

Schwefel-
blei.

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 Pb_2Se . Das Selenblei findet sich als Mineral, Selenblei. 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 beigemischt. Namentlich bei Clausthal im Harze vorkommend. In kalter Salpetersäure ist das Mineral unter Abscheidung von rothem Selen und Bildung von salpetersaurem Blei löslich.

Legirungen des Bleies.

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

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

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

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

Vorkommen.

Vorkommen. Ob das Thallium sich gediegen in der Natur findet, ist unentschieden; es kommt aber, wahrscheinlich an Schwefel gebunden in der Natur, wie es scheint ziemlich verbreitet vor, so in verschiedenen Rohschwefelsorten, die aus kupferhaltigen Kiesen gewonnen werden, in Schwefelkiesen, namentlich kupferhaltigen, im Schlamm 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 Schlamm 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_2 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 kohlen-saure 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). Dieses Verhalten hat zur Entdeckung des Thalliums geführt.

Von den sonstigen Verbindungen des Thalliums sind nachstehende zu erwähnen.

Thalliumchlorür: $TlCl$, ist ein weisser, dem Chlorsilber ähnlicher Körper; das **Thalliumchlorid:** $TlCl_3$, stellt ein blassgelbes krystallinisches Pulver, oder schön gelbe sechsseitige Blätter dar, **Jodthallium:** Tl_2J , ein röthlich gelbes, **Schwefelthallium:** TlS oder Tl_2S , 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 dreiwertig 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.

W i s m u t h.

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 grossblättrig-krystallinischem Gefüge; es kann auf einem ähnlichen Wege wie der Schwefel (durch Schmelzen und allmähliches Erstarrenlassen), in wohlausgebildeten prächtigen Krystallen des rhomboëdrischen Systems erhalten werden. In dieser Beziehung macht das Wismuth von den meisten übrigen Metallen, die im tesserale System 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 $264^{\circ} C.$ 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
$\text{BiO}_2 = \text{Wismuthoxydul}$. . .	208	: 16
$\text{BiO}_3 = \text{Wismuthoxyd}$. . .	208	: 24
$\text{BiO}_5 = \text{Wismuthsäure}$. . .	208	: 40

Es ist ausserdem noch ein Wismuthsuperoxyd, BiO_4 dargestellt, aber nicht genauer studirt.

Wismuthoxydul.

BiO_2	BiO
Aequivalentgewichtsformel.	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	Bi_2O_3
Aequivalentgewichtsformel.	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.

Das Wismuthhydroxyd oder Wismuthoxydhydrat: BiH_3O_3 oder BiH_3O_3 oder $\text{BiO}_3 \cdot 3\text{HO}$, fällt beim Vermischen der wässrigen 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.

Wismuthoxydhydrat.

Verbindungen des Wismuths mit Oxyäuren.

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

Wismuthoxydsalze.

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.

Die Wismuthoxydsalze sind giftig.

Im Mineralreiche kommen von den Wismuthsalzen das kohlensaure als Bismuthit und kieselsaures Wismuthoxyd als Wismuthblende vor.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Neutrales
salpeter-
saurer
Wismuth-
oxyd.

Salpetersaures Wismuth. Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd: $\text{Bi } 3 \text{NO}_6 + 9 \text{ aq.}$ oder $\text{Bi}^{\text{III}} 3 \text{NO}_3 + 4\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$ oder $\text{BiO}_3, 3 \text{NO}_5 + 9 \text{ aq.}$ Grosse wasserhelle, farblose Krystalle, die sich in, mit ein paar Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser, ohne Zersetzung auflösen. Beim Erhitzen wird das Salz unter Entweichen von Salpetersäure zersetzt.

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

Basisch-
salpeter-
saurer
Wismuth-
oxyd.

Basisch-salpetersaures Wismuth. Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd. Magisterium Bismuthi. Schminkeweiss: $\text{BiNO}_6 + \text{aq.}$ oder $\text{Bi}_2 2 \text{NO}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ oder $\text{BiO}_3, \text{NO}_5 + \text{aq.}$ 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.

BiO_5	$\text{Bi}_2 \text{O}_5$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 248.	Molekulargewicht = 496.

Wismuth-
säure.

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

Man erhält die Wismuthsäure, indem man in concentrirte Kalilauge, in der sich Wismuthhydroxyd (Wismuthoxydhydrat) suspendirt befindet, Chlorgas einleitet. Die niederfallende Wismuthsäure wird durch verdünnte Salpetersäure in der Kälte, von Kali und Wismuthoxyd befreit.

Wismuth-
saure Salze.

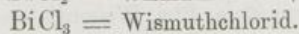
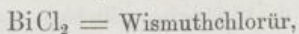
Die wismuthsauren Salze sind noch sehr wenig gekannt. Nur die wismuthsauren Alkalien sind in Wasser mit rother Farbe löslich. Mit Wismuthoxyd vereinigt sich die Wismuthsäure in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen: $\text{BiO}_3, \text{BiO}_5$ oder $\text{Bi}_2 \text{O}_5$, hat man früher für ein eigenthümliches Oxyd, für Wismuthsuperoxyd, BiO_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:



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: $\text{BiCl}_3 + 2 \text{aq.}$ 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: $\text{BiCl}_3, 2 \text{BiO}_3$, 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 tafelfartige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanz bildet. Es findet sich hauptsächlich in Norwegen, Ungarn und Siebenbürgen und enthält gewöhnlich noch Schwefel und Selen, zuweilen auch Silber. 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 (Clichés) von Holzschnitten zu machen. Eine Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber dient zum Einspritzen anatomischer Präparate.

Das Wismuth wird als dreiwertiges Metall betrachtet.

K u p f e r .

Symb. Cu. Aequivalentgewicht = 31,7. Atomgewicht Cu^{II} = 63,4.
Spezifisches Gewicht 8,8 bis 8,9.

Eigen-
schaften.

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 Entwicklung von schwefeliger Säure zu schwefelsaurem Kupfer, Salpetersäure zu salpetersaurem Kupfer unter Entwicklung von Stickoxydgas, Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Bei Luftzutritt ist es auch in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Es bildet sich dabei salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak und salpetrigsaures Ammoniak. Mit Chlor verbindet es sich, ebenso auch mit Schwefel in der Hitze, unter Feuererscheinung.

Vorkommen. 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 Octaedern 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 Schwefelkupferhaltenden Erzen aber wird es durch einen ziemlich complicirten Process gewonnen. Im Wesentlichen beruht er darauf, dass die schwefelkupferhaltigen Erze, welche immer auch Schwefeleisen enthalten, geröstet und dann wiederholt mit quarzhaltigen Zuschlägen geschmolzen werden, wodurch zuerst das Eisen sich oxydirt und in Verbindung mit der Kieselsäure der Zuschläge in die Schlacke geht, während das, durch das Rösten in Kupferoxyd verwandelte Schwefelkupfer, wieder in letzteres verwandelt wird. Durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit Kohle erhält man endlich das sogenannte Schwarzkupfer, ein mit wenig Schwefelkupfer, Schwefeleisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer, welches durch längeres Schmelzen vor einem Gebläse gereinigt und als sogenanntes Rosettekupfer erhalten wird. 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 Octaedern krystallisirt erhalten. Auf der compacten Ausscheidung des Kupfers auf diesem Wege beruht die Galvanoplastik. In Gestalt eines zarten rothen, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmenden Pulvers erhält man das Kupfer, chemisch rein, durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffgasstrom bei mässiger Hitze.

Geschichtliches. Das Kupfer ist schon seit dem Alterthume bekannt. Nach der Insel Cypern, woher es vorzugsweise bezogen wurde. 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
$\text{Cu}_2\text{O} = \text{Kupferoxydul}$	63,4	: 8
$\text{Cu O} = \text{Kupferoxyd}$	31,7	: 8
$\text{Cu}_2\text{O}_3 = \text{Kupfersäure}$	63,4	: 24

Nur die beiden ersten Oxyde sind näher studirt.

Kupferoxydul.

Cu_2O Aequivalentgewichtsformel.	Cu_2O 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 wengleich schwache Salzbasis, welche sich mit einigen Säuren zu den Kupferoxydulsalzen vereinigt. Dieselben sind farblos oder roth und verwandeln sich an der Luft sehr rasch in Oxydsalze. Alkalien scheiden daraus 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 kohlen-saurem 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.

vollk
geste
ver,
sten
Hitz
nisch
des l
säure
den,
bran
beru
zur

oxyd
sich

peter
an d

oder
Kali
Wär
farb
und

Kup
War
gefä
zuge
Kup
oxyd
Salz
auf.

Kupferoxyd.

Cu O	Cu O
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 39,7.	Molekulargewicht = 79,4.

Auch das Kupferoxyd kommt im Mineralreiche, wengleich selten Kupferoxyd, vollkommen rein, als sogenannte Kupferschwarze 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 Kupferdrehsphänen an der Luft, oder im Sauerstoffgase.

Kupferhydroxyd oder Kupferoxydhydrat: CuHO_2 oder $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{O}_2$ Kupferoxydhydrat, oder Cu O, 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 Oxyssäuren.
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 wichtigsten Kupferoxydsalze sind folgende:

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd

bildet den Malachit.

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

Basisch-kohlensaures Kupfer. Basisches Kupfercarbonat, Basisch-kohlensaures Kupferoxyd: $\text{Cu}_4\text{C}_2\text{O}_{10}\text{H}_2$ oder $\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{H}_2$ oder $2\text{CuO}, \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$. 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.

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 $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_6 \cdot 2(\text{CuH}_2\text{O}_2)$ oder $\text{Cu}^{\text{II}}\text{CO}_3 \cdot \text{CuH}_2\text{O}_2$ 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.

Die Formel dieser Verbindung ist: $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_6 \cdot \text{CuHO}_2$ oder $2(\text{CuCO}_3) \cdot \text{CuH}_2\text{O}_2$; es unterscheidet sich sonach dieses Salz von dem vorigen dadurch, dass darin 1 Aeq. neutrales kohlen-saures Kupferoxyd mit 1 Aeq. Kupferoxydhydrat vereinigt gedacht werden können. Es findet unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe Anwendung. Es kann künstlich dargestellt werden, indem man salpetersaures Kupferoxyd mit Kreide und wenig Wasser in Glasröhren einschmilzt und längere Zeit sich selbst überlässt.

Kupfer-
lasurist die
unter dem
Namen
Bergblau
bekannte
Malerfarbe.

Schwefelsaures Kupfer. Schwefelsaures Kupferoxyd. Kupfersulfat. Kupfervitriol. Blauer Vitriol: $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 10 \text{ aq.}$ oder $\text{Cu}''\text{S}\text{O}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ oder $2 \text{ CuO, S}_2\text{O}_6 + 10 \text{ aq.}$ Dieses Salz ist von allen Kupfersalzen das wichtigste.

Schwefel-
saures
Kupfer-
oxyd.

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 schwefelkupferhaltige 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.

Caement-
wasser und
Caement-
kupfer.

Nach einer anderen Methode gewinnt man den Kupfervitriol durch

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

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: $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{NH}_3 + 2\text{aq.}$ oder $\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}\text{O}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{CuO}, \text{S}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{NH}_3 + 2\text{aq.}$

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: $\text{CuNO}_3 + 5\text{aq.}$ oder $\text{Cu}^{\text{II}}2\text{NO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuO}, \text{NO}_3 + 5\text{aq.}$ 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, Salpetrigsaures Kupferoxyd.
 Kupfernitril: CuNO_4 oder $\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_4$ oder CuO, NO_2 . 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.

Phosphorsaures Kupfer. Die Phosphorsäure verbindet sich mit Kupfer in mehreren Verhältnissen. Einige dieser Verbindungen kommen im Mineralreiche krystallisirt vor. So der Libethenit, Phosphocalcit, Trombolith. Phosphorsaures Kupferoxyd.

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

Durch Fällung eines löslichen Kupferoxydsalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem 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 Cu_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 geseht 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 CuCl_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: ($\text{CuCl} + 2 \text{aq.}$). 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 ,
 3CuO
 $+ 4 \text{aq.}$

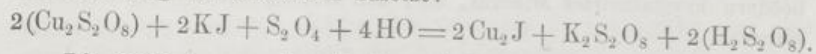
Mit Kupferoxyd verbindet sich das Kupferchlorid in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen, zusammengesetzt nach der Formel $\text{CuCl}, 3 \text{CuO} + 4 \text{aq.}$ oder $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{CuO} + 4 \text{H}_2\text{O}$, ist der Atakamit, ein namentlich in Chili und Peru vorkommendes seltenes Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen von ausserordentlicher Schönheit, bildet. Auch künstlich wird es dargestellt durch Befeuchten von, der Luft dargebotenen Kupferblech mit wässriger Salzsäure, oder Salmiaklösung und als die unter dem Namen Braunschweiger Grün bekannte Malerfarbe in den Handel gebracht.

Braunschweiger Grün.

Kupferjodür.

Kupferjodür: Cu_2J oder Cu_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 Jodkalium zusetzt:



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

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

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

Cu_2S oder Cu_2S Halb-Schwefelkupfer,

CuS „ CuS Einfach-Schwefelkupfer.

Halb-Schwefelkupfer:
 Cu_2S ,
Kupferglanz.

Kupferkies und Buntkupfererz.

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

angelaufene Krystalle des regulären Systems bildet und nach der Formel $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$ oder $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$ zusammengesetzt ist.

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

Einfach-Schwefelkupfer:
 Cu_2S ,
Kupferindig.

Verbindungen des Kupfers mit Phosphor.

Mit Phosphor scheint sich das Kupfer in mehreren Verhältnissen verbinden zu können. Diese Verbindungen entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung, theils durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Knochenkohle, Sand und Kohle, theils endlich durch Kochen von Phosphor mit Kupfervitriollösung. Eine dieser Verbindungen, auf ersterem Wege dargestellt, ist eine spröde, metallglänzende, bleigraue Masse, eine andere, durch Kochen von reinem Phosphor mit Kupfervitriollösung und Behandlung des grauschwarzen Niederschlags mit einer, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppelt chromsaurem Kali erhalten, ist nach der Formel Cu_3P oder Cu_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.

Phosphorkupfer.

Legirungen des Kupfers.

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

Wichtigere Legirungen des Kupfers.

Die wichtigsten Kupferlegirungen sind folgende:

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

Z i n n.

Symb. Sn. Aequivalentgewicht = 59. Atomgewicht Sn^{IV} = 118.
Specif. Gewicht 7,29.

Eigen-
schaften.

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 herzuführen, dass das Zinn beim Biegen ein eigenes knirschendes Geräusch: das Zinngeschrei, vernehmen lässt. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold und ist auch sehr dehnbar, man kann es zu den dünnsten Blättern: der sogenannten Zinnfolie oder Stanniol, ausschlagen und es ist überhaupt im hohen Grade, namentlich bis auf 100° C. erwärmt, hämmerbar. Allein es ist keineswegs das, was man ductil nennt, in besonderem Grade. Es lässt sich nämlich zwar zu Draht ausziehen, allein ein 2 Millimeter dicker Zinn Draht reisst schon bei einer Belastung von 48 Zollvereinspfunden.

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 Wasserstoffentwicklung allmählich oxydirt. Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn zu Zinnchlorür, Salpetersäure oxydirt es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen, von concentrirter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Zinnoxidul gelöst.

Von Alkalien wird das Zinn unter Wasserzersetzung aufgelöst.

Die neuere Theorie betrachtet es als vierwerthiges Metall.

Vorkommen. Das Zinn findet sich in der Natur im gediegenen Zustande nicht, es gehört überhaupt zu den weniger verbreiteten Metal-

Vorkom-
men.

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 Gewinnung. Reductionsprozess 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.

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

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

Das Zinn hat zwei Oxyde, nämlich:

In Aequivalentformeln:	Zinn	Sauerstoff
$\text{SnO} = \text{Zinnoxidul}$	59	: 8
$\text{SnO}_2 = \text{Zinnoxid}$ oder Zinnsäure	59	: 16

Das Zinnoxidul ist eine schwache Salzbase, die Zinnsäure, wie ihr Name sagt, eine Säure. Durch Kohle und Wasserstoff werden bei hoher Temperatur alle reducirt.

Zinnoxidul.

SnO	SnO
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 67.	Molekulargewicht = 134.

Das Zinnoxidul, durch Erwärmen von Zinnhydroxydul oder Zinn- Zinnoxidul. oxydulhydrat mit concentrirter Kalilauge dargestellt, ist ein schwarzes krystallinisches Pulver, welches bei mässigem Erhitzen an der Luft, wie Zunder zu Zinnoxid verbrennt. Das Zinnhydroxydul oder Zinnoxidulhydrat, SnHO_2 oder SnH_2O_2 , erhält man durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natron als weissen Niederschlag. Dasselbe ist eine Salzbase und liefert mit Säuren die Zinnoxidulsalze.

Zinnoxidulsalze.

Die Zinnoxidulsalze sind farblos, röthen Lackmus, schmecken widrig Zinnoxidulsalze. 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 Zinnoxid über. Aus ihren Auflö-

sungen wird durch Zink und Cadmium das Zinn metallisch und krystalinisch als sogenannter Zinnbaum gefällt. Schwefelwasserstoff erzeugt in ihren Auflösungen einen schwarzbraunen Niederschlag von Zinnsulfür.

Die Zinnoxidulsalze werden durch Auflösen des Zinns, des Zinnoxiduls oder des Zinnoxidulhydrats in Säuren dargestellt. Sie sind im Ganzen noch wenig studirt.

Zinnoxid, Zinnsäureanhydrid, Zinnsäure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 75. Molekulargewicht = 150.

Zinnsäure.

Dieses Oxyd kommt in der Natur als Zinnstein vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reines Zinnoxid 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 $\text{H}_2 \text{ Sn O}_6$. 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 $\text{H}_2 \text{ Sn O}_4$ oder $\text{H}_4 \text{ Sn}_2 \text{ O}_4$. Bei 100° verliert es ein Aequivalent Wasser und verwandelt sich in H Sn O_3 oder $\text{H}_2 \text{ Sn O}_6$. 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 $K_2H_2SnO_4 + 2H_2O$.

Das Natriumsalz findet in der Färberei als Beize Anwendung. Zinnoxysalze.

Gegen starke Säuren verhält sich die a-Zinnsäure als Basis und bildet damit die Zinnoxysalze, die in den Auflösungen der a-Zinnsäure in Säuren enthalten sind. Auch durch Oxydation der Zinnoxysalze an der Luft bilden sie sich. Sie sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen noch wenig studirt. Beim Kochen werden sie unter Abscheidung der Zinnsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihren Auflösungen gelbes Zinnsulfid. Alkalien fällen daraus Zinnsäurehydrat; dieses hat, sowie das Thonerdehydrat, die Eigenschaft, mit gewissen organischen Farbstoffen schön gefärbte unlösliche Verbindungen einzugehen, eine Eigenschaft, von der man in der Färberei Nutzen zieht. Glasflüsse macht die Zinnsäure weiss und undurchsichtig, man benutzt sie daher auch in der Glasfabrikation zur Darstellung des Milchglases und Emails.

Haloidsalze des Zinns.

Zinnchlorür: $SnCl$ oder $SnCl_2$. Im wasserfreien Zustande stellt das Zinnchlorür eine feste, weisse, durchscheinende Masse dar, welche bei $250^\circ C.$ 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 wässrige Auflösung des Zinnchlorürs zersetzt sich an der Luft, unter Abscheidung eines weissen Pulvers und ist überhaupt nur dann klar, wenn sie mit luftfreiem Wasser bereitet wurde. Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reductionsmittel und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Theil, so z. B. wird Silber und Quecksilber aus den Salzen durch Zinnchlorür reducirt.

Zinnchlorid. **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: $\text{SnCl}_2 + 2\text{HO} = \text{SnO}_2 + 2\text{HCl}$.

Das Zinnchlorid bildet sich durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Zinn. Zinnfolie in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu Zinnchlorid, auch durch Destillation eines Gemenges von Zinnfeile und Quecksilberchlorid wird es erhalten. Behandelt man Zinnchlorür mit Chromsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der Zinnchlorid mit 3 Aeq. Krystallwasser anschießt. In Lösung erhält man es, durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von Zinnchlorür, oder durch Auflösen von Zinn in Königswasser.

Mit den Chlorverbindungen der Alkalien bildet das Zinnchlorid krystallisirbare Doppel-Haloidsalze. Das Doppelsalz, Zinnchlorid-Chlorammonium: $\text{SnCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$ oder $\text{SnCl}_4, 2\text{NH}_4\text{Cl}$, 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 $\text{SnCl}_4 = 260$ 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 Θ^{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: $\text{SnFl}_2, \text{SrFl} + 2\text{aq.}$ oder $\text{SnFl}_4, \text{SrFl}_2 + 2\text{H}_2\Theta$, krystallisirt in denselben Formen wie Kieselfluorstrontium, $\text{SiFl}_2, \text{SrFl} + 2\text{aq.}$ oder $\text{SiFl}_4, \text{SrFl}_2 + 2\text{H}_2\Theta$. 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_2 , erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür, oder einem Zinnoxidulsalz durch Schwefelwasserstoff; durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blätterig-krystallinische Masse.

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.

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.

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 $\frac{1}{6}$ des letzteren.

Die Anwendungen des Zinns sind bekannt, namentlich auch die zum Verzinnen des Kupfers und Eisenblechs, wobei es geschmolzen auf die reinen Metallflächen aufgetragen wird.

T i t a n.

Symb. Ti. Aequivalentgewicht = 25. Atomgewicht Ti^{IV} = 50. Specif. Gewicht?

Eigen-
schaften,
Vorkom-
men, Dar-
stellung.

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:

Titansäure,

Titansäure oder Titansäureanhydrid: TiO_2 oder Ti_2O_3 , 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 Zinnoxiduls 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 $H_1Ti_2O_3$ 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 titansaure Kalk und im Titaneisen als titansaures Eisenoxydul, theils werden sie durch Zusammenschmelzen, oder auch auf nassem Wege künstlich erhalten. In Wasser sind sie meistens unlöslich.

Die Titansäure bildet sich beim Verbrennen des Titans an der Luft, wird aber gewöhnlich aus Rutil auf einem ziemlich umständlichen Wege dargestellt.

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 violett-kupferfarbenen Schüppchen von vollkommenem Metallglanz. Diese Verbindung ist Ti_2N_3 . Es bestehen aber auch Verbindungen TiN und Ti_3N_3 und kann sich das Titan auch direct mit dem Stickstoff vereinigen. 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.

Stickstofftitan.

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.