

B. Metalle.

Man theilt die Metalle in 2 Gruppen, in Leichtmetalle und Schwermetalle.

I. Leichtmetalle.

Sie besitzen ein geringeres spec. Gewicht, als die Schwermetalle. Sie sind theils nur in pulveriger Form und geringen Mengen darstellbar. Sämmtliche sind weiss oder grau und besitzen Metallglanz. Zum Sauerstoff haben sie von allen Metallen die grösste Affinität. Ihre Schwefelverbindungen sind im Wasser löslich.

Man unterscheidet sie gewöhnlich nach ihrem analytischen Charakter und theilt sie in Metalle der eigentlichen Alkalien, der alkalischen Erden und eigentlichen Erden ein. Die Trennung der Metalle der Alkalien von den der alkalischen Erden ist sehr willkürlich, und es ist kein Grund zu einer Trennung beider Gruppen vorhanden.

1. Metalle der Alkalien.

Sie sind silberweiss, besitzen Wachscconsistenz und zersetzen das Wasser heftig. Ihr spec. Gewicht ist niedriger als das des Wassers.

Ihre Verbindungen mit Sauerstoff, die Alkalien, sind in Wasser sehr leicht löslich, ziehen dasselbe sogar aus der Luft an und zerfliessen dadurch. In wässriger Lösung sind sie sehr ätzend, schmecken laugenhaft und verbreiten auch einen eigenthümlichen schwachen Geruch, den Laugengeruch. Sie sind die stärksten Basen, sie bläuen geröthetes Lackmus und sättigen die Säuren vollständig. Mit Kohlensäure bilden sie in Wasser lösliche Verbindungen, welche wegen der Schwäche der Säuren noch alkalische Reaktionen zeigen.

Hierhin gehören das Kalium, Natrium und Lithium.

I. Kalium.

Das Metall ist silberweiss, stark glänzend, lässt sich mit dem Messer durchschneiden. In der Glühhitze bildet es weisse Dämpfe, die sich verflüchtigen. An der Luft erhitzt verbrennt es mit schön violetter Flamme zu Kaliumoxyd. Auf Wasser schwimmt es und entwickelt daraus Wasserstoff, indem es den Sauerstoff unter starker Feuerentwicklung anzieht.

Seine Darstellung beruht auf der Reduktion des Kaliumoxyds (Kali) mittelst Kohle in der Weissglühhitze. Man mischt zu diesem Zweck kohlen-saures Kali und Kohle mit einander. Das Gemisch wird in einem eisernen Rohre in einem Gebläseofen heftig geglüht. Anfangs entweicht Kohlenoxydgas, indem die Kohle mit der Kohlensäure ($C + CO^2 = 2CO$) und mit dem Sauerstoff des Kalis sich verbindet; später erscheinen die Kaliumdämpfe, welche durch ein Rohr unter Steinöl geleitet werden. Hier verdichten sie sich zu kleinen Stückchen, welche durch das sauerstofffreie Steinöl vor Oxydation geschützt sind *).

Man bewahrt das Kalium unter Steinöl auf.

Kalium und Sauerstoff.

Das Kalium verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, wovon nur das Kaliumoxyd, Kali genannt, wichtig ist.

Das *Kali*, wie es beim Verbrennen des Kalium in Sauerstoff entsteht, ist eine graue, harte, amorphe Masse, welche mit Begierde aus der Luft Wasser anzieht und sich in Kalihydrat verwandelt. Diese Verbindung mit Wasser ist eine der wichtigsten in der gesammten Chemie.

Kalihydrat. Wenn das Kali mit Wasser in Berührung kommt, so geht es damit eine bestimmte chemische Verbindung ein, welche selbst in der stärksten Glühhitze das Wasser nicht mehr fahren lässt. Das Kalihydrat ist schneeweiss, hart und amorph. In der Rothglühhitze schmilzt es und verflüchtigt sich später in weissen Dämpfen.

In Wasser ist es sehr leicht löslich, es zerfliesst sogar an der

*) Es werden bei der Darstellung des Kalium noch Nebenprodukte gebildet, Croconsäure und andere, welche hier nicht berücksichtigt sind, weil sie auf den Process keinen Einfluss haben.

Luft. Seine wässrige Lösung, die Aetzlauge (Seifensiederlauge), ist sehr ätzend, schmeckt stark alkalisch und färbt geröthetes Lackmus intensiv blau. Zu seiner Darstellung bereitet man sich zuerst seine wässrige Lösung, und erhält aus dieser durch Abdampfen und schwaches Glühen das Kalihydrat. Die wässrige Lösung, Aetzlauge, bereitet man auf folgende Weise.

Man nimmt eine verdünnte Lösung von einfach kohlensaurem Kali, Pottasche, bringt sie in's Sieden und giesst so lange eine dicke Kalkmilch (ein Brei aus gelöschtem Kalk und Wasser) hinzu, bis alles kohlen saure Kali in Kali umgewandelt ist. Diesen Zeitpunkt erkennt man daran, dass eine Probe der Lösung nach dem Filtriren mit Säuren nicht mehr aufbraust. Nach der Operation trennt man die Kalilauge durch Dekanthiren vom kohlen sauren Kalk. In diesem Process entzieht der Kalk dem kohlen sauren Kali die Kohlensäure, wodurch unlöslicher, sich absetzender, kohlen saurer Kalk entsteht, während das freigewordene Kali in Lösung bleibt.

Das Kalihydrat ist eine sehr starke Salzbasis, welche fast alle andern aus ihren Verbindungen austreibt. Die Salze des Kali sind fast alle leicht im Wasser löslich und krystallisirbar.

Kalisalze *).

Einfach-kohlen saures Kali, Potasche. Sowohl für die Chemie, als für die Medicin und Technik ist es eines der wichtigsten Salze.

Es ist reinweiss, fest, zerfliesst an der Luft und ist im Wasser sehr leicht löslich. Seine Lösung reagirt noch stark alkalisch und ist noch etwas ätzend. In der Glühhitze verdampft das Salz unzersetzt.

Man unterscheidet eine chemisch reine und eine Potasche des Handels.

Die reine wird dargestellt, durch Glühen von reinem weinsteinsaurem Kali (Weinstein), Auslaugen der kohligen Masse und Abdampfen der erhaltenen Lauge. Es wird dabei der Weinstein in kohlen saures Salz, Kohle und brenzlichen Produkten, welche entweichen, zerlegt. Nach dem Auslaugen der Masse mit Wasser bleibt Kohle zurück.

*) Die Erkennung der Kalisalze und ihre Unterscheidung von ähnlichen folgt nachdem alle Alkalien abgehandelt sind.

Die Potasche des Handels wird nur im Grossen dargestellt. Man sammelt die Asche der Binnenpflanzen, namentlich von Buchenholz, und laugt zuerst diese rohe Asche mit Wasser aus.

Dampft man diese Lauge ein und glüht den Salzrückstand, um organische Reste zu zerstören, so erhält man die rohe Potasche des Handels. Dieses Präparat ist bläulich-grün, gewöhnlich gefärbt in Folge eines Gehaltes an mangansaurem Kali. Es enthält eine beträchtliche Menge fremder Salze, namentlich kieselsaure, phosphorsaure, schwefelsaure und Chlorverbindungen. Nicht selten mischen die Verkäufer beim Glühen ansehnliche Quantitäten Kochsalz hinzu.

Von einem grossen Theile dieser Verunreinigung kann die Potasche durch Auflösen in wenig Wasser, Filtriren und Abdampfen getrennt werden (wobei ein grosser Antheil der fremden Salze auf der Filter bleibt). Das so erhaltene Präparat ist die gereinigte Potasche der Officinen.

Zweifach-kohlensaures Kali. Es entsteht, wenn man in eine gesättigte Potaschenlösung anhaltend Kohlensäure einleitet. Das Salz setzt sich dabei in Krystallen ab.

Trotzdem dass 2 At. Kohlensäure mit 1 At. Kali verbunden sind, zeigt das Salz noch sehr schwache alkalische Eigenschaften, doch wirkt es nicht mehr ätzend.

Beim Erhitzen verliert das Salz sein Krystallwasser und zugleich 1 At. Kohlensäure, so dass einfach kohlensaures Salz zurückbleibt.

Phosphorsaures Kali kommt in der Natur namentlich in organischen Verbindungen vor. Man erhält es durch Neutralisiren der reinen Potasche mit Phosphorsäure.

Schwefelsaures Kali. Ist Nebenprodukt bei der Bereitung der Salpetersäure. Man stellt es rein durch Neutralisiren von Potasche mit Schwefelsäure dar.

Zweifach-schwefelsaures Kali wird durch Sättigen und Abdampfen von 2 At. Schwefelsäure und 1 At. kohlensaurem Kali erhalten. Es ist ein häufiges Nebenprodukt.

Salpetersaures Kali, Salpeter. Dies Präparat wird im Grossen dargestellt. Man schichtet organische Reste und Kalk,

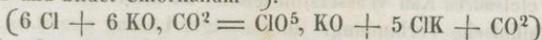
überlässt diese Düngerhaufen einige Jahre sich selbst und laugt sie sodann aus. Die erhaltene Lösung enthält neben salpetersaurem Kalk und etwas Salpeter viele fremde Salze, namentlich Chlorkalium. Man setzt zu dieser unreinen Lösung so lange Potasche, als noch kohlen-saurer Kalk gefällt wird, und entfernt den Niederschlag durch Dekanthiren. Die so erhaltene Lösung von Salpeter wird eingedampft, es krystallisiren schon beim Einsieden einige Verunreinigungen heraus, welche durch einen siebförmig-durchbrochenen Löffel getrennt werden. Alsdann lässt man unter stetem Umrühren die Lauge erkalten, wobei sich der Salpeter als feines Mehl abscheidet. Dadurch wird verhütet, dass sich grössere Krystalle bilden, die viel unreine Mutterlauge einschliessen. Das Salpetermehl sammelt man in Zuckerhutformen, an deren spitzen Enden die Mutterlauge abläuft, und wäscht das Krystallpulver so lange mit chemisch-reiner Salpeterlösung, als das ablaufende Wasser durch Silberlösung getrübt wird. Dieses Reagens zeigt die wichtigste Verunreinigung mit Chlorkalium an; ist diese Verbindung entfernt, so ist der Salpeter rein und kann daher getrocknet werden.

Den Salpeter kann man in grossen Krystallen erhalten, die wasserklar und in Wasser löslich sind. In der Glühhitze wird der Salpeter seiner Säure nach und nach beraubt, indem sich dieselbe zersetzt. Mit brennbaren Körpern verpufft er, indem er sie mittelst seiner Salpetersäure oxydirt. Seine Mischung mit Schwefel und Kohle in bestimmten Verhältnissen ist das Schiesspulver, dessen Wirkung auf der Oxydation dieser Bestandtheile durch den Salpeter und der dabei stattfindenden Gasentwicklung beruht.

Ueber die Bildung der Salpetersäure in der Salpeterplantage siehe die Salpetersäure.

Chlorsaures Kali. Leitet man in eine Lösung von kohlen-saurem Kali unter Erwärmen bis zur Sättigung Chlorgas ein, so entstehen zwei Verbindungen, chlorsaures Kali und Chlorkalium. Es entzieht hier das Chlor nach Austreibung der Kohlensäuren einem Theil des Kali den Sauerstoff und verwandelt sich in Chlorsäure, welche sich mit dem unzersetzten Kali verbindet; das seines Sauer-

stoffs beraubte Kali, also das entstandene Kalium geht an freies Chlor und bildet Chlorkalium *).



Man dampft die Lösung zur Krystallisation ab. Es krystallisirt das chlorsaure Kali heraus und das Chlorkalium bleibt aufgelöst. Ist das chlorsaure Kali noch nicht rein, so wird es umkrystallisirt.

Das chlorsaure Kali stellt farblose, rhombische, glänzende Blättchen dar, die einen kühlen Geschmack besitzen. In der Hitze zersetzt es sich in der Art, dass zuerst überchlorsaures Kali und Chlorkalium entsteht, später blos Chlorkalium zurückbleibt und aller Sauerstoff entweicht. — Brennbare Körper werden durch das chlorsaure Kali noch leichter oxydirt, wie durch den Salpeter. Mit einigen derselben explodirt das Salz durch heftigen Stoss oder Schlag, z. B. mit Phosphor.

Mit Salzsäure erwärmt entwickelt es reichlich Chlorgas und es bleibt Chlorkalium, zurück. Hier dient der Wasserstoff der Salzsäure zur Reduktion der Chlorsäure und des Kali, so dass nach beendigter Operation nur Chlorkalium im Rückstande sich befindet.

Kieselsaures Kali. Das Kali und sein kohlen-saures Salz haben die Eigenschaft mit Kieselerde sich zu einer amorphen, durchsichtigen Masse zusammenschmelzen zu lassen. Ist von beiden Stoffen so viel vorhanden, dass ein neutrales kieselsaures Salz erzeugt wird, so ist das Glas in Wasser löslich und seine wässrige Lösung heisst Kieselfeuchtigkeit. — Ist jedoch Kieselerde im Ueberschuss in der Mischung, so dass ein mehrfach kieselsaures Salz sich durch Zusammenschmelzen bildet, so löst sich die Masse nicht mehr in Wasser, und bildet dann das gemeine Fensterglas, dessen Beständigkeit noch durch Zusatz von etwas Kalk und Alaunerde erhöht wird.

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel und den Halogenen.

Schwefel und Kalium verbinden sich in mehreren Verhältnissen miteinander. Diese Verbindungen heissen gewöhnlich Schwefel-lebern.

*) Wird die Flüssigkeit beim Einleiten des Chlor nicht erwärmt, so entsteht neben Chlorkalium fast nur unterchlorigsaures Kali, dessen Lösung, der Liquor Javelli (Eau de Javelle), zum Wegschaffen vieler Flecken angewandt wird. Die Eigenschaft beruht auf der Bleichkraft der unterchlorigen Säure.

Einfach-Schwefelkalium entsteht, wenn man über erhitztes schwefelsaures Kali Wasserstoff leitet. Es bildet eine blassroth-crystallinische Verbindung. In wässriger Lösung nimmt es noch Schwefelwasserstoff auf, so dass eine Verbindung von Schwefelkalium — Schwefelwasserstoff entsteht.

Zweifach-Schwefelkalium bildet sich, wenn man über doppelt-schwefelsaures Kali Wasserstoff leitet. Es ist ein krystallinischer, an der Luft zerfließender gelbrother Körper.

Dreifach-Schwefelkalium entsteht neben schwefelsaurem Kali, wenn man 4 At. kohlsaures Kali mit 10 At. Schwefel glüht.
 $(4 \text{ KO}, \text{CO}^2 + 10 \text{ S} = 3 \text{ KS}^3 + \text{KO}, \text{SO}^3 + 4 \text{ CO}^2)$.
 Schwarzbraune Masse, die sich im Wasser mit gelber Farbe löst.

Vierfach-Schwefelkalium wird wie das vorige dargestellt, wenn mehr Schwefel in Anwendung kommt. Es ist schwarzbraun.

Fünffach-Schwefelkalium bildet sich gleichfalls, wenn man überschüssigen Schwefel mit Pottasche in den richtigen Verhältnissen glüht. Auch kann es durch Glühen von einfach-Schwefelkalium mit Schwefel erhalten werden.

Chlorkalium bildet weisse in Wasser leicht lösliche Krystalle. Es wird häufig als Nebenprodukt gewonnen, kann auch durch Sättigen einer Lösung von kohlsaurem Kali mit Salzsäure dargestellt werden.

Jodkalium. Weisse Würfel, von bitterem Geschmack, in Wasser sehr leicht löslich. Es wird auf sehr verschiedene Weise dargestellt, wovon nur die wichtigsten hier genannt werden.

1) Man löst Jod in Kalilauge auf und leitet so lange Schwefelwasserstoff ein, bis sich kein Schwefel mehr ausscheidet. Der Schwefel wird von der Flüssigkeit getrennt, und diese zur Krystallisation eingedampft.

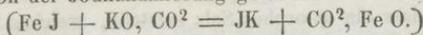
Hierbei entsteht zuerst neben Jodkalium jodsaures Kali (wie beim Einleiten von Chlor in Kali chloresaures Kali). Um das Letzte in Jodkalium zu verwandeln leitet man das Schwefelwasserstoffgas ein, dessen Wasserstoff dem Salz allen Sauerstoff entzieht, während der Schwefel sich ausscheidet.

2) Man bereitet sich Jodwasserstoffsäure, indem man über in

Wasser vertheiltes Jod Schwefelwasserstoff leitet (wobei sich Schwefel ausscheidet, den man durch Filtriren trennt), und sättigt die Jodwasserstoffsäure mit Kali. ($JH + KO = JK + HO.$)

3) Man bereitet sich eine Lösung von Jodeisen, indem man Eisenfeile, Jod und Wasser zusammenbringt, und versetzt die Jodeisenlösung so lange mit kohlensaurem Kali, als noch ein Niederschlag erfolgt.

Der Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul wird durch Filtriren von der Jodkaliumlösung getrennt.



Bromkalium ist dem Jodkalium sehr ähnlich und wird wie dieses bereitet.

Fragen über das Kalium.

Warum bedient man sich des kohlensauren Kalis, und nicht des Kalihydrats bei der Kaliumbereitung?

Weil der Sauerstoff des Hydratwassers das gebildete Kalium wieder oxydirt.

Warum muss bei Bereitung der Aetzlauge die Potaschelösung verdünnt sein?

Der Kalk entzieht nur verdünnten Potaschelösungen die Kohlensäure, ist die Lösung concentrirt, so vermag er es nicht. Stellt man concentrirte Kalilauge mit kohlensaurem Kalk zusammen, so entzieht sogar das Kali dem kohlensauren Kalk Kohlensäure.

Wozu wird das Kali in der Technik benützt?

Zum Verseifen der Fette, zu sogenannten Schmierseifen.

Wie wirkt beim Aetzen das Kali im Gegensatz zum Höllenstein?

Das Kali löst die Gewebe auf und dringt daher in die Tiefe. Der Höllenstein dagegen verbindet sich mit der organischen Substanz zu einem Schorf, der das Aetzen in die Tiefe beinahe verhindert.

Wie entsteht das kohlensaure Kali beim Einäschern der Pflanzen?

Die Binnenpflanzen enthalten sämmtlich mehr oder weniger

viel Kali an organischen Säuren gebunden, da nun die organisch-sauren Alkalien beim Glühen in kohlen-saure verwandelt werden, so muss kohlen-saures Kali sich in der Asche finden.

Wozu wird die Potasche verwandt?

Zur Darstellung der Kalilauge, zur Bereitung des Salpeters, des Glases, des Alauns und andern Präparaten.

Wie wird das gemeine Glas bereitet?

Man schmilzt Kieselerde und Kali in solchen Verhältnissen zusammen, dass ein amorphes Salz entsteht, welches bedeutende Mengen von Kieselerde mehr enthält, als zur Bildung von neutralem kieselsaurem Kali erforderlich ist. Gewöhnlich setzt man etwas Kalk zu, da eine Beimischung von kieselsaurem Kalk gegen die Einwirkung des Wassers das Glas sehr schützt.

Was bildet sich stets neben Schwefelkalium, wenn man Schwefel und kohlen-saures Kali glüht?

Schwefelsaures Kali.

Woher stammt der Sauerstoff der sich dabei bildenden Schwefelsäure?

Aus dem Kali, welches nach Abgabe des Sauerstoffs sich als Kalium mit dem Schwefel verbindet.

Was entsteht, wenn man Schwefel mit Kalilauge kocht?

Schwefelkalium und unterschweflig-saures Kali, niemals schwefelsaures.

Worauf beruht die Wirkung des Schiesspulvers?

Darauf, dass sich plötzlich Gase entwickeln, welche sich bei der stattfindenden Wärme stark ausdehnen.

Welche Produkte entstehen nach dem Verpuffen des Schiesspulvers?

Stickgas von der Salpetersäure, Kohlensäure von der Oxydation der Kohle durch die Salpetersäure, und Schwefelkalium aus dem Kali des Salpeters und dem Schwefel. Es würde sich schwefelsaures Kali bilden, wenn nicht die Kohle zugegen wäre, welche dasselbe sogleich reducirt.

Wozu wird das chlorsaure Kali in der Technik verwendet?

Zur Fabrikation von Zündhölzchen. Ein Gemisch aus gepulvertem Phosphor und chlorsaurem Kali mit Gummiwasser wird gemacht, in welches die Hölzchen getaucht werden. Die Mischung entzündet sich leicht beim Reiben, da das chlorsaure Kali seinen Sauerstoff an Phosphor dabei abgiebt.

2. Natrium.

Die Eigenschaften des Natriums stimmen mit dem des Kaliums glänzlich überein. Auch die Darstellung ist die beim Kalium angegebene. Das metallische Natrium unterscheidet sich vom Kalium hauptsächlich durch Folgendes.

Das Natrium verbrennt an der Luft oder im Sauerstoffgase mit rein gelber Flamme. Auf Wasser geworfen entwickelt es Wasserstoff und oxydirt sich ohne Feuerentwicklung. Nur im warmen Wasser zeigt sich dabei die gelbe charakteristische Flamme.

Was die Verbindungen des Natriums mit andern Elementen anlangt, so ist eine vollkommene Analogie mit dem Kalium. Das Natriumoxyd und seine Verbindungen unterscheiden sich fast nur analytisch. Seine nähere Charakteristik folgt daher bei der Zusammenstellung der Alkalien.

Natrium und Sauerstoff.

Das durch Verbrennen des Natriums erhaltene Oxyd wird Natron genannt und gleicht dem Kali.

Natronhydrat wird durch Kochen des kohlen-sauren Natrons mit Kalkhydrat, Decanthiren, Abdampfen der Lauge und Glühen des Rückstandes bereitet. Seine Lösung, die Natronlauge, findet noch häufigere Anwendung als die Kalilauge, da sie zur Bereitung der festen Seifen benützt wird.

Natronsalze.

Sie sind ohne Ausnahme in Wasser löslich. Der Alkoholfamme ertheilen sie eine gelbe Farbe.

Einfach kohlen-saures Natron. Soda. Ein rohes Präparat erhält man durch Einäschern von Strandpflanzen, welche im Gegensatz zu den Binnenpflanzen viele pflanzensaure Natronverbin-

dungen enthalten. Seitdem Leblanc seine Methode für die Bereitung der Soda im Grossen beschrieben hat, wird die auf solche Weise erhaltene nur als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Jod verwerthet.

Leblank's Methode besteht in Folgendem. Man mischt 20 Th. wasserfreies schwefelsaures Natron mit 21 Th. Kreide (kohlen. Kalk) und 10 Th. Kohle. Das Gemisch setzt man einer starken Glühhitze aus, bis die Masse in ruhigen, gleichmässigen Fluss geräth. Sodann lässt man die Mischung erkalten, zerschlägt sie in Stücke und laugt sie mit Wasser aus. Die abgedampfte Lauge liefert alsdann schöne, grosse Krystalle, welche durch Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden können.

In dem bei der Schmelzung stattfindenden Process reducirt die Kohle das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium, welches sich mit dem kohlen-sauren Kalk zu kohlen-saurem Natron und Schwefelcalcium umsetzt. $(\text{NaO}, \text{SO}^3 + 4\text{C} + \text{CaO}, \text{CO}^2 = \text{NaS} + \text{CaO}, \text{CO}^2 + \text{CO}^4 = \text{NaO}, \text{CO}^2 + \text{CaS})$

In der Mischung ist mehr Kalk enthalten, als zur Umsetzung mit dem Schwefelnatrium erforderlich ist. Dieser dient dazu, eine Schwefelverbindung des Kalks zu erzeugen, welche an letzterem einen Ueberschuss enthält, und welche in Wasser unlöslich ist. Wäre dies nicht der Fall, so würde sich das gelöste Schwefelcalcium mit dem kohlen-sauren Natron beim Auslaugen wieder in kohlen-sauren Kalk und Schwefelnatrium umsetzen.

Das einfach kohlen-saure Natron bildet grosse rhombische Säulen, schmeckt kühlend, und zeigt schwach alkalische Eigenschaften. Es enthält viel Krystallwasser, welches es in der Wärme verliert, indem es sich in ein weisses Pulver verwandelt. Das Salz schmilzt beim Glühen und ist feuerbeständig.

Zweifach kohlen-saures Natron. Es krystallisirt in kleinen vierseitigen Tafeln. Man erhält es am besten, indem man zer-stossenes wasserhaltiges Salz mit wasserfreiem mischt und in das Gemenge Kohlensäure bis zur Sättigung einleitet. Beim Erhitzen verliert es ein Atom Kohlensäure und verwandelt sich in einfach kohlen-saures Natron. Es findet ausgedehnte Anwendung zur Bereitung der Brausepulver, welche zu medicinischen Zwecken und

zur Erquickung oft genommen werden. Sie bestehen aus gleichen Theilen doppelt kohlen-sauren Natrons und Weinsteinsäure.

Schwefelsaures Natron, Glaubersalz. Krystallisirt in grossen sechsseitigen wasserhellen Säulen, enthält sehr viel Krystallwasser. In trockener Luft verliert es sein Wasser und verwittert zu einem weissen Pulver. Man stellt es dar, indem man Chlornatrium (Kochsalz) mit Schwefelsäure zersetzt, wobei Salzsäure entweicht.

Phosphorsaures Natron. Krystallisirt in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen mit vielem Krystallwasser. Es schmeckt dem Kochsalz ähnlich. In trockener, warmer Luft verwittert es. Man stellt es dar durch Sättigen von kohlen-saurem Natron mit Phosphorsäure und Abdampfen der Lösung.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak. Durch Vermischen einer concentrirten Auflösung von phosphorsauem Natron mit Chlorammonium setzen sich nach und nach sternförmige, weisse Krystallgruppen von phosphorsauem Natron-Ammoniak ab. Dieses Doppelsalz verliert beim Erhitzen sein Ammoniak. Es ist ein wichtiges Löthrohrreagens, weil es mit den meisten Metalloxyden durch Blasen mit der Alkoholflamme charakteristisch gefärbte glasartige Perlen liefert.

Salpetersaures Natron, Chilisalpeter. Findet sich in grossen Lagern in Peru und Chili. Im Kleinen wird es durch Zersetzen der Soda mit Salpetersäure gewonnen. Es bildet wasserhelle Rhomboëder.

Borsaures Natron, Borax. Kommt in der Natur unrein als Tinkal vor. Man bereitet es in Fabriken durch Sättigen von kohlen-saurem Natron mit Borsäure.

Dieses Salz erscheint in grossen klaren Krystallen, die viel Wasser enthalten.

Kieselsaures Natron. Natron, und kohlen-saures Natron lassen sich noch leichter mit Kieselerde zusammenschmelzen, als mit Kali oder Pottasche. Die durch Zusammenschmelzen erzeugten kieselsauren Salze gleichen den entsprechenden Kaliverbindungen.

○ *Schwefel und Natrium* verhalten sich ebenso, wie Schwefel und Kalium.

Jodnatrium ist in den Jod-liefernden Pflanzen enthalten. Man kann es darstellen wie das Jodkalium.

Bromnatrium kommt in Mutterlaugen von Salinen vor.

Chlornatrium, Kochsalz. Es kommt in Salzsoolen und Meerwasser aufgelöst vor. Als Steinsalz bildet es grosse Lager, die sich in der Gypsformation befinden. Seine Darstellung geschieht im Grossen in den sogenannten Salinen durch Abdampfen der Soolen. Sind die Soolen sehr verdünnt, so werden sie vor dem Abdampfen in den Gradirwerken concentrirt. Diese stellen hohe Dornenschichten dar, über welche die Soole gegossen wird. Der Wind und die Wärme verflüchtigen dabei viel Wasser. Es bildet weisse, würfelförmige Krystalle.

Aus dem Meerwasser lässt man es in den Salzplantagen krystallisiren. Diese Plantagen sind grosse flache Bassins am Ufer des Meeres. In diese lässt man im Frühjahr Meerwasser eintreten, welches durch die Sonnenwärme sich so stark concentrirt, dass das Salz herauskrystallisirt. Man schichtet sodann das Salz in Haufen und übergiess es mit Wasser, damit das bittere Chlormagnesium, welches das Kochsalz begleitet, abgewaschen wird.

(Wegen der Analogie des Natrium mit dem Kalium sind hier keine Fragen aufgestellt.)

3. Lithium.

Das Metall findet sich als Oxyd an Kieselerde gebunden in vielen Mineralien, wie im Lithionglimmer, Petalit u. a.

Es schliesst sich dem Kalium und Natrium in vielen Beziehungen an, nur ist sein kohlen-saures Salz in kaltem Wasser schwer löslich. Seine Verbindungen färben die Alkoholflamme schön roth.

Gewöhnlich dient das kohlen-saure Lithion zur Darstellung anderer Verbindungen. Man schliesst die Lithionsikate mit Kalk oder Baryt auf, zieht mit Salzsäure aus, fällt aus der Lösung durch kohlen-saures Ammoniak die alkalischen Erden und etwaige Erden aus, und filtrirt die Lösung heiss. Beim Verdunsten derselben auf dem Feuer und spätern Erkalten scheidet sich das kohlen-saure Lithion ab, welches zur Darstellung anderer Präparate dienen kann.

Rückblick auf die Alkalien. (Oxyde der Alkalimetalle.)

Betrachtet man die Alkalien nach ihren analytischen Eigenschaften, so muss auch das Ammoniak nothwendig in diese Reihe gezogen werden, da es trotz seiner Constitution sich wie das Oxyd eines Metalls der Alkalien verhält. Diese Anschauungsweise ist um so gerechtfertigter, da das Ammonium, dessen Oxydhydrat das Ammoniak darstellt, in seiner Quecksilberverbindung metallähnlich erscheint.

Kali, Natron und Ammoniak sind in ihren Salzen nach der Krystallform nicht zu unterscheiden, sie sind alle drei amorph. Nur durch Anwendung bestimmter Reagentien lassen sie sich einzeln erkennen.

1) Das Kali und seine Salze hat die Eigenschaft mit Weinsteinsäure, wenn diese reichlich zugesetzt wird, ein Salz zu bilden, das in kaltem Wasser schwer löslich ist. Es fällt daher das genannte Reagens aus allen nicht zu verdünnten Kalisalzen saures weinsteinsaures Kali in Form eines krystallinischen, weissen Niederschlags aus, der sich namentlich durch Schütteln anfangs vermehrt. Dieser Niederschlag ist das saure weinsteinsäure Kali, der Weinstein.

Alle Kalisalze geben mit Platinchlorid einen gelben, schwerlöslichen Niederschlag, der aus kleinen regulären Octaedern besteht, wie man leicht unter dem Mikroskop sehen kann. Dieser Niederschlag ist eine Doppelverbindung, von Chlorkalium mit Chlorplatin. Alkohol befördert seine Fällung, da der Niederschlag in demselben schwerlöslicher ist, als im Wasser. Der Alkoholflamme ertheilen die Kalisalze eine blaue Farbe von geringer Intensität.

2) Natron. Wie schon früher bemerkt wurde, giebt es von diesem Alkali kein im Wasser unlösliches Salz. Daher existiren auch keine Reagentien, welche zuverlässige Niederschläge hervorbringen.

Das einzige Mittel, welches bei vorsichtiger Anwendung Natron erkennen lässt, ist Zusatz von antimonsaurem Kali zu neutralen Lösungen. Es bildet sich in nicht zu verdünnter Lösung nach

mehreren Stunden ein heller krystallinischer Niederschlag, der sich gern an die Ritzen des Gefässes ansetzt.

Alle Natronverbindungen färben die Alkoholflamme gelb.

3) Die Ammoniakverbindungen sind sehr leicht zu erkennen, da sie beim Erhitzen mit fixen Basen Ammoniakdämpfe entwickeln. Diese sind sowohl durch den Geruch, als durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab zu entdecken, wodurch weisse Nebel von Salmiak wahrgenommen werden. Mit Platinchlorid und Weinsäure entstehen Niederschläge, welche denen des Kali analog sind und ihnen äusserlich vollkommen gleichen.

Alle Ammoniaksalze verflüchtigen sich durch Anwendung von höhern Hitzegraden, oder werden vollständig zerstört, indem das Ammoniak in seine Bestandtheile zerfällt. (Es bilden sich auch zuweilen Spuren von Cyanammonium.)

Fragen über die Alkalien.

Was haben die Alkalien mit einander Gemeinsames?

Sie sind im Wasser löslich, bläuen geröthetes Lackmuspapier, wirken mehr oder weniger ätzend auf die Haut. Ihre Salze besitzen gleiche Krystallformen. Ihre kohlen-sauren Salze sind im Wasser löslich.

Wie erkennt man Kalisalze?

Mit Weinsäure geben sie einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein, mit Platinchlorid einen gelben von Chlorplatin-Chlorkalium.

Wie erkennt man Natron?

Wenn man sich von der Anwesenheit eines Alkali überzeugt hat *), so folgt aus der Indifferenz gegen die angegebenen Reagentien das Vorhandensein von Natron.

Wie unterscheidet man kohlen-saures Kali und kohlen-saures Natron ohne Rücksicht auf Reaktionen?

Das kohlen-saure Kali ist nicht krystallisirt zu erhalten, da es mit wenig Wasser zerfliesst; das entsprechende Natronsalz bildet schöne, grosse Krystalle, die aus Wasser leicht krystallisiren.

*) Wie dies geschieht, kann erst später auseinandergesetzt werden.

Wie unterscheiden sich schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron?

Das Kalisalz ist im Wasser bedeutend schwerlöslicher, als das Natronsalz.

Wie unterscheidet man Kali- und Ammoniakverbindungen?

Zusatz von Kali zu Ammoniakverbindungen bewirkt den Geruch nach Ammoniak, während dasselbe Reagens natürlich auf Kaliverbindungen nicht wirkt.

Kaliverbindungen lassen beim Glühen stets einen festen Rückstand, Ammoniakverbindungen nur dann, wenn eine fixe Säure, wie Phosphorsäure, zugegen ist.

Wie unterscheidet man Natron- und Ammoniaksalze?

Natronsalze sind fix. Ammoniaksalze sind flüchtig. Natronsalze geben mit Platinchlorid, oder mit Weinsäure keine Niederschläge, welche in Lösungen von Ammoniaksalzen durch diese Reagentien entstehen.

2. Metalle der alkalischen Erden.

Die Metalle der alkalischen Erden gehören ihrem ganzen chemischen Charakter nach zu denen der Alkalien, namentlich das Baryum und Calcium. Das Magnesium steht in manchen Beziehungen allein da. Ihre analytischen Eigenschaften sind jedoch von denen der Alkalimetalle sehr verschieden. Dieser Umstand und die Rücksicht auf das massenweise Vorkommen als Bestandtheile der Erdkruste haben Veranlassung zur Bildung der Separatgruppe unter dem Namen „Metalle der alkalischen Erden“ gegeben.

Schon die Metalle selbst unterscheiden sich von denen der Alkalien dadurch, dass sie feuerfest sind. Uebrigens sind sie wie diese silberweiss, verbrennen beim Erhitzen und zersetzen Wasser, doch bei weitem nicht so energisch, als dies die Alkalimetalle thun.

Zu den alkalischen Erdmetallen gehören Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium.

1. Baryum *).

Das Metall ist silberweiss, schmilzt vor dem Glühen, und ver-

*) Der Name stammt von βαρύς, schwer, weil das Oxyd und dessen Salze ein hohes specifisches Gewicht haben.

brennt an der Luft erhitzt mit helleuchtender Flamme zu Baryumoxyd, das auch Baryt genannt wird.

Seine Darstellung geschieht durch Zerlegung, wenn man sein Oxyd der Wirkung einer sehr starken galvanischen Batterie aussetzt, so, dass der negative Pol auf Quecksilber taucht. Die Zersetzung wird hier durch die Gegenwart des Quecksilbers sehr erleichtert, indem sich sogleich das entstandene Baryum mit demselben amalgamirt.

Aus dem Amalgam erhält man durch Verdampfen des Quecksilbers das regulinische Metall.

Baryumoxyd, Baryt. Entsteht durch Erhitzen des Baryums an der Luft.

Man stellt es dar, indem man den salpetersauren Baryt anhaltend glüht. Es zerlegt sich dabei die Salpetersäure in salpetrige Säure und Stickoxydgas, während der Baryt zurückbleibt.

Der Baryt stellt eine weissgraue poröse Masse dar. Mit Wasser verbindet er sich sehr energisch, wobei eine grosse Quantität Wärme frei wird. Dieses Freiwerden von Wärme veranlasst das Kochen des Wassers, welches man hinzubringt, wobei ausgestossene Dämpfe ein zischendes Geräusch verursachen. Diesen Process nennt man das Löschen, welches man beim Kalk im Grossen häufig beobachten kann.

Hat der Baryt einmal Wasser angezogen, so schmilzt er unverändert, und giebt dasselbe beim heftigsten Glühen nicht mehr ab. Das Barythydrat kann in hellen, farblosen, sechsseitigen Säulen krystallisirt erhalten werden. Seine Auflösung reagirt alkalisch und wird schlechtweg mit dem Namen Barytwasser belegt.

Die Auflösung des Baryts wird am leichtesten erhalten, wenn man Schwefelbaryumlösung mit Kupferfeile kocht. Es bildet sich Schwefelkupfer, welches ungelöst bleibt, der reine Baryt kommt in Lösung und kann durch Filtriren vom Kupfer getrennt werden.

Baryumhyperoxyd. Glüht man den Baryt in einer Glasröhre mässig und leitet über denselben anhaltend Sauerstoff, so erhält man Baryumsuperoxyd, indem der Baryt noch ein Atom Sauerstoff aufnimmt. Es ist ein weisser Körper, der bei starkem Glühen

von selbst und an Schwefel, Phosphor und Kohle leicht sein zweites Atom Sauerstoff abgiebt. Mit Schwefelsäure unter Wasser behandelt, läst es ein Atom Sauerstoff fahren, das mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet, während schwefelsaurer Baryt sich niederschlägt.

Barytsalze.

Schwefelsaurer Baryt. Derselbe kommt in der Natur in grossen Gängen, namentlich als Ganggestein mancher Erzadern häufig vor. Zuweilen findet man ihn in schönen zweigliedrigen Tafeln in Ammonitenkammern krystallisirt. Er liefert das Material für die Bereitung der Barytsalze.

Der schwefelsaure Baryt entsteht überall, wo Schwefelsäure oder ein lösliches schwefelsaures Salz mit einem löslichen Barytsalze in Berührung kommt. Er ist, auf solche künstliche Weise dargestellt, ein äusserst feines Pulver, das leicht durch die Poren eines Filters läuft. In Wasser ist er fast vollkommen unlöslich, es sind daher Barytsalze Reagentien auf Schwefelsäure, und umgekehrt.

Durch Glühen mit Kohle geht der schwefelsaure Baryt in Schwefelbaryum über.

Kohlensaurer Baryt. Barytwasser wird durch Kohlensäure, so wie alle löslichen Barytsalze durch kohlensaure Alkalien in der Art verändert, dass kohlensaurer Baryt als weisses Pulver niederfällt. Der kohlensaure Baryt ist in Wasser unlöslich, nur in kohlensäurehaltigem Wasser löst er sich ein wenig durch Bildung von mehrfach-kohlensaurem Salz.

In der Natur kommt er als Witherit in Rhomboëdern krystallisirt vor.

Phosphorsaurer Baryt ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver. (Siehe die Phosphorsäuren.)

Salpetersaurer Baryt wird erhalten, indem man kohlensauren Baryt oder Schwefelbaryum mit Salpetersäure zersetzt, die Lösung filtrirt und abdampft, wodurch das Salz in schönen, regulären, weissgefärbten Octaëdern herauskrystallisirt.

Durch Glühen verliert er die Salpetersäure und lässt reinen Baryt zurück, daher er zur Darstellung desselben geeignet ist.

Baryum und Schwefel.

Man stellt einfach Schwefelbaryum am besten durch heftiges Glühen eines Gemenges von sehr fein gepulvertem Schwerspath mit Leinsamen, zum Teig angemacht, dar, indem man nach dem Glühen die Masse mit Wasser auslaugt und abdampft *). Man erhält so eine Krystallmasse, die aus Schwefelbaryum — Schwefelwasserstoff besteht. Zuweilen ist den Krystallen eine Verbindung von Schwefelbaryum mit Baryt beigemischt.

Das auf solche Weise erhaltene Schwefelbaryum dient zur Darstellung der meisten Barytsalze, indem man dasselbe mit der entsprechenden Säure zersetzt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht.

Chlor und Baryum.

Das Chlorbaryum wird durch Zersetzen des Schwefelbaryum mittelst Salzsäure und Abdampfen der Lösung in schönen weissen rhombischen Tafeln krystallisirt erhalten. Zweckmässig kann man das Chlorbaryum auch so darstellen, dass man Schwerspathpulver und Chlorkalium zusammenschmilzt, die Masse pulvert und sehr schnell mit Wasser auszieht. Die Lösung wird alsdann zur Krystallisation abgedampft. $(\text{BaO}, \text{SO}^3 + \text{CaCl} = \text{BaCl} + \text{CaO}, \text{SO}^3)$

Das Auslaugen mit Wasser muss deshalb schnell geschehen, damit der entstandene schwefelsaure Kalk nicht Zeit hat, sich reichlich in Wasser zu lösen, weil sich sonst wieder schwefelsaurer Baryt bildet.

Das Chlorbaryum ist das einzige officinelle Barytsalz.

Alle löslichen Barytverbindungen, sowie das kohlen saure Salz sind sehr giftig. In England wird der gepulverte Witherit sogar als Rattengift benützt.

2. Strontium.

Das metallische Strontium ist dem Baryum sehr ähnlich und wird wie dieses dargestellt. Strontiumoxyd (Strontian) und seine Salze haben mit den entsprechenden Baryumverbindungen gleiche Krystallgestalt und gleichen chemischen Charakter. Nur in den später zu erwähnenden Reaktionen sind sie verschieden. Namentlich zeichnen sich die löslichen Strontianverbindungen dadurch

*) Es ist diese Methode zwar die einfachste, aber nicht ergiebigste.

vor den aller andern alkalischen Erden aus, dass sie die Alkoholflamme schön roth färben.

Das Material für die Darstellung der Strontianverbindungen liefert das natürliche, häufig vorkommende schwefelsaure Strontian, der Coelestin.

Anwendung finden die Strontiansalze fast gar nicht, nur das salpetersaure Salz wird zu Feuerwerken benützt, da es mit Kohle, Schwefel u. s. w. unter Verbreitung eines schönen rothen Lichtes verpufft.

3. Calcium.

Was von dem metallischen Baryum gesagt wurde, gilt auch von dem Calcium.

Das Calciumoxyd, der Kalk, auch Aetzkalk genannt, ist ein weisses Pulvers, das sich zum Theil in Wasser löst und diesem alkalische Eigenschaften ertheilt.

Man erhält den Kalk durch Glühen des in der Natur vorkommenden reinen Marmor, welcher kohlensaurer Kalk ist. Im Grossen bereitet man ihn unrein aus dem gewöhnlichen kohlensauren Kalke (Kalkstein) durch Brennen in Oefen, welche für diesen Zweck eingerichtet sind.

Wasser zieht der Kalk mit derselben Heftigkeit an, wie der Baryt und die Erscheinungen, welche beim Löschen auftreten, sind die, welche beim Baryt schon beschrieben sind.

Wenn man den Kalk durch Löschen mit wenig Wasser zu Pulver zerfallen lässt und ihn mit mehr Wasser anrührt, so entsteht eine Flüssigkeit, die man ihrer milchigen Beschaffenheit wegen Kalkmilch nennt.

Kalksalze.

Die sauerstoffsauen Salze des Kalks sind meist im Wasser schwerlöslich, viele sind darin fast unlöslich. Der Alkoholflamme ertheilen einige von ihnen eine schwachrothe Färbung, die jedoch bei weitem nicht die schöne Röthe durch Strontianverbindungen erreicht.

Kohlensaurer Kalk. Er findet sich in der Natur in grossen Fels- und Bergmassen der Jura- und Kreideformation, von der letztern hat er den gewöhnlichen Namen Kreide erhalten. Häufig

erscheint er in schönen grossen Krystallen, die bald reguläre Rhomboëder darstellen (Kalkspath), bald die Form des Aragonits zeigen.

In reinem Zustande ist er schneeweiss, in Wasser nicht löslich. Dagegen löst er sich nicht unbedeutend in kohlenensäurehaltigem Wasser (durch Bildung eines mehrfachsäuren Salzes). Es halten daher die Mineralwässer, welche kohlen-säuren Kalk durchstreichen, beträchtliche Antheile desselben.

Durch blosses Glühen verliert er seine Kohlensäure und geht in Kalk über.

Phosphorsaurer Kalk. In der Natur erscheint er nicht selten in regulären sechsseitigen Säulen (metaphosphorsaure Verbindung) als Apathit. In den organischen Körpern ist er häufig enthalten, namentlich in den Knochen macht er einen Hauptbestandtheil aus. Künstlich ist er nur als weisser Niederschlag darzustellen, wenn man ein lösliches phosphorsaures Salz mit einem löslichen Kalksalze mischt. Er ist im Wasser unlöslich, dagegen in Essigsäure und Salzsäure löslich. Alkalien fällen ihn aus diesen Lösungen unverändert als einen gallertartigen Niederschlag. Durch dieses analytische Verhalten ist er mit der Thonerde leicht zu wechseln.

Schwefelsaurer Kalk. Wasserfrei kommt er amorph als Anhydrit, wasserhaltig in schönen, wasserklaren, zweigliedrigen Säulen und deren Zwillingsformen in der Natur vor. Künstlich dargestellt, erscheint er stets als krystallinischer Niederschlag, dessen Krystallform unter dem Mikroskope die des natürlichen Salzes sind. Er entsteht, wenn man die Lösung eines Kalksalzes mit schwefelsauren Alkalien mischt. Durch Erhitzen verliert der Gyps sein Wasser und verwandelt sich in ein feines Mehl. Im Wasser ist er schwerlöslich (in c. 300 Th.), in Alkohol unlöslich, daher er bei Zusatz von Alkohol aus seiner wässrigen Lösung ausfällt.

Er ist in den meisten Brunnenwässern und Mineralwässern. Ist seine Anwesenheit im Trinkwasser bedeutend, so ist dieses zu verwerfen, da es nach einigen Beobachtern nicht gesund sein soll (Kropferzeugend?).

Der Gyps wird im Grossen als Mörtel und namentlich zu plastischen Kunstwerken benutzt. Es besitzt das trockene Material die Eigenschaft, mit Wasser einen Teig zu bilden, der schnell fest wird, daher er zu den genannten Zwecken sehr brauchbar ist.

Salpetersaurer Kalk, Kalksalpeter. Er wittert häufig an alten Mauern aus, die in der Nähe von Thierställen oder menschlichen Wohnungen sich befinden. Im Grossen wird er in den Salpeterplantagen erzeugt, über welche bei der Salpetersäure die Rede gewesen ist.

Er löst sich leicht in Wasser und auch im Alkohol auf. Aus seinen Lösungen krystallisirt er in sechsseitigen Säulen. Beim Glühen zerfällt er wie der salpetersaure Baryt.

Unterchlorigsaurer Kalk, Chlorkalk, Bleichkalk. Er ist für Technik und Medicin wegen seines Gehaltes an unterchloriger Säure ein sehr wichtiges Präparat, daher seine Darstellung im Grossen stattfindet. Er stellt ein weisses, zusammenbackendes Pulver dar, welches sich zum Theil im Wasser löst und an der Luft schwachen Geruch nach Chlor entwickelt.

Im Grossen geschieht seine Bereitung in folgender Weise. Man schichtet dünne Lagen von feuchtem Kalkhydrat in eigenthümlichen grossen Kästen übereinander und leitet anhaltend Chlor darüber, welches vom Kalk absorbirt wird. (Das nöthige Chlor wird aus Salzsäure, welche als Nebenprodukt bei der Bereitung des schwefelsauren Natron erhalten wird, gewonnen, daher die Kosten für diese Bereitungsweise so billig sind.)

Neben dem unterchlorigsaurem Kalk wird Chlorkalcium und etwas chlorsaure Kalk erzeugt. Der Antheil des letzten richtet sich nach der freiwerdenden Wärmemenge. Je grösser diese ist, je mehr chlorsaure Verbindung wird auf Kosten der unterchlorigsauren erzeugt und daher das Präparat schlechter, dessen ganzer Werth auf dem Gehalt an unterchlorigsaurem Kalk beruht.

Was die Bildung von unterchloriger Säure in diesem Process betrifft, so ist diese schon bei der unterchlorigen Säure abgehandelt.

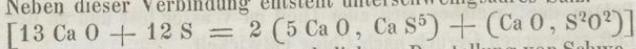
Kieselsaurer Kalk lässt sich durch Zusammenschmelzen von Kalk und Kieselerde erzeugen. Es ist eine sehr strengflüssige Verbindung, die von Wasser nicht leicht angegriffen wird. Man

setzt daher bei der Glasfabrikation meist etwas Kalk zu der Potasche oder der Soda. — Ein kieselsaures Salz scheint sich auch bei der Bereitung des Mörtels zu bilden und dessen Beständigkeit zu bedingen.

Kalk und Schwefel.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Kalk auf feuchtem Wege durch Kochen von Kalkhydrat mit Schwefel, sowie durch Zusammenschmelzen beider in mehreren Verhältnissen, wovon nur die fünffache Schwefelverbindung wichtig ist. Es heisst die Schwefelverbindung des Kalks gewöhnlich Kalkschwefelleber.

Man erhält diese Verbindung, indem man einfach Schwefelcalcium, (erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle), mit 2 Theilen Schwefel kocht. Gewöhnlich erhitzt man aber 1 Th. Schwefel mit 2 Th. gelöschtem Kalk und Wasser. Es entsteht eine gelbe Lösung, die beim Erkalten eine Verbindung von fünffach Schwefelkalium mit Kalk herauskrystallisiren lässt. Neben dieser Verbindung entsteht unterschwefligsaures Salz.



Diese Verbindung dient gewöhnlich zur Darstellung von Schwefelmilch. (S. Schwefelmilch.)

Kalk und Chlor.

Das *Chlorcalcium* stellt im festen Zustande eine harte, spröde, strahlige, weisse Masse dar. Es hat die Eigenschaft, Wasser mit grosser Begierde an sich zu ziehen, zu zerfliessen und sich zu lösen. Man benutzt es daher, um Flüssigkeiten und Gasen Wasser zu entziehen.

Man stellt das Chlorkalium dar, indem man kohlen sauren Kalk mit Salzsäure sättigt, die Lösung abdampft und den Rückstand bis zum Schmelzen glüht. Die geschmolzene Masse wird zer schlagen und rasch in ein luftdichtes Gefäss gebracht, um das Zerfliessen zu verhüten.

Calcium und Fluor.

Nur eine Verbindung des Calcium mit Fluor ist bekannt. Es ist der in der Natur vorkommende Flussspath. Er kommt oft sehr schön gefärbt im regulären Systeme und dessen Hemiedrie krystallisirt vor. Künstlich kann er durch Sättigen von Kalk mit Flusssäure erhalten werden.

Er findet sich in geringer Menge in den Knochen und einigen andern organischen Gebilden.

Man wendet den geschliffenen Flussspath in der Technik nicht selten als Zierrath an. In der Chemie dient er zur Darstellung der Flusssäure.

4. Magnesium. Magnium, Talcium.

Die chemischen Verhältnisse dieses Metalls geben ihm eine Stelle in der Reihe der alkalischen Erden, allein mannigfache Ausnahmen in den Regeln, welche für diese Gruppe gelten, lassen es ziemlich isolirt dastehen. Das Magnesium bildet thatsächlich den Uebergang der alkalischen Erden zu den eigentlichen Erden.

Das Magnesium bildet silberweisse Kugeln, welche sich hämmern und feilen lassen. Man stellt es dar, durch Zersetzung des Chlormagnesium mittelst Kalium, wobei sich unter Feuerentwicklung Chlorkalium bildet und Magnesium sich ausscheidet. Dieses zersetzt nicht mehr das Wasser, wie die andern alkalischen Erden. Doch oxydirt es sich im warmen Wasser und zieht aus feuchter Luft Sauerstoff an.

In säurehaltendem Wasser geht die Wasserzersetzung schnell vor sich. An der Luft erhitzt verbrennt es lebhaft zu Magnesia.

Magnesium und Sauerstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Magnesium mit Sauerstoff bekannt.

Die *Magnesia*, (*Magnesiumoxyd*, Bittererde) ist ein blendendweisses, feines und lockeres Pulver, fast geschmacklos. Mit Wasser befeuchtet reagirt sie sehr schwach alkalisch.

Man stellt die *Magnesia* durch Glühen ihres kohlen-sauren Salzes dar, welches in der Hitze die Kohlensäure unter eigenthümlicher Lichterscheinung fahren lässt.

Die *Magnesia* muss sorgfältig in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, damit sie aus der Luft keine Kohlensäure anzieht.

Die *Magnesia* verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat, welches ein lockeres, weisses Pulver darstellt, das sich in Wasser sehr wenig löst. Man erhält das Hydrat durch Fällen eines Salzes der *Magnesia* durch ein Alkali.

Salze der Magnesia.

Die meisten Magnesiasalze sind löslich in Wasser. Die löslichen schmecken bitter, wesshalb die Magnesia auch Bittererde genannt wird. Sie besitzen grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, deren es eine grosse Anzahl giebt. Namentlich wichtig sind die Doppelverbindungen mit Ammoniaksalzen wegen ihrer analytischen Eigenschaften.

Kohlensaure Magnesia. Es giebt mehrere Verbindungen der Kohlensäure mit Bittererde, welche basisch sind. Die bekannteste ist die, welche unter dem Namen Magnesia alba officinell ist. Sie enthält ungefähr auf 1 At. neutrale kohlensaure Magnesia 1 At. Magnesiahydrat. ($MgO, CO^2 + MgO, HO.$)

Diese Verbindung wird durch Fällen eines Magnesiasalzes, gewöhnlich des schwefelsauren, mittelst kohlensaurem Natron erhalten. Man sammelt den Niederschlag, wäscht ihn sorgfältig aus und trocknet ihn.

Gewöhnlich besitzt die kohlensaure Magnesia des Handels die Form von viereckigen Stücken, welche durch Pressen des feuchten Niederschlags erhalten werden.

Je nach der Temperatur und den Verhältnissen des angewandten Magnesiasalzes zum Fällungsmittel erhält man ein Salz von verschiedener Zusammensetzung. — Das Salz verliert beim Glühen alle Kohlensäure und Wasser, so dass es in Magnesia verwandelt wird.

In der Natur kommt eine Verbindung von neutraler kohlensaurer Magnesia, als Magnesit in stumpfen Rhomboëdern krystallisiert vor.

Die kohlensaure Magnesia löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser durch Bildung eines sauren Salzes auf.

Phosphorsaure Magnesia. Versetzt man eine verdünnte Lösung von Bittersalz mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron so erhält man nach einiger Zeit ein krystallinisches Salz, das in Wasser schwer löslich ist. Es sind kleine sechsseitige Säulen, die in trockener Luft leicht verwittern.

Schwefelsaure Magnesia. Bittersalz, Sal amarum. Es ist in der Mutterlauge vieler Salinen, und in manchen Mineralwässern in so grosser Menge enthalten, dass man durch Einsieden Bitter-

salz daraus gewinnt. Sein ausgedehnter Geruch als Medicament veranlasst eine bedeutende fabrikmässige Darstellung, deren gewöhnlichste folgende ist.

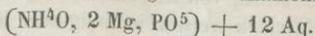
Man brennt den in der Natur so häufig und massenhaft vorkommenden Dolomit, welcher aus kohlenaurer Magnesia und kohlen-saurem Kalk besteht. Hierbei wird die Kohlensäure entfernt und es lässt sich nun das Gestein mit Wasser löschen und pulvern. Nachdem dasselbe auf solche Weise verkleinert ist, zieht man mit einer wohlfeilen Säure (Holzessig, Salzsäure) den grössten Theil des Kalks aus, wäscht den Rückstand, der meist nur Magnesia enthält, und löst ihn in Schwefelsäure auf. Durch Abdampfen und Umkrystallisiren erhält man ein ziemlich reines Salz, wie es für den Handel sich eignet.

Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt in grossen, wasserhellen, farblosen zweigliedrigen Säulen, die sich leicht im Wasser lösen. Die Krystalle enthalten etwa $50 \frac{0}{100}$ Wasser. Im Handel kommt das Salz in kleinen, feinen meist zerbrochenen Säulen vor, da man die Krystallisation stört, um das Salz leichter verpacken zu können.

Kieselsaure Magnesia. Sie macht als Serpentin einen grossen Theil des Urgebirges aus. Auch im Glimmerschiefer, Asbest und ähnlichen Mineralien findet sie sich.

Doppelsalze der Magnesia.

Phosphorsaure Magnesia — Ammoniak.



Dieses merkwürdige Salz findet sich fast in allen thierischen Concretionen, im Harn, der sich zersetzt. Oft krystallisirt es in grossen gelben Krystallen, die man Struvit genannt hat. Es bildet sich überall, wo lösliche Magnesiasalze, lösliche Phosphate und Ammoniak zusammenkommen. Die Krystallform des Salzes ist sehr charakteristisch, und gehört dem ein- und eingliedrigen Systeme an. Durch Erhitzen bildet sich pyrophosphorsaure Magnesia, Ammoniak und Wasser entweichen.

Man hat das Salz als Neutralsalz zu betrachten, indem 2 Atom Magnesia und 1 At. Ammoniak mit 1 At. dreibasischer Phosphorsäure verbunden sind.

Magnesium und Chlor.

Chlormagnesium kann durch Zusatz von Salzsäure zu kohlensaurer Magnesia und Abdampfen der Lösung erhalten werden. Das Salz krystallisirt nur schwierig bei starker Abkühlung der concentrirten Lösung. Das trockene Salz zerfließt leicht in feuchter Luft. Es kommt im Meerwasser und in Salzsoolen häufig vor, und besitzt einen stark bitteren Geschmack, wesshalb es bei der Bereitung des Kochsalzes sehr hinderlich ist.

Mit Wasser gekocht, lässt es Salzsäure fahren, und verwandelt sich in Magnesia (unter Wasserzersetzung). Da nun Chlormagnesium sich oft im Brunnenwasser findet, so kommt es häufig vor, dass das destillirte Wasser Salzsäure enthält.

Rückblick auf die alkalischen Erden.

Alle alkalischen Erden haben das Gemeinsame, dass ihre kohlensauren Salze in Wasser unlöslich sind, und dass sie daher aus ihren Salzlösungen durch kohlensaure Alkalien gefällt werden. Ihre schwefelsauren Salze sind gleichfalls unlöslich oder schwerlöslich, nur das Magnesiasalz löst sich leicht im Wasser auf.

1) *Baryt*. Auflösungen des Baryts und seiner Salze werden durch Schwefelsäure und ihre Salze stets gefällt, indem sich schwefelsaurer Baryt als feiner, schwerer, pulvriger Niederschlag sogleich bildet. Dieser Niederschlag ist in Säuren und Alkalien unlöslich. Auch von Kieselfluor-Wasserstoffsäure wird ein krystallinischer Niederschlag von Kieselfluor-Baryum erzeugt.

Oxalsäure giebt einen weissen in Essigsäure löslichen Niederschlag.

2) *Strontian*. Alle Lösungen desselben werden von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen wie die Barytsalze gefällt, nur entsteht in verdünnten Auflösungen der Niederschlag nicht so schnell, wie bei diesen. Der Niederschlag ist in Säuren und Alkalien unlöslich. Die Alkoholflamme färbt sich bei Gegenwart von Strontianverbindungen intensiv roth.

3) *Kalk*. Schwefelsäure und ihre Salze fallen in verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit einen krystallinischen weissen Niederschlag von Gyps. Zusatz von Alkohol befördert seine Entstehung. In 300 Theilen Wasser löst er sich nach und nach auf.

Oxalsäure giebt einen feinen pulvrigen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der in Essigsäure unlöslich ist.

4) *Magnesia*. Sie ist von allen andern alkalischen Erden am besten dadurch erkennbar, dass ihr kohlen-saures Salz in Salmiak, so wie in einigen andern Ammoniakverbindungen löslich ist, da diese eine Art Doppelsalz damit eingehen. Setzt man daher zu einer Lösung kohlen-saures Kali, und zu dem entstandenen Niederschlage Salmiaklösung, so verschwindet er wieder.

Phosphorsaures Ammoniak erzeugt in Lösungen der *Magnesia* in kurzer Zeit den charakteristischen Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniak-*Magnesia*, der sich in Säuren leicht löst.

Fragen über die alkalischen Erden.

Wie unterscheiden sich die alkalischen Erden von den eigentlichen Alkalien?

Dadurch, dass ihre kohlen-sauren Salze im Wasser unlöslich sind. Mit Ausnahme der *Magnesia* lassen sie sich auch durch Schwefelsäure erkennen, da diese schwerlösliche Niederschläge bewirkt.

Wie kommt der Baryt hauptsächlich in der Natur vor?

Als kohlen-saurer Baryt, Witherit genannt, und als Schwerspath.

Wie stellt man die Barytsalze dar?

Man glüht Schwerspath und Kohle, wodurch man in Wasser lösliches Schwefelbaryum erhält. Diesen zersetzt man mit der entsprechenden Säure, so dass die verlangte Salzlösung entsteht.

Wie erkennt man die Barytsalze?

Schwefelsäure bringt einen in allen Medien unlöslichen Niederschlag sogleich hervor.

Wie unterscheidet sich Baryt von Strontian?

Durch Kieselfluorwasserstoffsäure wird nur der Baryt gefällt, der Strontian nicht. Sodann ertheilt der Baryt der Alkoholflamme keine rothe Farbe, wie dies der Strontian thut.

Wie unterscheidet man den Baryt vom Kalk?

Man nimmt eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk in Wasser

und setzt sie der Flüssigkeit zu, die man untersuchen will. Entsteht sogleich ein Niederschlag, so kann dieser nur von Baryt oder Strontian herrühren, da ja die zugesetzte Schwefelsäure an Kalk in der Lösung gebunden war. (Man muss natürlich zuvor wissen, ob kein Strontian zugegen ist.)

Wie unterscheidet man den Baryt von der Magnesia?

Durch Schwefelsäure wird Magnesia nicht gefällt.

Woran erkennt man Strontianverbindungen?

Sie ertheilen der Alkoholflamme eine schön rothe Farbe.

Woran erkennt man Kalk?

Seine Lösungen geben mit Oxalsäure einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich ist.

Wie unterscheidet man Kalk von Baryt?

Oxalsäure bewirkt in Barytsalzen einen Niederschlag, der in Essigsäure sich löst.

Wie unterscheidet man Kalk und Strontian?

Kalk färbt die Alkoholflamme nicht so intensiv und schön roth, wie Strontian. Auch löst sich oxalsaurer Strontian in Essigsäure.

Wie unterscheidet man Kalk und Magnesia?

In Auflösungen des Kalks bewirkt kohlen-saures Kali einen Niederschlag, der sich nicht in Salmiak löst, während in Magnesiumsalzen der entstandene Niederschlag durch denselben verschwindet.

Woran erkennt man die Magnesia?

Phosphorsaures Ammoniak (oder phosphorsaures Natron und freies Ammoniak) bewirkt den charakteristischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. War die zu prüfende Lösung sauer, so macht man sie zuvor mit Salmiakgeist alkalisch, da in sauren Lösungen der Niederschlag nicht ausfallen kann, sondern gelöst bleibt.

Kohlen-saures Kali giebt in Magnesiumlösungen einen Niederschlag, der sich in Salmiak wieder löst.

Wie bereitet man Chlorkalk?

Man leitet in feuchtes Kalkhydrat Chlorgas, bis kein Gas mehr absorbirt wird.

Was ist der Chlorkalk?

Ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium. Auch enthält er stets etwas chloresuren Kalk.

Wozu dient hauptsächlich das Chlorcalcium?

Wegen seiner grossen Neigung, Wasser anzuziehen und zu binden, wird es zum Trocknen von Gasen benützt, die man zu diesem Behuf durch eine Röhre leitet, in der sich Chlorcalcium befindet.

Wozu wendet man den Aetzkalk in der Chemie an?

Zur Darstellung aller Alkalien in ihrer Lösung, sowohl zur Bereitung des Ammoniaks, als zur Darstellung der Aetzlaugen. Auch zum Absorbiren von sauren Gasen, wie schweflige Säure und Kohlensäure, benützt man denselben.

Wozu benützt man den phosphorsauren Kalk in der Technik?

Zur Bereitung des Milchglases. Wenn der phosphorsaure Kalk in schmelzendes Glas geworfen wird, so löst der Glasfluss soviel auf, dass das Glas nach dem Erkalten weiss und fast ganz undurchsichtig wird.

Wie macht man Magnesia?

Durch Glühen der kohlen-sauren Magnesia.

Was ist die gewöhnliche kohlen-saure Magnesia der Officinen?

Basisch kohlen-saures Salz, welches noch Wasser enthält. Man kann sie ansehen als kohlen-saure Magnesia mit Magnesiahydrat.

3. Metalle der eigentlichen Erden *).

Die Metalle der Erden zersetzen das Wasser in Kälte nicht, oder nur langsam. Ist Säure zugegen, so vermögen sie die

*) Ausser der Alaunerde wird hier keine der Erden wegen ihrer Unwichtigkeit und ihres seltenen Vorkommens abgehandelt.

Wasserzersetzung leicht einzuleiten. Ihre Oxyde sind schwächere Basen, wie die Alkalien und die alkalischen Erden, wesshalb sie von diesen aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden. Ihre Oxyde sind im Wasser unlöslich.

1. Aluminium.

Als Alaunerde, oder Thonerde kommt das Aluminium sehr häufig und massig in fast allen Formationen vor. Die krystallisirte findet sich als Corund, Smaragd, Rubin u. s. w. Ausserdem bildet die Alaunerde noch einen Bestandtheil mancher anderer Mineralien.

Das Aluminiummetall wird dargestellt, indem man Chloraluminium mit Kalium zersetzt. Es bildet schwarzgraue Flittern, die unter dem Polirstahl weissen Metallglanz annehmen. Das Wasser zersetzt das Aluminium selbst beim Erhitzen nur langsam. Säuren und starke Alkalien befördern die Wasserzersetzung. Es ist nicht schmelzbar. An der Luft erhitzt verbrennt es mit hellem Lichte zu Alaunerde.

Aluminiumoxyd, *Alaunerde*, *Thonerde*. Al^2O^3 . Die reine Alaunerde ist weiss körnig, im Wasser unlöslich. Sie schmilzt äusserst schwierig, erst bei den stärksten Hitzegraden, die wir durch das Knallgasgebläse hervorrufen können, zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Die Alaunerde und ihre Verbindungen geben mit Kobaltlösung befeuchtet, von der Löthrohrflamme eine sehr schöne blaue Färbung.

Man bereitet sie, indem man eine Alaunlösung mit Kali fällt, den Niederschlag einige Zeit mit Kali digerirt, und ihn alsdann von der Flüssigkeit trennt. Da unter diesen Umständen immer noch etwas basisches Salz dem Niederschlage beigemischt ist, so muss man denselben in Salzsäure auflösen und durch überschüssiges Ammoniak wieder ausfällen. Man wäscht nun den Niederschlag sorgfältig aus, trocknet und glüht, wobei die Alaunerde als locker-zusammenhängende Masse zurückbleibt.

Alaunerdehydrat. $Al^2O^3 + HO$. Kommt in der Natur krystallisirt als Diaspor (stammt von *διασπειρω*, auseinanderspringen), weil das Mineral vor dem Löthrohr zerspringt.

Man stellt das Hydrat der Alaunerde dar, indem man den aus Alaunerdesalzen mittelst Ammoniak erhaltenen Niederschlag trocknet. Frisch gefällt erscheint sie als eine flockige, gallartige, nach dem Trocknen als hornige Masse, von muschligem Bruch. Beim Glühen verliert sie ihr Hydratwasser vollständig.

Das Alaunerdehydrat löst sich sowohl in stärkeren Säuren, als in starken Alkalien leicht auf.

Salze der Alaunerde.

Die Alaunerde ist eine schwache Basis, die sich wesentlich von den Alkalien und den alkalischen Erden dadurch unterscheidet, dass sie kein kohlen-saures Salz bildet. Dieses Verhältniss hat wohl darin seinen Grund, dass die Alaunerde nur zu starken Säuren Affinität hat.

Die Salze sind denen des Eisen-, Mangan- und Chromoxyds isomorph, was Veranlassung gegeben hat, die Formel der Thonerde diesen Verbindungen analog zu bilden. Alle neutralen Salze der Alaunerde enthalten auf 1 Atom Basis 3 At. Säure. Ihre Lösungen besitzen einen stark zusammenziehenden, anfangs sauren, später etwas süßlichen Geschmack.

Die Alaunerde kann sich auch mit starken Basen verbinden, da sie diesen gegenüber die Rolle einer Säure übernimmt.

Schwefelsaure Alaunerde. Als Verbindung von 1 Atom Alaunerde und 1 At. Schwefelsäure mit 9 At. Wasser findet sie sich natürlich als Aluminit. Künstlich erhält man dieses basische Salz, wenn die dreifachsaure Verbindung (das eigentliche Neutralsalz) mit Ammoniak fällt. So entsteht dasselbe als weisses Pulver.

Das dreifachschwefelsaure Salz wird dargestellt durch Auflösen von Alaunerdehydrat in erwärmter, verdünnter Schwefelsäure. Beim Abdampfen der Lösung krystallisirt das Salz in Nadeln, welche sich in Wasser lösen und einen sehr sauren Geschmack besitzen. Durch Glühen verliert es die Schwefelsäure und lässt Alaunerde zurück.

Aluminium und Chlor.

Das *Chloraluminium* (Al^2Cl^3) entsteht, wenn man über ein inniges Gemenge von Kohle und Alaunerde bei anhaltender Glüh-

hitze Chlorgas leitet. Es ist eine feste, krystallinische, fast durchsichtige Masse, welche leicht schmilzt und in's Kochen geräth. Sie ist in Wasser leicht löslich. In wässriger Lösung ist die Verbindung identisch mit der, die man durch Auflösen von Alaunerdehydrat in Salzsäure erhält. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung erhält man eine Verbindung des Chloraluminium mit Wasser in sechsseitigen Säulen. Diese Verbindung hinterlässt bei anhaltendem Erhitzen reine Alaunerde, indem sie Wasser und Säure fahren lässt.

Alaunerde und Alkalien.

Gegen starke Alkalien tritt die Alaunerde als Säure auf. Es löst sich daher das frischgefüllte Hydrat in Kalilauge leicht auf. Aus dieser Lösung fällt Ammoniaksalz das Alaunerdehydrat aus. Baryt und Kalkwasser fallen Alaunerde-Kalk und Alaunerde-Baryt.

Auch Säuren fällen die Alaunerde aus ihrer alkalischen Lösung.

Schmelzende, kohlen saure und reine Alkalien verbinden sich selbst mit der unlöslichen Alaunerde zu einer emailartigen Masse, die sich bei Anwendung von viel Alkali in Wasser, sonst aber in Säuren leicht löst.

Doppelsalze der Alaunerde.

Eine Reihe von Doppelverbindungen der Alaunerde sind bekannt. Sehr viele kommen als Minerale vor, wie die gewöhnlichen Feldspäthe, die Lithionfeldspäthe, Glimmerarten und andere. Hier ist die Alaunerde stets an Kieselerde gebunden, so dass die Salze kieselsaure Alaunerde mit kieselsaurem Kali (Natron, Lithion) sind. Den meisten Doppelsalzen der Alaunerde entsprechen isomorphe analoge Verbindungen von Eisen-, Mangan- und Chromoxyd. Für die Technik hat nur der Alaun, das schwefelsaure Thonerde-Kali besonderes Interesse.

Alaun, Schwefelsaure Alaunerde-Kali mit Wasser. Es kommt dieses Doppelsalz in regulären Octaëdern mit Würfelflächen vor. Der Alaun besteht aus 1 At. neutraler (dreifach schwefelsaurer) schwefelsaurer Alaunerde und 1 At. schwefelsaurem Kali.

Es kommt der Alaun im Alaunstein häufig fertig gebildet vor. Hier kann man ihn mit Wasser auslaugen und zur Krystallisation die Lauge eindampfen. Meistens bereitet man aber den Alaun,

indem man Alaunschiefer (Thonschiefer), die viel Schwefeleisen eingesprengt halten, an der Luft glüht. Es wird dadurch schwefelsaure Alaunerde und schwefelsaures Eisenoxydul erhalten, welches letztere beim Abdampfen früh krystallisirt, und sich daher leicht von den schwefelsauren Thonerde trennen lässt. Die Lösung der schwefelsauren Thonerde versetzt man mit Lösungen von schwefelsaurem Kali. Nach einiger Zeit krystallisirt alsdann der Alaun aus.

Der Kalialaun bläst sich beim Glühen stark auf, und hinterlässt eine poröse Masse, welche kein Wasser mehr enthält, und weniger Säure als der Alaun. Es ist dies das Alumen ustum der Officinen.

Das schwefelsaure Natron und das schwefelsaure Ammoniak bilden mit der schwefelsauren Thonerde nicht allein Verbindungen, die isomorph sind, sondern zugleich von solchen chemischen Eigenschaften, dass sie wie die entsprechenden Kaliverbindungen gebraucht werden können. Man setzt daher der Lösung von schwefelsaurer Thonerde auch wohl Glaubersalz zu, um Natronalaun zu bereiten, oder bedient sich des faulenden Harns, wegen seines Reichthums an Ammoniak, um die entsprechende Ammoniakverbindung darzustellen. Die Lösungen aller genannten Alaunarten schmecken süßlich, zusammenziehend.

Porzellan und Thon.

In der Natur kommen grosse Lagen von sehr reiner Alaunerde vor, welche nur Kieselerde und etwas Kali enthält. Man nennt diese Mischung, weil sie nach der technischen Zubereitung das Porzellan liefert, Porzellanerde. Sie entstand aus der Verwitterung von grossen Feldspathmassen, aus denen nach und nach der grösste Theil des Kalis ausgewaschen wurde. Die Masse wird in den Fabriken zuerst geformt, und alsdann bei einer sehr hohen Temperatur im Porzellanofen gebrannt. Dadurch sickert die Masse fest zusammen, und der Gehalt an Kali bewirkt eine oberflächliche Schmelzung derselben, wodurch ein festes Produkt entsteht. Die Glasur, welche man dem Porzellan oft künstlich giebt, wird vor dem Brennen in einer Mischung von reiner Kieselerde und etwas Potasche aufgetragen, so dass eine feine Schichte von Glas die ganze Masse des Porzellans überzieht.

Der Thon, welcher die gemeinen Thonarten liefert, so wie die in der Mitte liegenden Sorten von Steingut u. s. w. sind aus unreineren Feldspäthen entstanden. Namentlich sind die gewöhnlichen Thone reich an Eisenoxyd, woher ihre gelbe Farbe vorzugsweise stammt. Der Process, welcher beim Brennen der Thonwaren vor sich geht ist im Wesentlichen derselbe, wie bei der Porzellanfabrication. Da aber die fremden Bestandtheile die innigere Vereinigung der Thonmasse mehr oder weniger hindern, also das Zusammensickern nur unvollständig erfolgt, so bleibt die Masse brüchiger, als Porzellan.

Den Thonarten giebt man die Glasur meistens durch Kochsalz, welches durch die Kieselerde in der Glühhitze zersetzt wird. Es bildet sich ein Ueberzug von kieselurem Natron.

Selten benützt man einen Ueberzug, welcher ein Bleiglas enthält. Dieses ertheilt zwar der Masse einen erhöhten Glanz, ist aber bei grossem Bleigehalte zum Kochen nicht geeignet, da saure Speisen einen Theil des Bleies aufnehmen können.

Fragen über das Aluminium.

Weshalb enthalten die neutralen Alaunerdesalze 3 Atom Basis.

Da die Thonerde in 1 At. Basis 3 At. Sauerstoff enthält, und jede Basis zur Bildung eines Neutralsalzes soviel Atome Säure verlangt, als Säurestoffatome in der Basis sind, so müssen auch alle Neutralsalze der Alaunerde 3 At. enthalten.

Welche Modificationen der Alaunerde unterscheidet man?

Die wasserfreie, in Säuren und Alkalien unlösliche und das darin lösliche Hydrat.

Wie kann man die unlösliche Thonerde in die lösliche Modification verwandeln?

Durch Glühen mit kohlen-sauren oder reinen Alkalien. Auch saures schwefelsaures Kali bewirkt in der Glühhitze (ausser bei einigen natürlichen vorkommenden Verbindungen) diese Metamorphose, indem das eine Atom Schwefelsäure an die Alaunerde geht, wodurch in Wasser lösliches schwefelsaures Salz entsteht.

Wie erkennt man die Alaunerde?

Sie nimmt, mit Cobaltsolution befeuchtet, und der äusseren Löhrohrflamme ausgesetzt, eine sehr schöne, intensiv-blaue Farbe an. Dieselbe Reaktion zeigen ihre Salze.

In den Lösungen der Alaunerde bringt Ammoniak unter allen Umständen einen voluminösen, weissen, gallertartigen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels ganz unbedeutend, mit Leichtigkeit aber in Kalilauge löst, und beim Kochen in derselben gelöst bleibt.

Wie unterscheidet sich die Alaunerde von den Alkalien?

Kohlensaure Alkalien bringen in den Alaunerdelösungen einen weissen Niederschlag hervor, der in Alkalilösungen nicht erfolgen kann.

Wie unterscheidet sich die Alaunerde von den alkalischen Erden?

Die Alaunerde bildet kein kohlensaures Salz, und es fällt daher beim Fällen durch kohlensaure Alkalien nicht kohlensaure Alaunerde, sondern Alaunerdehydrat nieder.

Ferner hat die Thonerde die Eigenschaft, sich mit starken Basen zu verbinden, wie eine schwache Säure, was bei den alkalischen Erden nie der Fall ist.

Wie unterscheidet sich die Alaunerde von den Schwermetallen?

Dadurch, dass sie keine Schwefelverbindung bildet. So fällt Ammoniumsulfhydrat kein Schwefelaluminium, sondern Alaunerdehydrat aus.

2. Chrom. Cr.

Seinen physikalischen Eigenschaften gemäss ist das Chrom eigentlich den Schwermetallen beizuzählen. Allein seine chemischen Verhältnisse sind von der Art, dass es in keine Gruppe derselben genau passt, vielmehr steht es den Erdmetallen in den meisten Beziehungen sicher nach, namentlich in seinen analytischen Charakteren.

Das Material zur Darstellung des Chroms und seiner Verbin-

dungen liefert der häufig vorkommende Chromeisenstein, welcher aus Chromoxyd und Eisenoxydul besteht.

Das Chrom ist ein weissgraues Metall, von faserigem Gefüge und sehr spröde. Es ist nur in sehr hohen Hitzegraden schmelzbar und nicht flüchtig. Spec. Gew. = 5, 9. Das Wasser zersetzt das Chrom nur in der Glühhitze oder bei Gegenwart von Säure.

Man stellt das Chrom dar, indem man ein Gemenge von Chromoxyd mit Kohle mehrere Stunden lang dem heftigsten Essefeuer aussetzt. Glüht man nicht sehr lange und bei Weissglühhitze, so erhält man keine zusammenhängende Masse.

Chrom und Sauerstoff.

Das Chrom vereinigt sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen:

1. Chromoxyd. Cr^2O^3
2. Chromsäure. $\text{Cr} \text{O}^3$

1. Chromoxyd.

Durch allmähliges Verdampfen des chromsauren Dreifachchlorchrom in einer glühenden Retorte aus strengflüssigem Glase erhält man grünschwarze, kleine Krystalle von der Härte des Korunds. Gewöhnlich entsteht es aus seinem Hydrat durch Glühen als schwarzgrünes Pulver. Es ist im Wasser und Säure unlöslich, nur bei längerem Kochen mit starken Säuren, wie Vitriol, löst es sich auf.

Chromoxydhydrat. Es entsteht als blaugrüner, pulvriger Niederschlag durch Fällen der Chromoxydsalze mittelst Ammoniak. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Säuren leicht auf unter Bildung eines Chromoxydsalzes.

Chromoxydsalze.

Sie sind meistens in Wasser löslich, von dunkelblaugrüner Farbe. Einige, wie das schwefelsaure Salz, haben Neigung zu Doppelsalzen, die mit denen der Thonerde isomorph sind.

Schwefelsaures Chromoxyd. Man kennt mehrere Verbindungen der Schwefelsäure mit Chromoxyd.

a. *Zweifach-schwefelsaures Chromoxyd.* ($\text{Cr}^2\text{O}^3, 2 \text{SO}^3$)
 Man erhält es, wenn man verdünnte Schwefelsäure in der Siedehitze mit Chromoxydhydrat sättigt und die Lösung abdampft. Es bildet eine grüne, amorphe Masse, deren Lösung das Lackmuspapier röthet und das Licht hyacinthroth durchscheinen lässt. Mit Wasser zerlegt es sich, indem ein Salz niederfällt, das noch basischer ist.

b. *Dreifach-schwefelsaures Chromoxyd.* ($\text{Cr}^2\text{O}^3, 3 \text{SO}^3$)
 Es giebt ein lösliches und ein unlösliches Salz. Das erste erhält man durch Erhitzen des zweifachsauen Salzes mit Schwefelsäure, bei einer Temperatur, wo diese anfängt zu verdampfen, als pfirsichblüthrothes Pulver. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erscheint es blassrothgrau.

Das zweite erhält man in Verbindung mit 5 At. Wasser, wenn man 8 Theile Chromoxydhydrat in 9 Th. erwärmtem Vitriolöl löst. Beim Abdampfen erhält man das Salz als eine dicke Flüssigkeit. Erhitzt man es, so verliert es das Wasser, und geht in die unlösliche Modification über.

Man kann das lösliche Salz mit zehn Atom Wasser auch als Krystallpulver (reguläre Octaëder) erhalten, wenn man 8 Th. Chromoxydhydrat und 9 Th. kaltes Vitriolöl einige Zeit sich selbst überlässt, alsdann zu der wässrigen Lösung Alkohol setzt, welcher das Salz ausfällt.

Doppelsalze des Chromoxyds.

Schwefelsaures Chromoxyd - Kali, Chromalaun. Man stellt den Chromalaun dar, indem man die Lösung des dreifach-schwefelsauren Chromoxyds mit schwefelsaurem Kali mischt, und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlässt.

Der Chromalaun bildet regelmässige violetrothe Octaëder, welche mit rubinrother Farbe das Licht durchscheinen lassen. Das Salz enthält 24 At. Wasser, ist aber luftbeständig. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser.

Aehnliche Verbindungen bilden sich aus neutralem schwefelsaurem Chromoxyd und schwefelsaurem Natron oder Ammoniak.

2. *Chromsäure.*

Die Chromsäure entsteht durch Glühen des Chromoxyds mit

Kali, bei Zutritt der Luft oder mit Salpeter. Sie wird dargestellt, indem man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure zersetzt und die so erhaltene Lösung von Chromsäure abdampft.

Die Chromsäure bildet sehr voluminöse, scharlachrothe, feine Krystallmassen. Sie wird bei jedesmaligem Erhitzen dunkelroth, und schmilzt in der Hitze zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Sie schmeckt sehr sauer und herb, aber nicht metallisch. Auf der Haut macht sie einen gelben Fleck, der durch Wasser nicht verschwindet. In feuchter Luft zerfließt sie, auch löst sie sich leicht in Wasser zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit. Viele organische Stoffe, welche mit ihr in Berührung kommen, oxydirt sie, indem sie sich zu Chromoxyd reducirt. Man muss sie daher sorgfältig vor Staub schützen, wenn man sie unzersetzt aufbewahren will.

Chromsaure Salze.

Die Chromsäure verbindet sich mit den Basen in verschiedenen Proportionen, oft zu basischen, oft zu neutralen oder sauren Verbindungen. Die der Alkalien sind im Wasser leicht löslich, andere nicht, doch lösen sie sich alle in Salpetersäure. Die Neutralsalze sind gelb, die sauren morgenroth gefärbt. In sauren Lösungen setzt Schwefelwasserstoff Schwefel ab, und der Wasserstoff dient zur Reduktion der Chromsäure, welche sich in Oxyd verwandelt und sich mit der vorhandenen freien Säure verbindet. Auch einige organische Säuren, wie Kleesäure und Weinstein-säure reduciren unter Entwicklung von Kohlensäure die chromsauren Salze zu Chromoxydverbindungen.

Auffallend ist das Verhalten der Chromsäure und ihrer Salze gegen Salzsäure, da aus diesen Chlor entwickelt wird. Der Wasserstoff der Salzsäure wird hierbei durch den Sauerstoff der Chromsäure zu Wasser oxydirt, es bildet sich Chlorchrom, Chlormetall und freies Chlor.

Mit Borax oder Phosphorsalz geben die chromsauren Salze vor dem Löthrohr grüne Perlen.

Kohlensaures Chromoxyd. Es entsteht durch Fällen eines Chromoxydsalzes mittelst kohlensaurer Alkalien als ein hellgrüner Niederschlag. Kohlensaures Ammoniak löst ihn zum Theil zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit auf.

Neutrales chromsaures Kali. ($\text{CrO}^3\text{KO.}$) Es bildet gelbe Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung reagirt alkalisch, schmeckt kühlend, bitter und metallisch. Zusatz von starken Säuren bewirkt eine morgenrothe Färbung, durch Bildung von zweifachsaurem Salz.

Durch Glühen des Chromeisensteins mit Salpeter erhält man eine unreine Lösung des neutralen Salzes. Zur Darstellung wendet man gewöhnlich das im Handel vorkommende saure Salz an, indem man dies mit Kali neutralisirt.

Zweifach-chromsaures Kali. ($2\text{CrO}^3, \text{KO.}$) Dieses Salz kommt im Handel in schönen morgenrothen grossen Krystallen vor. Es entsteht, wenn man die Lösung des einfach-chromsauren Kalis, welches durch Glühen von Salpeter mit Chromeisenstein gewonnen wird, mit Salpetersäure versetzt und eindampft. Es krystallisirt zuerst Salpeter heraus, welcher entfernt wird, und erst später setzen sich die schön morgenrothen, grossen Krystallen des sauren, chromsauren Kali ab. Die Lösung des Salzes schmeckt kühlend, bitter, metallisch, und reagirt sauer. Für sich geglüht, verwandelt es sich in einfachsaures Salz und Chromoxyd. Mit Kohle erhitzt, verpufft es schwach.

Chromsaures Bleioxyd s. b. Blei.

Chrom und Schwefel.

Auf nassem Wege bildet sich kein Schwefelchrom, leitet man aber über stark glühendes anderthalb Chlorchrom Hydrothiongas, so bildet sich Schwefelchrom als schwarzes Krystallpulver und Salzsäure entweicht.

Chrom und Chlor.

Man kennt zwei Verbindungen, welche besonderes Interesse erregen.

1) *Anderthalb-Chlorchrom*, Chromchlorid. ($\text{Cr}^2\text{Cl}^3.$) Es entsteht durch Abdampfen der salzsauren Lösung von Chromoxydhydrat als grüner Rückstand. Es lässt sich aus demselben ein Theil als fleischrothe Schuppenmasse bei Anwendung von höherer Temperatur sublimiren. Das Sublimat löst sich nicht in Wasser und geht bei stärkerem Glühen an der Luft in Chromoxyd über.

Das lösliche Chlorchrom zerfließt in feuchter Atmosphäre zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, welche das Licht roth durchfallen lässt.

2) *Chromsaureres dreifach Chlorchrom*, chromsaureres Chromchlorid. ($\text{Cr Cl}^3 \text{ 2 Cr O}^3$.) Aus einem Gemisch von chromsaurerem Kali, Kochsalz und Schwefelsäure entwickeln sich beim Erwärmen gelbrothe, dem Jod ähnlich riechende Dämpfe, welche sich durch Kälte zu einer Flüssigkeit condensiren lassen. Diese ist bei auffallendem Lichte schwarz, bei durchfallendem roth, siedet bei 180° C und nimmt wieder Dampfform an. In hoher Temperatur zersetzt sich die Verbindung in Chlorgas, Sauerstoff und krystallinisches Chromoxyd. Mit Phosphor verpufft die Verbindung unter lebhafter Feuererscheinung.

Die Bildung des chromsaureren Chromchlorids erhellt aus folgender Formel: $3 \text{ Na Cl} + 3 (\text{KO, Cr O}^3) + 12 (\text{HO, SO}^3) = 3 (\text{NaO, 2SO}^3 + \text{HO}) + (3\text{KO, 2SO}^3 + \text{HO}) + (\text{Cr Cl}^3, 2\text{Cr O}^3)$.

Fragen über das Chrom.

Welche Aehnlichkeiten haben Aluminium und Chrom?

Sie zeigen in ihren Verbindungen gleiche Krystallgestalt; sie werden durch Kali aus ihren Salzen gefällt, und im Ueberschuss das Fällungsmittel wieder gelöst. Beide bilden auf nassem Wege keine Schwefelverbindung.

Worin unterscheidet sich die Alaunerde vom Chromoxyd?

Das in Kali gelöste Chromoxyd fällt beim Kochen wieder aus, die Alaunerde bleibt gelöst. Die Salze des Chromoxyds sind gefärbt, die der Alaunerde farblos. Das Chromoxyd verbindet sich mit der Kohlensäure, die Alaunerde nicht.

Wie erkennt man Chromverbindungen?

Alle geben mit Borax oder Phosphorsalz vor dem Löthrohr geglüht grüne Perlen.

Wie bereitet man chromsaure Salze aus Chromoxyd?

Man glüht das Chromoxyd mit kaustischen Alkalien an der Luft, oder mit Salpeter.

Welche Farbveränderung zeigt sich beim Glühen des Chromoxyds und seinen Verbindungen mit Salpeter?

Die vorher blaugrüne, oder grüne Farbe derselben verwandelt sich während des Glühens in die gelbe.

II. Schwermetalle.

Strenge äussere Grenzlinien lassen sich zwischen den Leichtmetallen und den Schwermetallen nicht ziehen, sogar nicht einmal zwischen diesen und Metalloiden, welche einen sonst sehr verschiedenen chemischen Charakter besitzen. So z. B. kann man den Arsenik zu den Metalloiden, das Silicium zu den Metallen und umgekehrt stellen. Bei einer derartigen Abgrenzung ergiebt sich wenig praktischer Nutzen, und es ist in diesem Buche daher eine penibele Gruppierung vermieden. Im Allgemeinen kann man zu den Schwermetallen am besten diejenigen Metalle zählen, welche ein hohes specifisches Gewicht besitzen, einen deutlichen Metallglanz haben und sich zu grösseren Massen, sei es durch Schweiessen oder Schmelzen, vereinigen lassen.

Allgemeine Verhältnisse der Metalle.

Die Metalle kommen in der Natur theils regulinisch vor, theils an Sauerstoff, Schwefel u. s. w. gebunden. Regulinisch finden sich namentlich diejenigen Metalle, welche wenig oder gar keine Neigung haben, sich zu oxydiren, und welche man dieser Eigenschaft wegen die „edlen Metalle“ genannt hat. Ihre Gewinnung beruht auf der blossen Trennung ihrer mechanischen Verunreinigungen, von der sogenannten Gangmasse, in der sie eingesprengt sind, und in der Vereinigung zu grössern Massen, welche meist durch Schmelzen bewerkstelligt wird.

Bei den Metallen, welche an Sauerstoff gebunden sind, muss bei der Darstellung auf Entfernung desselben hingearbeitet werden. Diese geschieht durch blosses Glühen mit Kohle, welche sich mit dem Sauerstoff verbindet, während das Metall sich am Grunde des Schmelzofens ansammelt.

Ist das Metall an Schwefel gebunden, so muss man diesen dadurch entfernen, dass man einen Stoff hinzubringt, welcher in

der Hitze mehr Affinität zum Schwefel besitzt, als das Metall selbst. In den meisten Fällen wird deshalb das Erz mit Kohle und Kalk, seltener mit Eisen und Kohle vermischt, geglüht. Es bildet sich Schwefelcalcium oder Schwefeleisen, und das Metall fließt in der Hitze am Boden des Schmelzgefäßes ab.

Die Reduktion und die Entschwefelung wird im Grossen in Hochöfen besorgt. Es haben diese Oefen eine konische Form, und sind aus Backsteinen oder Quadern in der Art aufgemauert, dass die Basis des Kegels bedeutend breiter ist, als der obere Theil, an dem sich eine grosse Oeffnung befindet.

In diesem hohlen Gebäude werden die Erze, welche man aus-schmelzen will, mit Kohle, und da, wo es nöthig ist, mit Kalk geschichtet. Ist der Ofen in dieser Weise beschickt, so werden von unten auf die Kohlen angezündet und der Luftzug, welcher nach der obren engen Oeffnung stark treibt, bewirkt nach und nach die Gluth des ganzen Inhaltes, in welcher der Schmelzprocess vor sich geht. Nach vollendeter Operation findet sich das flüssige Metall am Boden des Ofens, der für die Aufnahme noch besonders eingerichtet ist. Man kann nun je nach dem erhaltenen Material das noch flüssige Metall durch ein Loch auslaufen lassen, um es in Formen zu giessen, oder man lässt es zuvor erstarren. Das so erhaltene Metall ist gewöhnlich manigfach verunreinigt, und bedarf alsdann noch nach der Natur desselben verschiedener Reinigungsprocesse.

Für die edlen Metalle, bei denen ihres Werthes und geringen Vorkommens wegen kein so grossartiger Process angewandt werden kann, giebt es besondere, bei den einzelnen Metallen zu beschreibende Operationen.

Chemische Verhältnisse der schweren Metalle.

Unter den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden giebt es kein einziges, dessen Oxyd nicht eine Basis wäre, unter den Erden treten schon einige, wie die Thonerde auf, welche gegen starke Basen die Rolle einer schwachen Säure spielen. Die Oxyde der Schwermetalle dagegen sind manigfacher Natur. Einige schliessen sich als starke Basen den alkalischen Erden an, z. B. das Bleioxyd, andere sind schwächere Basen, die sich den

Erden nähern und wie diese amphoter sind, z. B. Zinnoxid (fähig als Basis und als Säure aufzutreten), und endlich viele sind blossе Säuren, oft von erheblicher Stärke, wie die Arsensäure.

Aehnlich ist das Verhalten dieser Metalle gegen Schwefel und Halogene. So giebt es z. B. Schwefelmetalle, welche in den Sulfosalzen entschiedene Basen sind, wie Schwefeleisen, während andere nur in solchen Verbindungen als Säuren fungiren, z. B. das Schwefeleisen.

In den Verhältnissen des Schwefels zu den Metalloxyden und deren Lösungen, wohin auch die Chlorverbindungen und andere zu rechnen sind, haben wir die Hauptmittel zu der Unterscheidung der einzelnen Metalle. Die Schwefelverbindungen entstehen unter verschiedenen Umständen, die bei den einzelnen Gruppen angegeben sind, und zeichnen sich durch charakteristische Färbungen so aus, dass die Farbe des Niederschlags in vielen Fällen das Metall angiebt.

Verhalten der Schwermetalle zum Schwefelwasserstoff.

Wenn man Schwefelwasserstoffgas zu einer Metalllösung leitet, sei es eine Oxydlösung, eine Chlorverbindung oder eine ähnliche, so bildet sich ein Schwefelmetall, welches niederfällt, vorausgesetzt, dass keine Verbindungen zugegen sind, welche den entstehenden Niederschlag zersetzen, oder lösen. Ist ein Metalloxyd in Lösung, so wird dabei der Sauerstoff an den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs gebunden, war es die Verbindung eines Salzbilders mit einem Metall, so scheidet sich dieser mit dem Wasserstoff aus. Es wird z. B. aus einem Chlormetall und Schwefelwasserstoff ein Schwefelmetall und Salzsäure.

Was die Bedingung anlangt, unter der die Niederschläge nicht entstehen, so ist dabei Folgendes zu bemerken. Einige Schwefelmetalle werden durch Säuren zersetzt, z. B. Schwefeleisen durch Salzsäure in Chloreisen und Schwefelwasserstoffgas, durch Schwefelsäurehydrat in schwefelsaures Eisenoxydul und in Schwefelwasserstoffgas. Andere werden durch Basen, namentlich durch Schwefelbasen gelöst. So wird das Schwefelarsen leicht durch Schwefelammonium und durch Kali aufgelöst. Es ist daher zur Bildung des Schwefelmetalles nothwendig, dass bei denjenigen

Metallen, deren Schwefelverbindungen sich durch Säuren zersetzen, diese stets entfernt werden, wenn sie vorhanden sind, oder neutralisirt, wenn sie sich bilden. Will man z. B. aus einer Lösung von Chloreisen durch Schwefelwasserstoff Schwefeleisen ausfällen, so muss man zuvor die Lösung mit einem Alkali versetzen, oder statt Schwefelwasserstoffgas Schwefelammonium anwenden, damit die sich erzeugende Salzsäure im Moment ihrer Entstehung durch das Alkali gebunden wird.

Sollen dagegen Schwefelmetalle erzeugt werden, welche sich in Alkalien oder Schwefelalkalimetallen lösen, so muss vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Lösung sauer gemacht werden.

Will man z. B. Schwefeleisen aus einer alkalischen Lösung der arsenigen Säure fällen, so setzt man so viel Säure der Flüssigkeit zu, dass die alkalische Reaktion verschwindet und die saure vorherrschend wird.

Verhalten der Metallverbindungen vor der Löthrohrflamme.

Die Metalle, welche sich mit Sauerstoff in der Hitze verbinden, oxydiren sich in der äussern Löthrohrflamme auf Kohlenstücke. Die Oxyde zeigen meist charakteristische Farben, wesshalb die regulinischen Metalle oft dadurch allein erkannt werden können.

In der innern Löthrohrflamme werden die Oxyde reducirt, und wenn sie als Salze vorhanden sind, so geschieht die Reduktion auf der Kohle durch Zusatz von Soda. Da auf diese Weise regulinisches Metall erhalten wird, so bedient man sich auch der Reduktion vor der Löthrohrflamme, um die Oxyde und deren Salze zu untersuchen.

Eintheilung der Schwermetalle.

Nach dem Vorhergehenden zerfallen die Metalle in folgende zwei Abtheilungen:

- I. Metalle, deren Schwefelverbindungen in Säuren unlöslich sind. Ihre Oxyde werden aus der sauren Lösung gefällt.
- II. Metalle, deren Schwefelverbindungen in Säuren löslich sind. Sie werden nur in neutraler Lösung durch Schwefelammonium oder durch Schwefelwasserstoff aus der alkalischen Lösung gefällt.

I. Abtheilung.

Die Metalle, welche aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, sind: Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Kadmium, Wismuth, Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platina (und die Metalle, welche das Platin begleiten, Iridium, Palladium etc.).

Die Abtheilung zerfällt in zwei Gruppen, in die Silbergruppe und in die Arsengruppe.

1. Silbergruppe.

Hierhin gehören: Silber, Blei, Quecksilber, Wismuth, Kadmium und Kupfer.

Charakter. Die Metalle dieser Gruppe werden durch Schwefelwasserstoff unter allen Umständen gefällt, mag die Lösung sauer, neutral oder alkalisch sein. Ihre Oxyde sind starke Basen. Ihre Schwefelverbindungen treten nicht als Sulfosäuren auf und werden durch Salpetersäure theils oxydirt, theils zersetzt unter Bildung eines salpetersauren Salzes.

1. Silber.

Das Silber kommt in der Natur häufig gediegen, im regulären System krystallisirt vor. Andererseits findet es sich als Antimon-silber, Schwefelantimonsilber (Sprödglaserz, Rothgültigerz etc.), Tellursilber, und als Schwefelsilber, namentlich in einigen Sorten von Bleiglanz.

Die Darstellung des Silbers aus den Erzen erfordert je nach ihrer Reichhaltigkeit verschiedene Operationen. Ist das Metall regulinisch in der Gangart enthalten, so pflegt man die Erze mit Quecksilber so lange zu behandeln, bis das Silber sich mit diesem amalgamirt hat. Alsdann wird das flüssige Amalgam mittelst Pressen von einem grossen Theile des Quecksilbers befreit und die feste zurückbleibende Masse wird der Destillation unterworfen, bis alles Quecksilber abgetrieben ist.

War das Erz eine Verbindung von Silber mit Schwefel, so kann diese Methode gleichfalls angewendet werden, nachdem zuvor das Schwefelsilber durch chlorhaltige Körper in Chlormetall verwandelt wurde und dieses mittelst Eisen reducirt ist.

Die gebräuchlichste Methode ist die der Bleiarbeit. Nach dieser wird im Allgemeinen das Silbererz stets mit Blei eingeschmolzen, wodurch ein Regulus entsteht, der neben viel Blei wenig Silber enthält. Dieser wird auf Treibherden in Fluss gebracht und dabei mittelst darüberstreichender Gebläse behandelt, bis alles Blei in Oxyd verwandelt und als Bleiglätte abgetrieben ist. Der Bergmann erkennt diesen Zeitpunkt an dem eigenthümlichen Blick des reinen Silbers, wesshalb das erhaltene Präparat auch wohl Blicksilber genannt wird.

Das Silber, welches im Grossen auf die eine oder andere Weise erhalten wird, ist stets noch mit andern Metallen verunreinigt, namentlich mit Blei, Kupfer und meistens etwas Gold. Will man diese Verunreinigungen beseitigen, so verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen. Man löst das unreine Silber in Salpetersäure auf, und setzt so lange Kochsalzlösung hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Das niedergefallene Chlorsilber wird auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Alsdann reducirt man dasselbe mit Eisen und etwas freier Säure oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali. Im ersten Falle erhält man das Metall in feinen Flittern, im zweiten als zusammenhängendes Stück. Das so dargestellte, chemisch reine Silber nennt man im gemeinen Leben Feinsilber.

Das gediegene Silber krystallisirt in regulären Würfeln oder Octaëdern. Es ist rein weiss, sehr gut schmiedbar und lässt sich in feinen Draht ausziehen. Aus Chlorsilber reducirt stellt es mattweisse Flittern dar. Es schmilzt erst in starker Rothglühhitze. Spec. Gew. 10,47.

Silber und Sauerstoff.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Silber nur in einem Verhältniss, welches genau bekannt ist (andere sind noch zweifelhaft, wie das Oxydul und das Hyperoxyd).

Silberoxyd. Das Silber vereinigt sich äusserst schwierig direkt mit Sauerstoff; nur im Knallgasgebläse oder als Leitungsdraht starker Batterien vermag man Silber direct in Oxyd zu verwandeln.

Dagegen wird das Silber leicht durch kalte Salpetersäure oder

durch erhitztes Schwefelsäurehydrat unter Entweichung von Stickoxyd oder schwefliger Säure in Oxydsalz verwandelt.

Aus diesen Salzen fällt auf Zusatz von einer starken Basis (Barytlösung) das Oxyd in Form eines zarten schwarzbraunen Pulvers aus. Dasselbe besitzt einen widrig metallischen Geschmack und zerlegt sich am Lichte in Metall und Sauerstoffgas. Es reducirt sich leicht im Wasser suspendirt bei Gegenwart von Zink, Kupfer u. s. w., durch Wasserstoff wird ihm schon bei der Siedehitze des Wassers der Sauerstoff entzogen.

Im Wasser löst sich das Oxyd in geringer Menge und ertheilt ihm eine schwach alkalische Reaktion. Ein eigentliches Silberoxydhydrat ist nicht bekannt.

Silberoxydsalze.

Das Silberoxyd verbindet sich mit Säuren zu Silberoxydsalzen, indem es sie vollständig neutralisirt. Das salpetersaure und schwefelsaure Salz stellt man direkt durch Auflösen von Silber in den Säuren dar, andere durch doppelte Wahlverwandtschaft. Die Silbersalze sind meistens farblos und im Wasser löslich. Am Licht schwärzen sie sich, namentlich durch Einwirkung organischer Substanzen, indem sich anfangs Silberoxyd, später Silber ausscheidet. Alle Silberoxydsalze werden durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt unter Bildung von Schwefelsilber, und durch Salzsäure käsig weiss, indem sich Chlorsilber ausscheidet.

Phosphorsaures Silberoxyd. Die Salze des Silbers zersetzen sich mit den löslichen Salzen der drei Modificationen der Phosphorsäure in der Art, dass stets ein Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd, je nach der angewandten phosphorsauren Verbindung, als ein-, zwei- oder dreibasisches Salz entsteht.

Das metaphosphorsaure oder einbasische Salz bildet sich unter der Form weisser gallertartiger Flocken, die später ein weisses Pulver bilden.

Das pyrophosphorsaure oder zweibasische Silberoxyd ist gleichfalls ein weisses Pulver.

Das Cphosphorsaure oder dreibasische Salz ist ein gelber, feinpulvriger Niederschlag.

Alle drei Verbindungen lösen sich in starken Säuren, auch in

Essigsäure, sowie in Ammoniakflüssigkeit leicht auf. Beim Neutralisiren mit Alkalien oder Säuren, je nach dem angewandten Lösungsmittel, fallen die Salze wieder nieder. Nur das metaphosphorsaure Salz verwandelt sich bei Anwendung von Ammoniak in dreibasisches, gelbes Salz, indem ein Theil der Phosphorsäure entzogen wird; dasselbe geschieht schon bei Anwendung von heissem Wasser.

Schwefelsaures Silberoxyd. Es bildet sich beim Auflösen des Silbers in Vitriolöl unter Anwendung von Wärme und Abdampfen der Lösung. Das Salz stellt, auf diese Weise bereitet, einen krystallinischen Salzurückstand dar. Es löst sich in heissem Wasser und setzt sich beim Erkalten in Krystallen wieder ab. Dieser Umstand bedingt die Fällung der Silberoxydsalze in concentrirten Lösungen durch Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron.

Salpetersaures Silberoxyd, Höllenstein. (Lapis infernalis der Officinen.) Dieses Salz entsteht durch Auflösen von reinem Silber in Salpetersäure und Abdampfen der erhaltenen Lösung bis zur Krystallisation. Es krystallisirt ohne Krystallwasser in Tafeln, welche dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören. Es schmilzt, ohne sich zu zersetzen, und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, faserigen Salzmasse. In Wasser ist der Höllenstein leicht löslich. — Am Licht schwärzt er sich nicht, nur bei gleichzeitiger Einwirkung von organischer Materie tritt eine Zersetzung und dadurch Schwärzung ein.

In den Apotheken, wo man kein reines Silber zum Auflösen vorrätzig hat, löst man eine Silbermünze von hohem Silbergehalte in Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockene ab und glüht den Rückstand gelinde in einer Porzellanschale oder Tiegel, bis die Masse ruhig fließt und keine Spur von einem grünen Scheine mehr vorhanden ist. Es wird dabei die Verunreinigung des Höllensteins, das salpetersaure Kupfer, in Kupferoxyd und in sich zersetzende Salpetersäure zerlegt. Man trennt nun durch Auflösen und Filtriren das Silbersalz vom Kupferoxyd und dampft die Lösung ein.

Der Höllenstein, welcher in den Officinen in Stangenform vor-

räthig ist, wird dadurch erhalten, dass man das Silbersalz schmilzt und in eiserne Formen giesst, aus denen man nach dem Erkalten die Stangen herausnehmen kann *).

Arseniksaures Silberoxyd. Es stellt ein hellgelbes, unlösliches Pulver dar und entsteht beim Vermischen von arseniger Säure oder deren Salzen mit einem löslichen Silbersalze als Niederschlag, der sich leicht in Salpetersäure, Essigsäure und Ammoniakflüssigkeit löst. Man benützt diese Verhältnisse als Reaction der Silbersalze auf arsenige Säure.

Arseniksaures Silberoxyd. Es giebt hier drei Verbindungen, welche denen der Phosphorsäure ganz analog sind. Das gewöhnliche dreibasische Salz ist dunkelrothbraun und entsteht als Niederschlag bei Vermischen eines arseniksauren Salzes oder der Lösung der Arsensäure mit einem Silbersalze.

Silber und Schwefel.

Es ist nur eine Verbindung des Silbers mit Schwefel bekannt.

Das *Schwefelsilber* kommt nicht selten in der Natur vor. Es erzeugt sich durch Einwirkung von Schwefel auf glühendes Silber. Gewöhnlich stellt man es dar durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Silberoxydlösung. Es bildet sich als schwarzer Niederschlag, der sich beim Kochen mit Salpetersäure unter Ausscheidung von Schwefel löst.

Silber und Jod.

Das Jod verbindet sich mit dem Silber nur in einem Verhältniss.

Jodsilber. Es entsteht durch Einwirkung des Jods auf Silber, und durch Vermischen einer Silberlösung mit Jodkalium. Auf die letzte Weise dargestellt bildet es einen schwachgelben Niederschlag, der sich nicht in Säuren, wohl aber in concentrirter Ammoniakflüssigkeit löst.

*) Es sei schon hier bemerkt, dass ein Höllenstein, welcher salpetersaures Kupferoxyd enthält, ein sehr schlechtes Aetzmittel ist, da das Kupfersalz auf der geätzten Fläche andauernde Schmerzen macht und auch leicht von hier aus resorbirt werden kann. Es ist daher auf diese Verunreinigung sehr Acht zu geben.

Silber und Brom.

Auch hier ist nur eine Verbindung bekannt.

Bromsilber. Es bildet sich sowohl durch direkte Einwirkung beider Elemente auf einander, als auch durch Vermischen einer Silberlösung mit einem löslichen Brommetall. Im letzten Fall entsteht es als gelbweisser Niederschlag, der sich nicht in Säuren löst. In verdünntem Ammoniak ist es schwer, in concentrirtem leicht löslich.

Silber und Chlor.

Es existirt nur eine Verbindung beider Elemente.

Hornsilber. Es kommt in der Natur gebildet vor, aber selten, und stellt biegsame, geschmeidige Blättchen dar.

Chlorsilber. Wenn man Chlorgas auf blankes Silber einwirken lässt, so entsteht ein weisslicher Beschlag von Chlorsilber. Dieselbe Verbindung wird erzeugt durch Vermischen eines löslichen Chlormetalls mit einer Silberlösung als weisser, käsiger Niederschlag. Derselbe ist in Säuren unlöslich, löst sich aber in Ammoniak leicht auf. Aus seiner ammoniakalischen Lösung erhält man es beim Verdunsten des Ammoniaks in Octaëdern krystallisirt. Das Chlorsilber schwärzt sich am Licht.

Silberoxyd und Ammoniak.

Wenn man salpetersaures Silber mit einem Alkali fällt, das niedergefallene Silberoxyd nach dem Auswaschen mit Ammoniak übergiesst, und dieses etwa vierundzwanzig Stunden einwirken lässt, so bleibt nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit ein schwarzes Pulver zurück. Dieses Pulver, Berthollet's Knallsilber genannt, ist eine Verbindung von Silberoxyd mit Ammoniak, die nach dem Trocknen äusserst heftig explodirt.

Die vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit setzt oft Krystalle ab, welche sehr klein sind und nach dem Trocknen ebenfalls explodiren. Diese Krystalle bestehen auch aus Silberoxyd und Ammoniak. Sie scheinen dieselbe Verbindung zu sein, wie das Pulver.

Silber und Quecksilber.

Silberamalgam kommt in der Natur gebildet vor. Man stellt es dar durch Eintauchen von erhitztem Silberblech in Quecksilber.

Krystallisirt in dendritischen, weissen, stark glänzenden Formen erhält man die Verbindung, wenn man wenig Quecksilber mit einer Lösung von salpetersaurem Silber übergiesst. Man nennt das auf diese Weise entstandene Präparat „arbor Dianae“, auch „Silberbaum“.

2. Blei.

In der Natur findet sich das Blei selten gediegen, in regulärem System krystallisirt sehr häufig als Schwefelblei, Bleiglanz. Auch kommt es als Oxyd in vielen Verbindungen mit Säuren vor, so als kohlen-saures, schwefelsaures, phosphorsaures Salz.

Das hauptsächlichste Material für die Gewinnung des Bleis liefert der Bleiglanz. Gewöhnlich wird er an der Luft geröstet, wodurch schon ein Theil Schwefel als schweflige Säure entweicht, und sodann der Rückstand von Blei, Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd mit Kohle unter Zuschlag von Kalk im Schacht-ofen eingeschmolzen.

Das Blei ist ein glänzendes, bläulichgraues Metall, dessen spec. Gew. 11,4 beträgt. Es lässt sich nicht gut unter dem Hammer verarbeiten, noch weniger als Draht ausziehen. Dagegen ist es sehr leicht flüssig und kann daher leicht in Formen gegossen werden. Es schmilzt schon bei 325°.

Blei und Sauerstoff.

Das Blei verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen *), welche von besonderer Wichtigkeit sind.

1. Bleioxyd. PbO .
2. Bleioxyd - Hyperoxyd, Hyperoxydul. Pb^3O^4 .
3. Bleihyperoxyd. PbO^2 .

Bleioxyd, Silberglätte (Massicot). Wie schon beim Abtreiben des Silbers in der Bleiarbeit beschrieben wurde, gewinnt man im Grossen das Bleioxyd durch Erhitzen des Bleis an der Luft. Steigert man das Glühen bis zum Kochen desselben, so verbrennt es mit weisser Flamme zu Bleioxyd, welches als eine

*) Die Suboxyde sind in diesem Werke nicht aufgeführt, da ihr Bestehen noch zweifelhaft sein dürfte.

schuppige, krystallinische, gelbe Masse auf dem geschmolzenen Metall schwimmt. Nach dem Erkalten trennt man sodann das Oxyd vom Metall und reinigt es durch wiederholtes Schlämmen.

Das Bleioxyd ist ein röthlichgelbes Pulver, welches beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkel färbt. In der Weissglühhitze verdampft es unzersetzt. Durch Wasserstoff oder Kohle wird es beim Erhitzen sehr leicht reducirt.

Bleioxydhydrat. Das Bleioxyd, wie es durch Alkalien aus seinen Salzen gefällt wird, erscheint stets als Hydrat unter der Form eines weissen, feinen Krystallpulvers. Es ist ein wenig im Wasser löslich und ertheilt demselben schwach alkalische Reaction.

Bleioxydsalze.

Die Bleioxydsalze sind meistens farblos. Die löslichen besitzen einen anfangs süsslichen, später adstringirenden Geschmack. Zink, Zinn und andere fallen das Blei aus seinen Salzen metallisch, als Bleibaum in schönen dendritischen Formen aus. Mit Schwefelwasserstoff geben die Bleioxydsalze einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, mit Schwefelsäure einen weissen von schwefelsaurem Bleioxyd.

Kohlensaures Bleioxyd. Schon in kohlensäurehaltigem Wasser läuft blankes Blei an und überzieht sich allmählig mit einer weissen Kruste, welche halbkohlensaures Salz ist.

Wichtiger als diese Verbindung ist das so häufig angewandte Bleiweiss, zwei Drittel kohlensaures Bleioxyd. Es entsteht, wenn man Essig mit Bleioxyd sättigt und in die erhaltene Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd Kohlensäure einleitet, als weisser, voluminöser Niederschlag.

Nach einer andern Methode, welche namentlich in Holland gebräuchlich war, liess man Bleiplatten über Gefässe, welche Holzessig enthielten, schichten und umgab dieselben mit einer dicken Lage von Pferdemist. Hier findet derselbe Process statt, wie vorhin angegeben. Es bildet sich zuerst ein basisch essigsaures Bleioxyd auf der Metallplatte, durch Kohlensäure, welche der Mist entwickelt, wird das Salz zersetzt und es entsteht eine Schichte von Bleiweiss. Nach und nach sammelt sich dasselbe zu einer dicken Kruste an, welche man abstösst und pulvert.

Einfach-kohlensaures Bleioxyd entsteht durch Fällen eines neutralen Bleisalzes mit kohlensaurem Alkali. In der Natur findet es sich in Rhomboëdern krystallisirt als Bleispath.

Schwefelsaures Bleioxyd. Es kommt in der Natur krystallisirt vor in zweigliedrigen Säulen, und bildet sich überall als weisser Niederschlag, wo ein lösliches Bleisalz mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze in Berührung kommt. Es ist ein in Säuren und Alkalien fast ganz unlösliches Pulver.

Salpetersaures Bleioxyd schießt in weissen Octaëdern an, wenn man Blei in Salpetersäure löst, und die Lösung eindampft, Beim Erhitzen zerfällt es in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Bleioxyd.

Kieselsaures Bleioxyd. Das Bleioxyd schmilzt mit Kiesel-erde zu einem gelben Gase zusammen. Da das Bleigas sehr leichtflüssig ist, so setzt man bei der Glasbereitung dem Fluss häufig Bleioxyd zu, um eine leichter zu bearbeitende Masse zu erhalten.

Chromsaures Bleioxyd. In der Natur kommt dieses Salz in morgenrothen Krystallen, welche dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören, vor. Das künstliche Präparat ist ein schönes gelbes Pulver. Man stellt es dar, durch Vermischen einer Bleisalz-ösung mit einfach-chromsaurem Kali, wobei es pulverig niedergeschlagen wird.

Durch Erhitzen färbt es sich dunkler und schmilzt später zu einer dunkelbraunen Masse zusammen. Im Wasser ist es unlöslich, doch lösen Alkalien dasselbe auf.

Wegen seiner schönen, dauerhaften Farbe benützt man das Präparat sehr häufig in der Malerei, und da es an Kohle und kohlenstoffhaltige Substanzen leicht und ohne Verpuffung seinen Sauerstoff abgibt, so macht man davon beim Verbrennen organischer Stoffe behufs der Elementaranalyse häufige Anwendung.

Höhere Oxydationsstufen des Bleis.

Bleihyperoxydul, Mennige. Durch längeres, schwaches Glühen an der Luft nimmt das Oxyd noch so viel Sauerstoff auf, dass es zu Hyperoxydul (Pb^3O^4) wird. Man wendet hiezu den Massicot oder die unreine Glätte bei der Fabrication im Grossen an.

Die Mennige stellen ein scharlachrothes Pulver dar, das seiner schönen Farbe wegen in der Malerei Anwendung findet. Doch ist es eine unbeständige Farbe, da Schwefelwasserstoff und andere Körper das Präparat zersetzen und entfärben.

Beim stärkeren Glühen verliert das Hyperoxydul einen Theil seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Bleioxyd.

Durch Einwirkung von Säuren zerfällt es in Oxyd, welches sich mit den Säuren verbindet und in Bleihyperoxyd, das sich ausscheidet. Man kann daher das Bleihyperoxyd betrachten, als eine Verbindung von zwei Atom Bleioxyd mit einem Atom Bleihyperoxyd. ($2 \text{PbO} + \text{PbO}^2 = \text{Pb}^3\text{O}^4$)

Bleihyperoxyd. PbO^2 . Es stellt ein braunes Pulver dar, das in sechsseitigen Säulen krystallisirt erhalten werden kann. Man gewinnt es durch Behandeln der Mennige mit Salpetersäure, welche dieser Bleioxyd entzieht und braunen Hyperoxyd zurücklässt. Durch Glühen verwandelt es sich zuerst in Mennige und später in Bleioxyd. Mit glühender Kohle verpufft es ziemlich lebhaft, indem es seinen Sauerstoff an diese abgibt und sich in Metall verwandelt.

Blei und Schwefel.

Das *Schwefelblei* (PbS) findet sich in der Natur sehr häufig in bedeutenden Gängen. Nicht selten erscheint es in grossen, schönen Würfeln mit Octaëderkanten. Das natürliche besitzt die Farbe des metallischen Bleis. Künstlich erhält man es durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Lösungen von Bleisalzen als schwarzes Pulver, das sich weder in Säuren noch Alkalien löst. Durch erwärmte Salpetersäure verwandelt es sich in schwefelsaures Bleioxyd, kalte Salpetersäure bildet damit unter Abscheidung von Schwefel salpetersaures Bleioxyd.

Jod und Blei.

Das *Jodblei* erzeugt sich beim Vermischen eines Bleisalzes mit Jodkalium als gelbes Pulver, welches sich in kochendem Wasser löst und beim Abdampfen in sternförmig gruppirten Blättchen anschiesst. In höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich bei beginnender Weissglühhitze.

Chlor und Blei.

Das *Chlorblei* (Hornblei) entsteht durch Fällen eines Bleisalzes mit Salzsäure in Form von krystallinischen Schuppen. Es ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen wieder aus. In der Hitze schmilzt das Chlorblei und bildet beim Erkalten eine durchscheinende; hornähnliche Masse.

Bleioxyd - Chlorblei.

Das Bleioxyd und Chlorblei vereinigen sich durch Schmelzen in allen Verhältnissen zu einer gelben krystallinischen Masse.

Eine Verbindung von Bleioxyd-Chlorblei und Wasser entsteht, wenn man mehrere Tage lang Kochsalz mit Bleioxyd digerirt, als eine weisse Masse. Beim Erhitzen verliert sie das Wasser und verwandelt sich in ein gewöhnliches Bleioxyd-Chlorblei, welches unter dem Namen „Kasseler Gelb“ im Handel bekannt ist.

Das Kasseler Gelb des Handels bereitet man im Grossen durch Zusammenschmelzen von Salmiak mit Massicot, und schlämmt die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver.

3. Quecksilber.

Das Quecksilber findet sich in der Natur theils gediegen, theils als Zinnober an Schwefel gebunden. Diese Verbindung liefert das gewöhnliche Material zur Darstellung des Quecksilbers, indem man ihr den Schwefel durch Destillation mit Eisenfeile oder mit Kalk entzieht.

Das reine Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit von 13,5 spec. Gewicht, und von starkem silberähnlichem Metallglanz. Bei $-39,5^{\circ}$ gefriert es zu einer zinnweissen, festen Masse von körnigem Bruche. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist das Quecksilber ein wenig flüchtig, bei höherer verwandelt es sich in Dampf und kann daher destillirt werden.

Das Quecksilber des Handels enthält Blei, Zinn u. s. w., wodurch es an seinem Glanze verliert. Man erkennt schon äusserlich diese Verunreinigungen daran, dass sich das Quecksilber beim Schütteln trübt, oder beim Abflauen über Papier einen schwärzlichen Streif hinterlässt.

Das unreine Quecksilber reinigt man durch Destillation, oder durch Schütteln mit etwas Salpetersäure, welche die fremden Metalle oxydirt. Diese schwimmen dann als Oxyde oder Salze auf dem Quecksilber und können durch Filtriren entfernt werden.

Quecksilber und Sauerstoff.

Das Quecksilber und Sauerstoff verbinden sich mit einander in zwei Verhältnissen.

1. Quecksilberoxydul. Hg^2O .
2. Quecksilberoxyd. HgO .

Direkte Verbindung mit dem Sauerstoff findet nur bei anhalten- dem Erhitzen des Quecksilbers an der Luft statt, bei gewöhnlicher Temperatur oder im Wasser oxydirt es sich nicht. Man hat daher das Quecksilber zu den edlen Metallen gezählt.

Quecksilberoxydul. Reines Oxydul ist nicht für sich darstellbar. Fällt man die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxydul durch Kali, so enthält der Niederschlag stets etwas basisches Salz, welches nur schwierig durch langes Digeriren mit Kali zu entfernen ist. Die Hauptschwierigkeit, das Oxydul rein zu erhalten, liegt aber darin, dass es sich beim Trocknen leicht zersetzt, namentlich aber bei Einwirkung des Lichts, indem sich aus ihm ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilberoxyd bildet.

Frisch gefällt, stellt das Oxydul ein braunschwarzes feines Pulver dar, das sich in Säuren leicht löst.

Quecksilberoxydulsalze.

Das Quecksilberoxydul ist eine ziemlich starke Basis, es neutralisirt die Säuren fast vollständig. Seine Salze sind meistens ungefärbt, mit wenigen Ausnahmen im Wasser löslich. Die Lösungen röthen Lackmus schwach und schmecken widrig metallisch.

Die Quecksilberoxydulsalze, wie auch die Oxydsalze, werden durch Schwefelwasserstoff anfangs bräunlich, dann braun und endlich schwarz gefällt. Kupfer reducirt aus ihnen das Quecksilber, indem es sich mit einer glänzendweissen Haut überzieht. Mit Soda erhitzt lassen sie Metallkugeln von Quecksilber fahren.

Man erkennt die Quecksilberoxydulsalze im Gegensatz zu den

Oxydsalzen leicht darin, dass Salzsäure einen weissen Niederschlag von halb Chlorquecksilber hervorbringt.

Mit Jodkalium geben sie einen citronengelben Niederschlag, welcher Halbjodquecksilber ist. Ammoniak und Alkalien verursachen eine schwarze Fällung von Oxydul, dem gewöhnlich noch basisches Salz beigemischt ist.

Die Oxydulsalze bilden sich gewöhnlich da, wo Säuren in der Kälte auf Quecksilber wirken, wenn zugleich ein Ueberschuss von diesem vorhanden ist. Einige von ihnen werden durch doppelte Wahlverwandschaft dargestellt.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul. Es bildet sich als weisser krystallinischer Niederschlag, wenn man salpetersaure Quecksilberoxydullösung mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron versetzt. Auch entsteht es beim Zusammenreiben von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit metallischem Quecksilber und Wasser, wobei das Quecksilber unter Wärmeerzeugung in die Verbindung eingeht.

Erhitzt man concentrirte Schwefelsäure mit Quecksilber, so bildet sich ein pulvriger Niederschlag von Oxydsalz, der aber bei längerem Kochen, oder beim Abdampfen zum Trocknen in Oxydsalz leicht übergeht.

Durch schwaches Glühen wird das Salz zersetzt in Sauerstoffgas, schweflige Säure und Quecksilber. Beim Kochen mit Wasser zerlegt es sich zum Theil in ein saures Oxydsalz, zum Theil mischt es sich dem entstandenen basischen schwefelsauren Quecksilber bei, wodurch ein schmutziggelbgefärbter Niederschlag entsteht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Durch Auflösen von Quecksilber in kalter Salpetersäure bilden sich mehrere Verbindungen, anfangs basische, später neutrales Salz. Zuerst entsteht halbsalpetersaures Quecksilberoxydul als gelbes Pulver, später zweidrittel-saures Salz, welches sich in grossen, wasserhellen Säulen absetzt, und zuletzt neutrales, in kleinen durchsichtigen Säulen.

Das *zweidrittel-salpetersaure Quecksilberoxydul*, welches grosse wasserhelle Säulen bildet, löst sich in wenig Wasser unzersetzt, mit mehr Wasser zerfällt es in das gelbe halbsalpete-

saure Salz, welches sich als gelbes Pulver absetzt, und in ein saures Salz, welches in Lösung bleibt.

Einfach - salpetersaures Quecksilberoxydul. Es stellt kleine wasserhelle Säulen dar, die beim Erhitzen Untersalpetersäure ausstossen und sich in Quecksilberoxydul verwandeln. Mit Wasser zerfällt es in saures und basisches Salz. Dagegen löst es sich leicht in wenig Salpetersäure auf. Diesen Umstand benützt man, um salpetersaures Quecksilberoxydul in Lösung unzersetzt aufzubewahren, doch zieht das Salz auch in der Lösung nach und nach Sauerstoff an, wodurch es sich in Oxydsalz verwandelt.

Arsenigaures Quecksilberoxydul. Arsenige Säure fällt aus den Quecksilberoxydulsalzen einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Quecksilberoxydul.

Arsensaures Quecksilberoxydul. Das neutrale Salz ist ein weisses, im Wasser unlösliches Pulver. Bringt man Arsensäure, oder ein lösliches Salz derselben mit Quecksilberoxydullösung zusammen, so entsteht anfangs ein weisser Niederschlag, der arsenisaures und salpetersaures Quecksilberoxydul enthält. Später geht der Niederschlag durch verschiedene gelbe, immer dunkler werdende Nuancirungen in das dunkelrothe halbarsaure Quecksilberoxydul über, welches ein krystallinisches Pulver darstellt.

Beim Erhitzen verwandelt sich das Salz in arsensaures Quecksilberoxydul.

Quecksilberoxyd. (Mercurius praecipitatus ruber.)

Schon durch längeres Kochen des Quecksilbers an der Luft entsteht auf demselben eine rothe Haut, welche aus kleinen Krystallen von Quecksilberoxydul bestehen, der sogenannte „Mercurius praecipitatus per se“.

In grösserer Menge erhält man das Oxydul auf folgende Weise. Man bereitet sich durch Auflösen von reinem Quecksilber in Salpetersäure ein salpetersaures Quecksilberoxydul, mischt dieses mit der Hälfte Quecksilber *) durch Zusammenreiben, und erhitzt allmählig die Masse in einem Porzellantiegel bis keine Dämpfe von

*) Man setzt noch Quecksilber zu, um Salpetersäure zu ersparen, da die freiwerdende Untersalpetersäure noch einen Theil oxydiren kann.

Untersalpetersäure mehr entweichen. Es bleibt Quecksilberoxyd zurück, welches noch etwas salpetersaures Salz enthält. Von diesem wird es durch Auskochen und Schlämmen mit Wasser befreit.

Im Grossen dargestellt, erscheint das Quecksilberoxyd als ein ziegelrothes Krystallpulver, im Kleinen bereitet, wird es etwas heller und nicht so deutlich krystallinisch. Beim Reiben nimmt es eine pomeranzengelbe Farbe an.

Man kann auch auf nassem Wege das Quecksilberoxyd darstellen, indem man eine Oxydsalzlösung mit Kali fällt. So erscheint es als gelbrother Niederschlag, der sehr feinpulverig ist und beim Trocknen bräunlichgelb bis gelb wird.

Das rothe Quecksilberoxyd ist im Wasser sehr wenig löslich. Doch ertheilt es demselben noch eine schwach alkalische Reaktion und metallischen Geschmack. Eine Verbindung des Oxydes mit Wasser, ein wirkliches Hydrat, ist nicht bekannt.

Beim Glühen zerfällt das Quecksilberoxyd in Sauerstoff und Quecksilber, wesshalb es nicht selten zur Entwicklung von Sauerstoffgas verwendet wird.

Quecksilberoxydsalze.

Das Quecksilberoxyd löst sich in den meisten Säuren auf und bildet damit Quecksilberoxydsalze. Dieselben bilden sich auch beim Auflösen von Quecksilber in Mineralsäuren unter Anwendung von Wärme, nur muss dabei die Säure im Ueberschuss vorhanden sein, weil sich im entgegengesetzten Falle Oxydulsalz bildet. Einige werden auch durch doppelte Wahlverwandschaft dargestellt. Die neutralen Salze des Quecksilberoxyds sind meist farblos, die in Wasser löslichen haben einen ätzenden, widrig metallischen Geschmack.

Die basischen Salze sind zum Theil im Wasser unlöslich und gelblich gefärbt. Die neutralen Salze zerlegen sich gern in basische und saure Verbindungen.

Wie die Oxydulsalze, so werden auch die Oxydverbindungen schwarz gefärbt. Wie aus jenen, so reducirt auch aus diesen Kupfer und einige andere Metalle das Quecksilber in Form eines silberweissen Belegs. Mit kohlensaurem Natron gemischt und er-

hitzt, entstehen Quecksilberdämpfe, die sich zu kleinen Kügelchen verdichten. Von den Oxydulsalzen unterscheiden sich aber die Oxydsalze dadurch, dass sie mit Salzsäure und löslichen Chlorometallen keinen Niederschlag geben; dass sie durch Jodkalium nicht gelb, sondern scharlachroth gefärbt werden unter Bildung von einfach Jodquecksilber; dass Alkalien keinen schwarzen, sondern einen gelbrothen Niederschlag erzeugen.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd. Man erhält es als weisse krystallinische Masse, durch Auflösen von Quecksilber in concentrirter, kochender Schwefelsäure, wobei viel schweflige Säure entwickelt wird, und Abdampfen der erhaltenen Lösung.

Mit Wasser zerfällt das Salz in ein saures, das gelöst bleibt, und in ein basisches, welches niederfällt. Das basische Salz ist hellgelb, und wurde früher mit dem Namen „Turpetum minerale“ bezeichnet.

Man bedient sich dieses Salzes zur Darstellung des Sublimats.

Salpetersaures Quecksilberoxyd. Das Quecksilber, wenn es mit concentrirter, überschüssiger Salpetersäure in der Wärme behandelt wird, löst sich als Oxydsalz auf. Die Lösung ist farblos, und scheidet beim Erkalten Krystalle von halbsalpetersaurem Quecksilberoxyd ab. Mit Wasser zerlegt sich das Salz in eine noch basischere und in saure Verbindung, welche letztere gelöst bleibt.

Quecksilber und Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Schwefels mit dem Quecksilber bekannt, wovon die eine dem Oxydul entsprechend (Hg_2S), die andere dem Oxyd analog (HgS) zusammengesetzt ist.

Halb-Schwefelquecksilber. Entsteht durch Einträufeln einer salpetersauren Quecksilberoxydullösung in überschüssiges Hydrothionalkali als schwarzer Niederschlag, der sich schon beim Trocknen in mässiger Wärme in Einfach-Schwefelquecksilber und Schwefel umsetzt.

Einfach-Schwefelquecksilber, Zinnober. Man unterscheidet an dieser Verbindung zwei Zustände, den krystallinischen und den amorphen. Der erstere sieht schön purpurfarbig aus, der zweite ist sammtschwarz.

Das krystallinische Schwefelquecksilber kommt in grosser Menge in der Natur vor und ist das Hauptmaterial für die Quecksilbergewinnung. Doch ist es nur sehr selten rein, daher nie von so schöner Farbe, als das künstliche.

Das künstliche krystallinische Schwefelquecksilber wird auf folgende Art bereitet. Man nimmt 6 Th. Schwefel, bringt denselben in einem verdeckten Tiegel zum Fluss, und setzt 1 Th. Quecksilber unter beständigem Umrühren hinzu. Nach und nach verbinden sich die Stoffe unter heftiger Feuerentwicklung zu einer festen Masse, welche schwarzbraun ist. Diese Masse wird der Sublimation unterworfen, und man erhält als Sublimat den rothen krystallinischen Zinnober.

Auch auf nassem Wege lässt sich rother Zinnober bereiten, wenn man zuerst schwarzes Schwefelquecksilber darstellt, und dieses mit Schwefelammonium behandelt. Das Schwefelammonium löst stets kleine Mengen von amorphem Schwefelquecksilber, welches als krystallinisches rothes Pulver sich wieder ausscheidet.

Der natürliche Zinnober kommt in Rhomboëdern krystallisirt vor, ist schön roth, durchsichtig und von sehr intensivem Glanz. Sein geschlämmtes Pulver ist das feinste Purpurroth, dessen sich die Maler bedienen.

An der Luft erhitzt, verbrennt der Schwefel des Schwefelquecksilbers zu schwefeliger Säure, und Quecksilber als Metall scheidet sich aus. Säuren, selbst erwärmte Salpetersäure wirken nicht auf den Zinnober, doch zersetzt ihn die Salpetersalzsäure beim Erwärmen in Einfach-Chlorquecksilber, Schwefelsäure und niederfallenden Schwefel. Mit Eisen, Alkalien und alkalischen Erden destillirt, liefert der Zinnober metallisches Quecksilber als Destillat.

Amorphes Schwefelquecksilber entsteht als schwarzes Pulver beim Zusammenreiben des Quecksilbers mit Schwefel unter schwachem Befeuchten, oder als Niederschlag, wenn Schwefelwasserstoff in Quecksilberlösungen geleitet wird. Das auf die erste Weise dargestellte Präparat ist als „Hydrargyrum sulphuratum nigrum“, auch unter dem Namen „Aethiops mineralis“ officinell.

Quecksilber und Jod.

Es giebt mehrere Verhältnisse, in denen sich das Quecksilber mit dem Jod verbindet.

1. Halb-Jodquecksilber. Hg^2J .
2. Dreiviertel-Jodquecksilber. Hg^4J^3 .
3. Einfach-Jodquecksilber. HgJ .

Halb-Jodquecksilber. Es ist ein grünes Pulver, welches sich leicht in Jodkalium löst. Man erhält es durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod nach den Atomgewichtsverhältnissen unter Befeuchten von Alkohol. Auch beim Vermischen eines Quecksilberoxydulsalzes mit Jodkaliumlösung entsteht die Verbindung als grüner Niederschlag.

Dreiviertel-Jodquecksilber. Aus der sauren Lösung des salpetersauren Quecksilberoxydulsalzes schlägt Jodkalium anfangs grünes Halb-Jodquecksilber nieder. Durch die freigewordene Säure wird aber bald Quecksilber entzogen und es entsteht Dreiviertel-Jodquecksilber als gelbes Pulver. Dasselbe lässt sich durch Trocknen und Sublimiren in rothen Krystallen sublimiren, die beim Erkalten wieder gelb werden. Es löst sich leicht in Jodkalium zu einer farblosen Flüssigkeit auf. In den Officinen wird es unter dem Namen „Protojoduretum hydrargyri“ vorrätzig gehalten.

Einfach-Jodquecksilber. Man kennt diese Verbindung im amorphen und im krystallisirten Zustande.

Mischt man eine Sublimatlösung oder irgend eine Quecksilberoxydlösung mit Jodkalium, so entsteht ein scharlachrother Niederschlag von amorphem einfach Jodquecksilber, der sich leicht bei überschüssigem Jodkalium wieder auflöst. Das rothe Pulver schmilzt beim Erhitzen zu einer gelblichbraunen Flüssigkeit, die sich in gelben Dämpfen verflüchtigt und in gelben Krystallen sublimirt.

Dieses krystallisirte einfach Jodquecksilber zeigt das merkwürdige Verhalten, dass es durch Stoss oder durch Ritzen mit einer Nadel ruckweise roth wird.

Quecksilber und Chlor.

Man kennt zwei Verbindungen beider Elemente.

1. Halb-Chlorquecksilber. Hg^2Cl .

2. Einfach-Chlorquecksilber. HgCl .

Halb-Chlorquecksilber (Kalomel, Quecksilberchlorür).
Schon durch die Vereinigung des kochenden Quecksilbers mit Chlorgas entsteht unter Feuererscheinung Kalomel neben einer bedeutenden Menge von Einfach-Chlorquecksilber.

Für die Darstellung des einfach Chlorquecksilbers giebt es zwei Wege, den durch Sublimation aus einem Gemische von Einfach-Chlorquecksilber mit Quecksilber, oder durch Fällen einer Quecksilberoxydullösung durch Salzsäure oder Kochsalz.

Zum Behuf der Sublimation reibt man 1 Mischungsgewicht Quecksilber mit 1 Mischungsgew. Einfach-Chlorquecksilber unter Befeuchten mit Alkohol so lange zusammen, bis keine Kugeln von Quecksilber mehr zu sehen sind. Alsdann unterwirft man das Gemisch der Sublimation, pulvert die erhaltenen Krystalle und wäscht das Pulver sorgfältig mit warmem Wasser aus, um anhängendes Einfach-Chlorquecksilber zu entfernen.

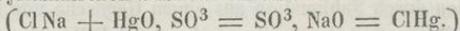
Im Grossen erspart man sich die unangenehme und mühsame Arbeit des Pulverisirens dadurch, dass man die Dämpfe bei der Sublimation in einen grössern, mit kalter Luft erfüllten Raum treten lässt, wodurch der Kalomel als feines Pulver niedergeschlagen wird.

Der Kalomel bildet viergliedrige Krystalle von intensivem Glanz. Beim Zerkleinern im Reibmörser giebt er ein weisses Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. — Das auf nassem Wege durch Fällung einer Quecksilberoxydullösung mittelst Salzsäure erhaltene Präparat ist ein rein weisses, sehr zartes Pulver *).

Im Wasser ist der Kalomel unlöslich, und bei anhaltendem Kochen löst sich eine Spur, vielleicht dadurch, dass sich etwas in Einfach-Chlorquecksilber und metallisches Quecksilber umsetzt. Säuren, namentlich stärkere Säuren, entziehen dem Halbchlorquecksilber etwas Quecksilber und veranlassen so die Bildung von Einfach-Chlorquecksilber. — Freies Chlorgas wird absorhirt und bildet Einfach-Chlorquecksilber.

*) Nur der auf trockenem Wege bereitete Kalomel ist officinell. Der auf nassem Wege erhaltene wirkt bei weitem intensiver, vielleicht in Folge seiner feineren Zertheilung; er darf daher nicht in den Apotheken gehalten werden.

Einfach-Chlorquecksilber (Aetzsublimat, Sublimat, Quecksilberchlorid, Mercurius corrosivus. Hydrargyrum muriaticum oxydatum). Gleiche Theile schwefelsaures Quecksilberoxyd und Chlornatrium mit einander gemengt und der Sublimation unterworfen, setzen sich so um, dass sich schwefelsaures Natron und Einfach-Chlorquecksilber bildet. Ersteres bleibt im Rückstande, während sich das letztere in weissen Dämpfen verflüchtigt zu einem krystallinischen Sublimat ansetzt.



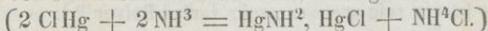
Der Aetzsublimat ist im Wasser und Alkohol löslich. Seine concentrirte Lösung wirkt auf der Haut und den Schleimhäuten ätzend, daher sein Name. — Am Licht trübt sich seine Lösung ein wenig, indem sich Kalomel daraus niederschlägt und Salzsäure aufgelöst bleibt.

Gegen Reagentien verhält sich das Einfach-Chlorquecksilber, wie ein Quecksilberoxydsalz.

Doppelverbindungen des Quecksilbers.

Einfach-Chlorquecksilber-Chlorammonium (Alembrothsalz). Es bildet sich beim Auflösen von gleichen Theilen Sublimat und Salmiak in Wasser und Abdampfen der wässrigen Lösung in rhombischen Säulen ($\text{ClNH}^4 + \text{ClHg}$). Die Bildung dieser Verbindung bewirkt auch, dass sich der Aetzsublimat bei weitem mehr in Chlorammonium-haltendem Wasser, als im reinen löst.

Chlorquecksilber-Amidquecksilber ($\text{HgNH}^2, \text{HgCl}$). Diese Verbindung entsteht als weisser Niederschlag, wenn man eine Lösung von Aetzsublimat mit Ammoniakflüssigkeit versetzt.



Durch Erhitzen zersetzt es sich in Kalomel, welches sublimirt, und in ein Gasmisch von Stickstoff und Ammoniakgas. Geht das Erhitzen langsamer vor sich, so entstehen mehrere Verbindungen, wie Alembrothsalz, Ammoniakgas, Chlorquecksilber u. s. w. Wegen dieser Zersetzungsweise beim Erhitzen im Gegensatz zum folgenden hat man das Präparat unschmelzbaren weissen Präcipitat genannt.

Chlorquecksilber - Amidquecksilber - Chlorammonium ($\text{HgNH}^2, \text{HgCl} + \text{NH}^4\text{Cl}$). Man erhält diese Verbindung durch

Fällung der Lösung des Alembrothsalzes mittelst kohlsäuren Natrons, oder wenn man das Chlorquecksilber-Amidquecksilber mit Chlorammonium kocht. Es bildet ein weisses lockeres Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt und sich zersetzt in Stickgas, Ammoniakgas, Salmiak, Aetzsublimat und Kalomel. Da es vor seiner Zersetzung schmilzt, so hat man es schmelzbaren weissen Präcipitat genannt. In den Officinen wird dieses Präparat unter dem Namen „Mercurius praecipitatus albus“ oder „Hydrargyrum ammoniato-muriaticum“ vorrätzig gehalten.

Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak ($3 \text{Hg}^2\text{O} + \text{NH}^4\text{O}, \text{NO}^5$). (Mercurius solubilis Hahnemanni.) Wird eine möglichst neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul-lösung nach und nach mit Ammoniak versetzt, bis dieses im Ueberschuss vorhanden ist, so entsteht ein samtschwarzer, feinpulvriger Niederschlag von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul-Ammoniak. Der Niederschlag muss rasch auf ein Filter gebracht, sorgfältig gewaschen und bei sehr niedriger Temperatur, am besten zwischen Ziegelsteinen getrocknet werden.

Licht und Wärme zersetzen dieses Doppelsalz sehr bald in eine Oxydverbindung und Quecksilbermetall, wesshalb es vor beiden Agentien gesichert aufbewahrt werden muss.

Quecksilber und Metalle.

Jede Verbindung des Quecksilbers mit einem regulinischen Metalle heisst Amalgam. Alle Amalgame besitzen Metallglanz und sind fest, wenn nicht Quecksilber im Ueberschuss vorhanden ist. Die meisten sind zinnweiss und zeigen mehr oder weniger kristallinische Struktur.

Mit Ausnahme des Eisens kennt man von jedem Metalle eine Verbindung mit Quecksilber. Da, wo die Vereinigung des Metalls mit Quecksilber schwierig zu bewerkstelligen ist, bedient man sich des Metalloxyds und Kaliumamalgams. Das Kalium entzieht dem Metalloxyde den Sauerstoff und das freigewordene Metall vereinigt sich dann leicht im Momente des Freiwerdens mit dem Quecksilber.

Die Affinität des Quecksilbers zu einigen Metallen ist nicht unbedeutend, so dass man sie sogar als Unterstützung zuweilen

benützt, wenn man Metalloxyde durch die Electricität in Metall und Sauerstoff zerlegen will. So z. B. bei der Darstellung der alkalischen Erdmetalle. Hier legt man das Oxyd auf Quecksilber und lässt die Elektricität wirken. Diese allein würde das Oxyd nicht zu zerlegen im Stande sein, vermag es aber unter Mitwirkung des Quecksilbers. Es entstehen Amalgame, welche nach dem Verdampfen des Quecksilbers das Metall hinterlassen.

Einige Amalgame benützt man, um Metallbelege auf Gegenstände, wie Glas oder Metalle, herzustellen. So bedient man sich des Zinnamalgame zum Belegen der Glasspiegel.

Gold-, Silber-, Platinamalgame gebraucht man zur Vergoldung, Versilberung u. s. w., indem die mit Quecksilber verdünnten Amalgame auf blanke Metallflächen aufträgt und diese alsdann so lange erhitzt, bis alles Quecksilber verdampft ist.

Bemerkenswerth ist noch das Zinkamalgame, da es als Pulver mit Fett gemischt auf das Reibzeug der Elektrisirmaschinen angewendet wird.

4. Wismuth. (Marcasita.)

Das Wismuth kommt meist regulinisch in der Natur vor. Man gewinnt es durch Ausschmelzen seiner Erze. Es besitzt ein spec. Gewicht von 9.8, krystallisirt in röthlich-zinnweissen Würfeln und Octaëdern. Es ist sehr wenig dehnbar und lässt sich im Mörser zu feinem Pulver zerstoßen. Es schmilzt schon bei 260° und verwandelt sich bei der Glühhitze bei abgehaltener Luft in Dampf, der sich in Form dünner Metallblättchen anlegt.

Wismuth und Sauerstoff.

Man kennt ein Oxyd, welches die Eigenschaften einer Basis besitzt und eine höhere Oxydationsstufe, welche als Säure auftritt.

Wismuthoxyd (BiO^3). Es entsteht beim Erhitzen des Wismuths an der Luft als sogenannte Wismuthblumen, indem das Metall mit bläulicher Flamme verbrennt und das Oxyd, sich theilweise verflüchtigend, an kalte Körper in Form eines gelblichen, zarten Pulvers anlegt. Man erhält es auch durch Glühen des salpetersauren Wismuthoxyds. — Schmilzt man Wismuthoxyd mit Kalihydrat zusammen und entfernt nachher das Kali durch Aus-

waschen mit Wasser, so bleibt das Oxyd in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirt zurück.

Das Wismuthoxyd lässt sich leicht durch Kohle beim Erhitzen reduciren.

Wismuthoxydhydrat wird durch Fällen eines Wismuthoxydsalzes mittelst Kali erhalten. Es ist ein weisser, flockiger Niederschlag.

Wismuthoxydsalze.

Das Wismuthoxyd löst sich in Säuren leicht auf und bildet damit Wismuthoxydsalze. Auch das metallische Wismuth wird durch die stärkeren Säuren unter Wasserstoffentwicklung in Oxydsalz verwandelt.

Die meisten Wismuthoxydsalze sind in wenig Wasser ohne Zersetzung löslich, mit vielem Wasser zerlegen sie sich in basische Verbindungen, welche niederfallen, und in saure, welche gelöst bleiben. Durch dieses Verhalten sind sie am auffallendsten charakterisirt.

Alkalien fällen aus den Salzen weisses Oxydhydrat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist. Schwefelwasserstoff erzeugt unter allen Umständen einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelwismuth.

Schwefelsaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}^3, 3 \text{SO}^3$). Entsteht beim Auflösen und Abdampfen des Wismuths in erwärmter concentrirter Schwefelsäure unter Entweichung von schwefliger Säure als eine krystallinische Masse. Wasser entzieht dem Salze zwei Atom Säure, so dass basisches, einfach-schwefelsaures Wismuthoxyd entsteht.

Salpetersaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}^3, 3 \text{NO}^5$). Metallisches Wismuth oxydirt und löst sich sehr leicht in concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas und Untersalpetersäure. Man erhält eine farblose Lösung, welche beim Abdampfen grosse, wasserhelle Krystalle von dreifach-salpetersaurem Wismuthoxyd anschiessen lässt. Dieses neutrale Salz löst sich in wenig Wasser ohne Zersetzung auf. Durch bedeutendere Mengen desselben wird es in eine saure und eine basische Verbindung zersetzt.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd (einfach-salpetersaures Wismuthoxyd. Magisterium Bismuthi. Bismuthum subnitricum praecipitatum). Diese Verbindung wird erhalten, wenn man neutrales salpetersaures Wismuthoxyd in wenig Wasser löst und die Lösung in eine grössere Menge von Wasser, am besten in heissgemachtes, unter beständigem Umrühren giesst. Es schlägt sich dabei das basische Salz als zartes, lockeres Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen und Trocknen eine glänzend schneeweisse Masse bildet, die aus feinen Nadeln und Schuppen zusammengesetzt ist.

Wismuthsäure *). (Wismuthhyperoxyd.)

Die Wismuthsäure entsteht beim Behandeln des Wismuthoxyds mit unterchlorigsauren Alkalien in der Siedhitze. Man entzieht der Masse durch verdünnte Salpetersäure des Alkali, wobei die Wismuthsäure als schweres braunes Pulver zurückbleibt.

Durch Glühen zerfällt sie leicht in Sauerstoff und Wismuthoxyd. — Gegen Salzsäure verhält sie sich, wie ein Hyperoxyd, indem sie daraus Chlor entwickelt. Man kennt nur wenige Verbindungen der Säure, welche als Doppelsalze zu betrachten sind, bestehend aus wismuthsaurem Alkali und wismuthsaurem Wismuthoxyd.

Wismuth und Schwefel.

Man kennt zwei Verbindungen beider Elemente.

1. Zweifach-Schwefelwismuth. BiS^2 .
2. Dreifach-Schwefelwismuth. BiS^3 .

Die erste Verbindung wird erhalten, indem man Wismuth mit Schwefel im Ueberschuss zusammenschmilzt und längere Zeit glüht. Beim Erkalten entstehen quadratische, weissgraue, metallglänzende Säulen.

Das Dreifach-Schwefelwismuth findet sich zuweilen in der Natur in zweigliedrigen rhombischen Säulen krystallisirt als Wismuthglanz. Man erhält es künstlich nur als braunschwarzes Pulver, wenn Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Wismuthoxydsalzes geleitet wird.

*) Die Zusammensetzung der Wismuthsäure ist noch nicht genau bekannt. Wahrscheinlich ist sie BiO^3 .

Wismuth und Jod.

Dreifach-Jodwismuth entsteht durch Fällen eines Wismuthoxydsalzes mittelst Jodkaliumlösung als brauner krystallinischer Niederschlag.

Wismuth und Chlor.

Dreifach-Chlorwismuth (Wismuthbutter). Schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich das Wismuth mit Chlorgas unter Entwicklung einer bläulichen Flamme zu grauweissem Chlorwismuth. Die Masse ist undurchsichtig, von deutlich krystallinischem Gefüge.

Dieselbe Verbindung mit Wasser wird erhalten, wenn man die farblose Lösung des Wismuths in Königswasser, oder die des Wismuthoxyds in Salzsäure abdampft. Es bilden sich dabei säulenförmige Krystalle, welche beim Erhitzen in wasserfreies Chlorwismuth übergehen.

Das Chlorwismuth ist bei höheren Hitzegraden flüchtig und lässt sich unzersetzt destilliren. Mit Wasser zerlegt es sich in eine Verbindung von Wismuthoxyd und Chlorwismuth, sogenanntes Wismuthoxychlorid. (BiCl^3 , 2BiO^3)

Legirungen des Wismuths.

Das Wismuth verbindet sich mit vielen Metallen zu leichtflüssigen Metallgemischen, von denen das Rosen'sche besonders merkwürdig ist.

Man erhält es durch Zusammenschmelzen von 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn. Es stellt eine zinnweisse Masse dar, die so leichtflüssig ist, dass sie schon in siedendem Wasser schmilzt.

5. Kadmium.

Das Kadmium begleitet häufig die Zinkerze, wesshalb einige Zinksorten des Handels, namentlich einige englische und schlesische beträchtliche Mengen davon enthalten.

Man stellt das Kadmium aus käuflichem, kadmiumhaltendem Zink dar, indem man das Metallgemisch der Destillation in gusseisernen Gefäßen unterwirft. Zuerst geht fast nur Kadmium über, und man verwerthet darum besonders das zuerst erhaltene Metall auf

Kadmium. — Das noch Zink haltende Kadmium wird in Schwefelsäure gelöst und in die saure Lösung Schwefelwasserstoff so lange geleitet, als noch Schwefelkadmium niederfällt. Der Schwefelniederschlag wird gesammelt, getrocknet, in concentrirter Salzsäure gelöst und aus der Lösung des erhaltenen Chlorkadmiumkohlenensaures Kadmiumoxyd gefällt, welches getrocknet und mit Kohle in einer gusseisernen Retorte der Destillation unterworfen wird, wodurch man reines Kadmium als Destillat erhält.

Das Kadmium krystallisirt in Octaëdern, ist ein glänzendes, grauweisses Metall von grosser Weichheit und Biegsamkeit. Es schmilzt schon unter der Rothglühhitze und verflüchtigt sich später in Dampfform. Sein spec. Gew. beträgt 8,6.

Kadmium und Sauerstoff.

Es ist nur eine Oxydationsstufe des Kadmium bekannt.

Kadmiumoxyd (CdO). Das metallische Kadmium verbrennt an der Luft erhitzt zu Oxyd, welches sich als braungelber Rauch verflüchtigt und in der Kälte als braunrothes Pulver absetzt. Das einmal gebildete Oxyd ist bei keiner Temperatur flüchtig, weshalb seine Flüchtigkeit bei der Entstehung durch die Oxydation des Kadmiumdampfes zu erklären ist.

Kadmiumoxydhydrat entsteht beim Fällen eines Kadmiumsalzes durch Alkalien als weisser Niederschlag.

Kadmiumoxydsalze.

Die Kadmiumsalze sind meist farblos. Die in Wasser löslichen reagiren schwach sauer, schmecken widrig metallisch, adstringirend und wirken brechennerregend. — Durch Schwefelwasserstoff wird aus denselben hellgelbes Schwefelkadmium gefällt, welches seiner Farbe wegen mit Schwefelarsenik häufig verwechselt ist.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd. Es ist das einzige Salz des Kadmiums, das zuweilen angewendet wird. Man erhält es durch Auflösen des Metalls in verdünnter Schwefelsäure (wobei sich Wasserstoff entwickelt), und Abdampfen der wässrigen Lösung in Form wasserheller Säulen.

Kadmium und Schwefel.

In der Natur findet man es als Greenockit in sechsseitigen,

dunkelgelben Säulen krystallisirt. Künstlich dargestellt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Lösungen von Kadmiumsalzen, erscheint es als gelber Niederschlag, der sich in der Hitze zu einer blättrig-krystallinischen Masse zusammenschmelzen lässt.

Das künstliche Schwefelkadmium dient seiner Farbe wegen in der Malerei.

Kadmium und Chlor.

Chlorkadmium erhält man in wasserhaltigen Krystallen beim Auflösen des Kadmiums in Salzsäure und Abdampfen der Lösung. Die Krystalle verlieren in der Hitze ihr Wasser, schmelzen und lassen sich bei höherer Temperatur sublimiren.

6. Kupfer.

In der Natur kommt das Kupfer nicht selten, aber in geringer Menge gediegen vor. Meistens findet es sich als Oxydul, Oxyd, kohlensaures Oxyd (Malachit), sodann in Verbindungen oder in Mischungen mit andern Metallen, so im Kupferkies als Schwefelkupfer mit Schwefeleisen verbunden, im Buntkupfererz, Fahlerz und vielen andern Erzen.

Seine Gewinnung richtet sich nach dem zu verarbeitenden Material, und man hat demzufolge drei Methoden. Ist das Metall als Oxyd, oder als kohlensaures Salz vorhanden, so wird es im Schachtofen bloß mit Kohle niedergeschmolzen, ist es aber an Schwefel gebunden und namentlich mit andern Metallen verunreinigt, so bedarf es eines weitläufigern Verfahrens. In diesem Fall werden die Erze zuerst geröstet, um einen Theil des Schwefels und namentlich Arsen zu verflüchtigen, sodann mit Quarzsand gemengt im Schachtofen eingeschmolzen. Der Quarzsand schmilzt vorzugsweise mit den fremden Metalloxyden, namentlich Eisenoxyd zu einer Schlacke (kieselsaure Salze), welche oben schwimmt, während sich das metallische Kupfer am Boden des Ofens ansammelt. Das so erhaltene Metall ist aber noch unrein und brüchig, namentlich von einem Schwefelgehalt schwarzgefärbt (Schwarzkupfer), und bedarf daher noch verschiedener Reinigungen. Man bringt es auf Flammenherden einige Zeit in Fluss, wodurch sich die Beimischungen neben wenig Kupfer oxydiren

und als Schlacke obenauf schwimmen, während ein reineres, rothes Kupfer, das Garkupfer, erhalten wird.

Die beim Einschmelzen und Reinigen des Kupfers erhaltenen Schlacken sind so bedeutend kupferhaltig, dass sie noch weiter auf Kupfergewinnung verarbeitet werden.

Eine dritte Methode der Kupfergewinnung ist endlich die, welche bei der Verwerthung der Grubenwasser (Cämentwasser) befolgt wird. Die Wasser, welche sich in den Gruben der Kupferbergwerke ansammeln, enthalten, in Folge der Oxydation von Schwefelkupfer, viel schwefelsaures Kupferoxyd. Man legt in dieselbe Eisenstücke, welche dem Kupfer die Säure und Sauerstoff rauben, und es bilden sich neben schwefelsaurem Eisenoxydul, welches in Lösung bleibt, zusammenhängende reine Kupfermassen als Ueberzug um das Eisen. Diese Massen werden abgeschlagen und können sogleich als reines Kupfer, Cämentkupfer, verwerthet werden.

Das Kupfer besitzt eine rothe Farbe und bedeutenden Metallglanz. In der Natur kommt es in Würfeln und Octaëdern krystallisirt vor. Es ist sehr dehn- und streckbar, lässt sich daher leicht in Draht ausziehen, dabei aber elastisch und hart. Es schmilzt erst bei starker Rothglühhitze. Spec. Gew. 8,9.

Kupfer und Sauerstoff.

Es giebt zwei Verbindungen beider Elemente:

1. Kupferoxydul. Cu^2O .
2. Kupferoxyd. CuO .

Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich das Kupfer nicht mit dem Sauerstoff, in höheren Hitzegraden überzieht es sich mit einer dünnen Schicht, die anfangs gelb bis violett ist, später, bei Zunahme der Schicht in die Dicke, schwarzbraun bis schwarz wird. Diese Rinde, welche beim Schlage mit dem Hammer leicht abspringt, heisst Kupferhammerschlag und besteht zum Theil aus Kupferoxyd, zum Theil aus Kupferoxydul.

Wird das Kupfer an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so absorbirt es Sauerstoff, den es unter Aufblähen beim Erkalten grösstentheils wieder fahren lässt. In der Weissglühhitze ver-

brennt es an der Luft mit schöner grüner Flamme zu Kupferoxyd, welches sich dabei als sogenannte Kupferblumen sublimirt.

Ueberall, wo stärkere wasserhaltige Säuren auf Kupfer wirken, bildet sich Kupferoxyd, welches mit der Säure sich zu Oxydsalz vereinigt.

Kupferoxydul. In der Natur findet man es in Krystallformen des regulären Systems als Rothkupfererz. Künstlich kann es nicht krystallisirt erhalten werden. Glüht man Kupfer mit Kupferoxyd (als Gemisch aus gleichen Atomen), so erhält man die Verbindung als zusammenhängende, rothbraune Masse.

Als schönes, fast kupferrothes Pulver erhält man das Kupferoxydul bei der Zuckerprobe, wo man eine Zuckerlösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, alsdann so viel Kali hinzufügt, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst, und die Lösung erhitzt. Bei beginnender Siedhitze scheidet sich das Kupferoxydul als rothes Pulver aus *).

Mit Kohle erhitzt reducirt es sich leicht zu Metall; das Gleiche erfolgt, wenn man Wasserstoffgas über erhitztes Kupferoxydul leitet.

Mit Säuren vereinigt sich das Kupferoxydul sehr schwer zu Salzen, deren nur sehr wenige bekannt sind, da sich dasselbe im Contact mit Säuren leicht in Kupferoxyd verwandelt. Die wenigen Kupferoxydulsalze, welche man kennt, sind meist solche, die sich auf trockenem Wege bilden.

Kupferoxyd. Schon beim Glühen des Kupfers an der Luft überzieht sich dieses mit einer schwarzen Kruste von Kupferoxyd. Auch durch Glühen des salpetersauren Kupferoxyds bleibt das Oxyd zurück. Es ist ein schwarzes Pulver, das in der Weissglühhitze schmilzt und zu einer zusammenhängenden krystallinischen Masse erstarrt. Durch Kohle oder Wasserstoff wird es in der Hitze leicht zu Metall reducirt.

Kupferoxydhydrat. Es wird aus den Kupferoxydsalzen durch Zusatz von Alkalien als hellblauer Niederschlag erhalten, der sich im Uebermasse der Fällungsmittel leicht wieder auflöst. Kocht man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so wird er schwarz,

*) Siehe Th. II. Art. Zucker.

indem er sein Hydratwasser verliert. Auch beim längern Stehenlassen mit Wasser nimmt das schwarze Oxyd kein Wasser wieder auf.

Kupferoxydsalze.

Das Kupfer oxydirt sich leicht in Säuren und bildet damit Kupferoxydsalze. Auch das Oxyd ist leicht in Säuren löslich. — Die meisten Kupferoxydsalze sind hellblau oder hellgrün, wenn sie Krystallwasser enthalten, nach dem Verlust desselben werden sie weiss mit einem schwachen Stich in's grünliche. Die meisten sind im Wasser leicht löslich. Kali fällt aus ihnen hellblaues Kupferoxyd, welches sich im Ueberschuss von Kali wieder löst. — Ammoniak färbt ihre Lösungen intensiv blau. — Cyaneisenkalium fällt aus ihnen rothbraunes Cyaneisenkupfer. — Zusatz von Schwefelwasserstoff bewirkt unter allen Umständen sogleich einen rein schwarzen Niederschlag von einfach Schwefelkupfer.

Kohlensaures Kupferoxyd. Es ist nicht für sich bekannt, sondern nur als kohlensaures Kupferoxydhydrat. In der Natur findet es sich in smaragdgrünen Massen, oft krystallisirt, als Malachit. Künstlich wird es erhalten, wenn man ein Kupferoxydsalz mit kohlensaurem Alkali fällt. Der Niederschlag ist grünblau, wird aber beim Erhitzen schwarz, indem er sein Hydratwasser und seine Kohlensäure verliert. Dasselbe geschieht beim Erhitzen mit Kalilauge.

Ein basisch kohlensaures Kupferoxyd kommt als Kupferlasur, Bergblau vor.

Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol, blauer Vitriol.) Man erhält dieses Salz auf zweierlei Weise:

- 1) Schwefelkupfer wird an der Luft geröstet, und das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd mit Wasser ausgezogen und abgedampft.
- 2) Man löst Kupferspähe in verdünnter Schwefelsäure auf und dampft die erhaltene Lösung ab.

Das schwefelsaure Kupferoxyd besitzt eine lasurblaue Farbe und krystallisirt im ein- und eingliedrigen Systeme. Beim Trocknen verliert das Salz sein Krystallwasser und verwandelt sich in

ein weissliches Pulver, welches sich in feuchter Luft unter Aufnahme von Wasser wieder bläut.

Salpetersaures Kupferoxyd. Durch Auflösen des Kupfers in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung erhält man eine blaugrüne Masse, welche aus feinen Nadeln besteht. Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Salzes schießen bei starker Abkühlung grössere Krystalle an. Das Salz zerfliesst an der Luft. Bei gelindem Glühen zersetzt es sich und hinterlässt schwarzes Kupferoxyd.

Es ist eine häufige Verunreinigung des Höllesteins und daher seine Kenntniss wichtig. Siehe hierüber den Höllestein.

Arsenigsures Kupferoxyd. Es stellt ein schön zeisigrünes Pulver dar, welches durch Vermischen von arsenigsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten wird.

Kupfer und Schwefel.

Den beiden Oxydationsstufen entsprechen zwei Schwefelverbindungen des Kupfers.

1. Halbschwefelkupfer. Cu_2S .
2. Einfachschwefelkupfer. CuS .

Halbschwefelkupfer, Kupfersulfür. Die Affinität des Schwefels zum Kupfer ist so bedeutend, dass sich beim Zusammenreiben beider schon eine schwarze Verbindung von Halbschwefelkupfer bildet. Bei mässiger Erwärmung geht die Vereinigung unter Feuererscheinung vor sich.

Die niedrigste Schweflungsstufe des Kupfers findet sich in der Natur als Kupferglanz, in dunkelbleigrauen zweigliedrigen Krystallen. An der Luft erhitzt, schmilzt das Halbschwefelkupfer leicht und geht unter Aufnahme von Sauerstoff in schwefelsaures Kupferoxyd über, dem etwas schwefligsaures und freies Kupferoxyd beigemischt ist.

Einfach Schwefelkupfer, Kupfersulfid. Es entsteht als schwarzer Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Kupfersalz. — Das frischgefällte Schwefelkupfer zieht begierig Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich unter Ausscheidung von Schwefel in schwefelsaures Kupfer-

oxyd. Dasselbe findet statt, wenn das getrocknete Schwefelkupfer an der Luft erhitzt wird.

Kupfer und Jod.

Es ist nur eine Verbindung beider Elemente bekannt.

Halbjodkupfer, Kupferjodür. (Cu^2J .) Schon durch Zusammenreiben von feinen Kupferspänen mit Jod bildet sich diese Verbindung. Man erhält sie durch Fällen einer Lösung von einfach Chlorkupfer in verdünnter Salzsäure, oder eines Kupferoxydsalzes in Wasser mittelst wässrigem Jodkalium. Im letzten Fall wird etwas Jod in Freiheit gesetzt.

Das Halbjodkupfer bildet einen hellbraunen Niederschlag. — Beim Glühen mit Braunstein zerlegt es sich in Joddampf und Kupferoxyd. Man benützt dieses Verhältniss zur Gewinnung des Jods auf den Mutterlaugen, welche nach dem Auskrystallisiren der Soda von den Salzen der eingäscherten Strandpflanzen zurückbleiben, indem man aus ihnen zuerst Halbjodkupfer darstellt und dieses auf die angegebene Weise zerlegt.

Kupfer und Chlor.

Kupfer und Chlor verbinden sich in zwei Verhältnissen miteinander, welche den Oxydationsstufen entsprechen. Beide Verbindungen bilden sich gemischt miteinander, wenn man Kupfer in Chlorgas erwärmt, wobei sich ein schönes rothes Licht erzeugt.

Halbchlorkupfer, Kupferchlorür. Es wird erhalten durch Glühen von Einfachchlorkupfer und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser (um noch unzersetztes Einfach-Chlorkupfer zu entfernen). Oder man schüttelt Kupferfeile, Einfach-Chlorkupfer und concentrirte Salzsäure miteinander, bis die Lösung farblos geworden ist, filtrirt dieselbe in Wasser und sammelt den erhaltenen weissen Niederschlag.

Salzsäure löst die Verbindung auf und lässt sie beim Vermischen mit Wasser wieder ausfallen. — Das trockene Halbchlorkupfer schmilzt beim Erhitzen und gesteht zu einer krystallinischen Masse, die bei schnellem Erkalten dunkelbraun, bei langsamem hellgelb ist.

Einfach-Chlorkupfer, Kupferchlorid. Durch Auflösen von Kupfer in Salpetersalzsäure, oder in Salzsäure bei Einwirkung der Luft, oder durch Auflösen des Kupferoxyds in Salzsäure

erhält man eine grüne Lösung, die bei gehöriger Concentration und Abkühlung viergliedrige Krystalle von Einfach-Chlorkupfer liefert. Dieselben sind grün und zerfließen an der Luft. Nach dem Glühen hinterlässt die Verbindung Halbchlorkupfer.

Kupfer und Arsenik.

Metallisches Arsenik oder Arsenige Säure mit blankem Kupfer erhitzt, bilden mit einander eine weisse, metallglänzende, leicht brüchige Masse, sogenanntes Weisskupfer.

Diese Reaktion der Arsenverbindungen wurde früher hauptsächlich zur Entdeckung des Arsens, selbst bei gerichtlichen Untersuchungen, angewandt.

Doppelsalze des Kupfers.

Die Kupferoxydsalze haben eine Neigung zur Bildung von Doppelsalzen. Namentlich verbinden sie sich gern mit den entsprechenden Ammoniakverbindungen. Einige derselben sind officinell, wie das basisch-schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak und das Chlorkupfer-Ammoniak.

Man stellt diese Verbindungen dar, indem man die einfachen Kupferoxydlösungen mit Ammoniak versetzt und zur Krystallisation abdampft. Es sind blaue, in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

Legirungen des Kupfers mit Metallen.

Zink und Kupfer zusammengeschmolzen, liefern zwei wichtige Produkte, den Tombak (mit der geringsten Menge Zink) und das Messing (mit grösserer Menge Zink).

Der Tombak ist gelbroth, dem Golde ähnlich, und in der Kälte so ductil, dass man daraus unächttes Blattgold schlägt. In der Hitze ist er spröde. — Das Messing ist hellgelb, weniger streckbar als Tombak.

Mit Zink liefert das Kupfer durch Zusammenschmelzen ebenfalls sehr viel gebrauchte Mischungen, das Kanonenmetall und das Glockengut. Das erstere enthält fast doppelt so viel Kupfer, als das zweite.

Zink, Nickel und Kupfer (2 Th. Kupfer, 1 Th. Nickel und 1 Th. Zink) liefern das vielfach angewandte Neusilber, Argentan, Packfong. Es ist dem Silber sehr ähnlich, aber dunkler, mehr

grau, biegsamer, auch härter als dieses. An der Luft läuft es leicht gelb an.

Rückblick auf die Silbergruppe.

Alle hierher gehörigen Metalle, mögen sie als Oxyde, als Chlorverbindungen u. s. w. in Lösung, oder als unlösliche Salze vorhanden sein, werden stets durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart freier Säure, oder freier Alkalien in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt. Da alle diese Niederschläge eine fast gleiche Farbe, mit Ausnahme des Schwefelcadmiums besitzen, so sind noch weitere Reaktionen zu ihrer Unterscheidung nothwendig. Hat man sich daher bei einer etwaigen analytischen Untersuchung überzeugt, dass man es mit einer Metallverbindung aus dieser Gruppe zu thun hat, so sucht man die einzelnen Metalle nach ihren charakteristischen Reaktionen auf.

Sehr wichtig sind die Reaktionen vor dem Löthrohr, indem alle Metallverbindungen dieser Gruppe vor demselben mit Soda und Kohle (mag die Verbindung sein, welche sie will) stets regulinisches Metall liefern, das die Eigenschaften hat, welche bei den einzelnen beschrieben sind. Ist die Verbindung ein blosses Oxyd, so gelingt die Reduktion ohne Soda, weil in diesem Falle keine Säure zu binden ist.

1) *Silber*. Alle seine löslichen Verbindungen geben mit Salzsäure oder mit Chlormetallen einen weissen, käsigen, in Säuren unlöslichen Niederschlag, der sich in Ammoniak löst und durch Säuren wieder ausfallen lässt. Mit Soda vor dem Löthrohr liefern sie ein dehnbares, glänzendes Silberkorn.

2) *Blei*. Auch seine Lösungen geben mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, doch ist dieser nicht flockig, sondern deutlich krystallinisch. Von dem ähnlichen Chlorsilber unterscheidet er sich durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak, ferner dadurch, dass er in heissem Wasser sich auflöst, und beim Erkalten wieder ausscheidet. — Eine weitere sichere Reaktion auf in Wasser gelöste Bleiverbindungen ist noch die, dass Schwefelsäure in ihnen einen weissen, pulvrigen Niederschlag erzeugt. — Mit Soda vor dem Löthrohr entsteht ein weisses, glänzendes Metallkorn, das sich in der Oxydationsflamme wieder in gelbes Oxyd verwandelt.

3) *Quecksilber*. Alle Quecksilberverbindungen sind sehr leicht dadurch zu erkennen, dass sie mit kohlen saurem Natron in einer Glasröhre gemengt beim Erhitzen derselben im obern kältern Theile der Röhre einen Metallspiegel erzeugen, der aus feinen Quecksilberkügelchen besteht. Schwefelwasserstoff fällt die Quecksilbersalze in einer charakteristischen Nuancirung von weiss, bis braun, und zuletzt schwarz. Das entstandene Schwefelquecksilber löst sich nicht in kochender Salpetersäure.

a. *Quecksilberoxydulverbindungen* schliessen sich in ihren Reaktionen dadurch an das Blei und Silber an, dass in ihren Lösungen Salzsäure und lösliche Chlorometalle einen weissen Niederschlag von Halbchlorquecksilber (Calomel) erzeugen. Dieser Niederschlag unterscheidet sich vom Chlorsilber durch Ammoniakflüssigkeit, welche ihn nicht löst, sondern schwarz färbt, indem sich Oxydul abscheidet.

Vom Chlorblei ist er durch seine pulvrige Beschaffenheit und Unlöslichkeit, selbst in heissem Wasser, unterschieden. — Ausserdem giebt auch die ursprüngliche Lösung mit Schwefelsäure keinen unlöslichen Niederschlag.

b. *Quecksilberoxydverbindungen* unterscheiden sich von den Quecksilberoxydulverbindungen dadurch, dass ihre Lösungen nicht durch Salzsäure gefällt werden; dass Ammoniak in ihnen keinen schwarzen, sondern einen rothen Niederschlag (Quecksilberoxyd) bildet.

4) *Wismuth*. Schwefelwasserstoff fällt die Wismuthverbindungen braunschwarz. Alkalien fällen sie weiss. Ihre neutralen und schwachsauren Lösungen werden durch Wasser weiss gefällt, bei grosser Verdünnung milchig getrübt. Dieses Verhältniss dient zur näheren Untersuchung des dunkelbraunen Schwefelniederschlags. Man sammelt denselben, oxydirt ihn mit Salpetersäure, dampft die salpetersaure Lösung ab, löst in schwachsaurem Wasser den Rückstand und setzt Wasser in grösserer Menge zu. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist der zu untersuchende Schwefelniederschlag bestimmt Schwefelwismuth. Die Wismuthverbindungen geben bei der Reduktion mit dem Löthrohr ein graues Metallkorn, welches seiner Sprödigkeit wegen unter dem Hammer

zerspringt. In der Oxydationsflamme lässt sich dasselbe wieder in Oxyd verwandeln, welches die Kohle braun beschlägt.

5) *Kadmium*. Es ist mit Bestimmtheit hinlänglich dadurch charakterisirt, dass seine Lösungen durch Schwefelwasserstoff hellgelb gefällt werden, und dass dieser hellgelbe Niederschlag weder in Alkalien, noch in Schwefelalkalimetallen, wie in Schwefelammonium unlöslich ist. Durch das letztgenannte Verhalten, unterscheidet es sich wesentlich vom Arsenik und Antimon.

6) *Kupfer*. Schwefelwasserstoff fällt aus seinen Lösungen schwarzes Schwefelkupfer. Seine Lösungen sind meist blau und werden durch Ammoniak intensiver blau gefärbt. Kali verursacht in denselben einen blaugrünen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der beim Kochen schwarz wird, indem sich Oxyd bildet. Feorocyankalium bringt einen braunrothen Niederschlag hervor.

Vor dem Löthrohre werden die Kupferverbindungen durch Soda und Kohle zu rothen Metallfittern reducirt, die sich gern in die Kohle hineinsaugen. Man sieht sie daher erst, wenn diese an der Oberfläche abgeschabt, und aus dem erhaltenen Pulver durch Schlämmen mit Wasser die Kohle entfernt wird.

Fragen über die Metalle der Silbergruppe.

1. Silber.

Wie wird reines Silber dargestellt?

Man löst das unreine Metall in Salpetersäure, fällt aus der Lösung mit Salzsäure oder Kocksalz Chlorsilber, wäscht den Niederschlag und trägt ihn nach dem Trocknen in glühendes kohlen-saures Kali ein. Es entweicht die Kohlensäure und der Sauerstoff des Kali, während das Chlor an das gebildete Kalium geht und metallisches Silber sich ausscheidet.

Wie macht man Höllestein?

Man löst reines Silber in Salpetersäure, dampft die Lösung ab, schmilzt das erhaltene salpetersaure Silber und gießt es in Formen.

Wie macht man aus Kupfer haltendem Silber Höllestein?

Man löst das Metall in Salpetersäure, dampft die Lösung ab und glüht, bis das Kupfersalz sich zersetzt und alles Kupfer als

unlösliches Oxyd sich ausgeschieden hat. Von diesem trennt man das Silbersalz durch Auflösen, Filtriren u. s. w.

2. Quecksilber.

Wie stellt man Quecksilber gewöhnlich dar?

Man mischt den natürlichen Zinnober mit Eisenfeile oder Kalk und destillirt aus der Masse das Quecksilber.

Wie reinigt man Quecksilber von Blei, Zinn u. s. w.?

Durch Schütteln mit etwas Salpetersäure, wodurch die fremden Metalle als Oxyde abgeschieden werden, oder durch Destillation des Quecksilbers.

Wie wird Quecksilberoxyd gemacht?

Man glüht salpetersaures Quecksilberoxyd gelinde, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr entweichen.

Was wird aus dem Quecksilberoxyd beim Glühen?

Es zerfällt in Quecksilber und Sauerstoff.

Unter welchen Bedingungen bilden sich Quecksilberoxydulsalze und wann Oxydsalze?

Behandelt man Quecksilber mit einer Säure, in der es löslich ist der Art, dass Quecksilber im Ueberschuss vorhanden ist, und geht der Prozess in der Kälte vor sich, so entsteht Oxydulsalz. Ist aber Säure überschüssig und geht die Lösung in höherer Temperatur vor sich, so bildet sich Oxydsalz.

Was ist der Mercurius Hannemanni, und wie wird er bereitet?

Er ist Quecksilberoxydul mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt, und entsteht, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul mit Ammoniak versetzt, als schwarzer Niederschlag.

Wie wird Einfach-Chlorquecksilber dargestellt?

Man unterwirft ein Gemisch von Chlornatrium und schwefelsaurem Quecksilberoxyd der Sublimation.

Wie wird Kalomel dargestellt?

Man sublimirt ein Gemisch von gleichen Atomgewichten Quecksilber mit Einfach-Chlorquecksilber und reinigt das erhaltene Sublimat durch Auswaschen.

Oder man fällt Quecksilberoxydullösungen mit Salzsäure und sammelt den erhaltenen Niederschlag.

Was ist der weisse Präcipitat und wie wird er gemacht?

Es ist eine Verbindung von Quecksilberamid mit Chlorquecksilber und wird erhalten, indem man eine Lösung von Alembrosalz (gleiche Theile Sublimat und Salimak) mit kohlensaurem Natron fällt.

Wie nennt man die Legirungen des Quecksilbers mit andern Metallen?

Amalgame.

3. Blei.

Wie wird das Blei gewonnen?

Durch Ausschmelzen aus dem Bleiglanz, nach dem Rösten desselben, mit Kohle und Kalk.

Welche Oxydationsstufen des Bleis sind bekannt?

Das Bleioxyd, oder die Glätte; das Hyperoxydul, auch Menige genannt und das Hyperoxyd.

Wie unterscheiden sich die drei Oxydationstufen durch die Farbe?

Das Oxyd ist gelbroth, das Hyperoxydul purpurroth, das Hyperoxyd braun.

Was ist Bleiweiss?

Basisch kohlensaures Bleioxyd, oder kohlensaures Bleioxyd mit Bleioxydhydrat.

Wie wird Bleiweiss dargestellt?

Durch Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von basisch-essigsäurem Bleioxyd.

4. Wismuth.

Welche Oxydationsstufen des Wismuth sind bekannt?

Ein Wismuthoxyd und ein Hyperoxyd (Wismuthsäure).

Wodurch zeichnen sich die Wismuthoxydsalze aus?

Sie zerfallen mit Wasser in saure, lösliche und in basische, unlösliche Verbindungen, wesshalb sich aus ihren Lösungen bei Zusatz von Wasser ein Niederschlag bildet.

Wie wird das Magisterium Bismuthi gemacht?

Man setzt zu neutralem salpetersauren Wismuthoxyd Wasser und sammelt den Niederschlag.

5. Kadmium.

Wie unterscheidet sich das Kadmium von den meisten Metallen?

Seine Schwefelverbindung ist hellgelb, während die der meisten andern Metalle dunkle Farben besitzen.

Wie unterscheidet sich Schwefelcadmium vom Schwefelarsen?

Schwefelcadmium ist in Ammoniak und Schwefelammonium unlöslich, Schwefelarsen darin leicht löslich.

6. Kupfer.

Welche Erze liefern hauptsächlich Kupfer?

Der Malachit, die Kupferlasur und der Kupferkies.

Wodurch unterscheidet sich das Kupfer von allen andern Metallen?

Es hat allein eine rothe Farbe.

Wie sieht Kupferoxydul aus, und wie wird es gemacht?

Es besitzt eine hellrothe Farbe. Man stellt es dar, indem man schwefelsaure Kupferoxydlösung mit Kali und Zucker unter Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit versetzt, wobei es als Puer niederfällt.

Wie unterscheidet sich in seinem chemischen Charakter das Kupferoxydul vom Oxyd?

Das Oxydul hat fast gar keine Neigung Salze zu bilden, und zersetzt sich mit Säuren, während das Oxyd eine Basis ist, die sich mit Säuren zu sehr beständigen Salzen vereinigt.

Wie kann man Kupfersalze leicht erkennen?

Ein in ihre Lösung getauchter blanker Eisenstab überzieht sich sogleich mit einem dünnen rothen Ueberzuge von metallischem Kupfer.

Was wird aus dem Kupferoxydhydrat beim Kochen?

Das blaugrüne Pulver wird schwarz, indem es sein Hydratwasser verliert.

Was ist Scheel'sches Grün?

Arsenigsäures Kupferoxyd, welches seiner schönen Farbe wegen in der Malerei häufig angewendet wird.

Was ist Neusilber?

Eine Legirung von Kupfer mit Nickel und Zink.

2. Arsengruppe.

Diese Gruppe umfasst Arsenik, Antimon, Zinn, Gold, Platina*).

Charakter der Gruppe. Diese Metalle werden aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, aber nicht aus der alkalischen, weil der Schwefelniederschlag sich in Alkalien und Schwefelalkalimetallen wiederum löst. Alle hierhin gehörigen Metalle haben verschiedene Neigung Säuren zu bilden, und selbst ihre Schwefelverbindungen haben einen elektronegativen Charakter, d. h. sie verbinden sich mit Sulfobasen zu Sulfosalzen. Z. B. Schwefelantimon mit Schwefelkalium zu Schwefelantimon-Schwefelkalium. Diese Sulfosalze sind im Wasser löslich, und da in alkalischen Flüssigkeiten, welche ein Metall dieser Gruppe enthalten, bei Einleiten von Schwefelwasserstoff solche Verbindungen entstehen, so werden diese Metalle daraus nicht gefällt.

*) Die dem Platin ähnlichen Metalle, Palladium, Iridium u. s. w. welche hierhin gehören sind ihres seltenen Vorkommens halber in diesem Buche nicht abgehandelt.

Die Löslichkeit des Schwefelniederschlags dieser Metalle in Schwefelammonium dient dazu, sie von denen der Silbergruppe zu trennen. Hat man solche gemischt in der sauren Lösung, so fällt man sie durch Schwefelwasserstoff aus, sammelt die gemischten Niederschläge und digerirt sie mit Schwefelammonium. Hierdurch werden die Metalle der Arsengruppe in Lösung gebracht, während die der Silbergruppe ungelöst bleiben.

I. Arsen.

Das Arsen kommt natürlich zuweilen gediegen, sehr häufig aber in Verbindungen, namentlich Schwefelverbindungen vor. Am reichhaltigsten an Arsen ist der Arsenikalkies eine Verbindung von Arsen-Eisen mit Schwefeleisen.

Aus dem Arsenikalkies wird das Arsen durch Sublimation in geschlossenen Gefäßen gewonnen, wobei Schwefeleisen zurückbleibt und das Arsen sich in Form einer schwarzen krystallinischen Rinde anlegt. Dieses erste Arsen wird fälschlich im Handel „Cobaltum“, auch Fliegenstein genannt, und ist unter diesem Namen in den Officinen vorrätig.

Das Arsen krystallisirt in schwarzen, glänzenden Rhomboëdern. Es besitzt ein spec. Gew. von 5, 6. Schon unter der Rothglühhitze verwandelt es sich ohne zu schmelzen in Dampf. — An der Luft erhitzt, verbreitet es einen höchst widrigen, dem Knoblauch nicht unähnlichen Geruch.

Was den chemischen Charakter des Arsens anlangt, so ist eine entschiedene Analogie mit dem Phosphor darin ausgesprochen, wesshalb viele Chemiker dasselbe zu den Metalloiden zählen. Das Verhalten der Arsenmetalle, der Arsenwasserstoff, die Arsensäuren, der Isomorphismus der arsen- und phosphorsauren Salze, so wie noch andere minder wichtige Momente, rechtfertigen eine solche Ansicht hinlänglich. In diesem Werke musste das Arsen trotzdem bei den Metallen abgehandelt werden, weil seine analytischen Verhältnisse diesen Platz in Anspruch nehmen. Ueber seine Stellung zum Antimon s. b. Letzterem.

Arsen und Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen beider Elemente mit einander bekannt:

1. Arsenige Säure. As O³.
2. Arsensäure. As O⁵.

Arsenige Säure. Sie entsteht überall, wo Arsenik an der Luft erhitzt wird. Man gewinnt sie durch Rösten der arsenhaltenden Erze, namentlich des Arsenikalkieses an der Luft. Der Prozess wird im Flammenofen vorgenommen, der einen langen, horizontalen Schornstein hat, welcher mit vielen Kammern versehen ist, in denen sich die arsenige Säure ansammelt. Man nennt den Rauchfang „Giftgang“ und die darin liegenden Kammern „die Giftkammern“. Im Anfange erhält man ein sehr unreines Präparat, das mit Schwefelarsenik und Arsenmetall verunreinigt ist. Man reinigt daher dasselbe durch nochmalige Sublimation unter Zusatz von etwas Alkali, welches den Schwefel bindet.

Nach der zweiten Sublimation bildet die arsenige Säure zusammenhängende weisse, fast durchsichtige, glasartige Krusten, welche bald weiss und undurchsichtig werden, indem sich die amorphe Masse in eine krystallinische verwandelt.

Die arsenige Säure, wie sie im Handel vorkommt, stellt entweder grössere, porzellanartige Massen, von muschligem und glänzendem Bruche dar, oder ein weisses, schweres Pulver, welches man gewöhnlich „Giftmehl“ nennt. Sie löst sich im Wasser, in 12 Th. kochendem und 30 Th. kaltem. Die wässrige Lösung setzt beim Erkalten zweigliedrige Säulen *) als Krystalle ab. — Die Lösung ist wasserhell und reagirt schwach sauer. Sie schmeckt metallisch, unangenehm süsslich. — Schwefelwasserstoff bringt in der Lösung eine gelbe Farbe hervor, und bei Zusatz einer stärkeren Säure, wie Salzsäure einen gelben Niederschlag. — Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak verursacht die Fällung eines zeisiggrünen Niederschlags von Scheel'schem Grün. — Salpetersaures Silberoxyd fällt die Lösungen der arsenigen Säure auf Zusatz von sehr wenig Ammoniak hellgelb. — Mit Säuren und Zink entwickelt sich aus der arsenigen Säure Arsenwasserstoffgas, welches an seinem eigenthümlichen Verhalten leicht zu erkennen ist. (S. Arsenwasserstoff.)

*) Durch Sublimation erhält man reguläre Octaëdern und Tetraëdern. Es ist daher die arsenige Säure ein Beispiel von Polymorphismus, da man sie in zwei Krystallformen und einmal amorphen Zustande darstellen kann.

Die arsenige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, verwandelt sich aber noch leichter, als das Arsenmetall in Dampf (b. 180° C). Derselbe riecht nicht nach Knoblauch, nur wenn er sich reducirt, entsteht dieser Geruch. (Er wird überall wahrgenommen, wo Arsenmetall sich oxydirt oder arsenige Säure reducirt wird.)

Die arsenige Säure scheint sich nur mit Basen verbinden zu können. Man hat von Arsenoxydsalzen, Verbindungen von arseniger Säure mit andern Säuren, in denen die erste die Stelle einer Basis vertritt, gesprochen, allein mit Unrecht. Die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser wird zwar durch einige Säuren erhöht, aber es ist kein Grund vorhanden, desshalb Arsenoxydsalze anzunehmen. Dadurch, dass die arsenige Säure keine salzfähige Basis ist, unterscheidet sich das Arsen hinsichtlich seines chemischen Charakters wesentlich vom Antimon, dessen Oxyd basische Eigenschaften besitzt. Im Uebrigen herrscht zwischen beiden Metallen eine auffallende Analogie.

Arsenigsäure Salze.

Mit salzfähigen Basen vereinigt sich die arsenige Säure zu Salzen, wovon die der Alkalien in Wasser löslich, die der alkalischen Erden und der Oxyde der Schwermetalle meist unlöslich sind. Viele von ihnen besitzen charakteristische Farben, andere sind farblos. In ihren Lösungen zeigen sie die Reaktionen der arsenigen Säure mit den bekannten Reagentien. Namentlich geben sie auf Zusatz von Salzsäure mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag. Auch entwickeln sie mit Salzsäure und Zink Arsenwasserstoffgas. Mit Kohle erhitzt werden sie theils in Arsenmetalle verwandelt, theils verlieren sie ihr Arsen und verwandeln sich in Metalloxyde.

Arsenigsäures Kali. Kali löst die arsenige Säure reichlich auf, indem es sich damit zu arsenigsäurem Kali verbindet. Auch kohlen-säures Kali thut dasselbe, doch verliert dieses seine Kohlen-säure erst in der Siedehitze leicht und vollständig. (Anfangs bildet sich neben arsenigsäurem Kali doppelkohlen-säures Kali.) Die in der Hitze gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten etwas arsenige Säure wieder aus. Dampft man die alsdann zurückblei-

bende Lösung, welche alkalisch reagirt, ab, so erhält man das Salz als eine gummiartige Masse.

Die Lösung dieses Salzes mit unerheblichen Zusätzen versehen, ist die officinelle *Solutio arsenicalis Fowleri*.

Arsenigsäure alkalische Erden. Lösungen von Baryt- und Kalksalzen fallen aus der arsenigen Säure arsenigsauren Baryt oder Kalk als weisses Pulver, wesshalb diese wohl zu Reagentien auf die arsenige Säure benützt werden.

Arsenigsäures Quecksilberoxydul entsteht als weisser Niederschlag beim Fällen eines löslichen arsenigsauren Salzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Arsenigsäures Silberoxyd bildet sich als gelber Niederschlag, wenn arsenige Säure aus schwach alkalischen Lösungen durch Silbersolution gefällt wird.

Arsenigsäures Kupferoxyd *). Zeisiggrünes Pulver, welches in der Malerei sehr häufig als Schael'sches Grün angewandt wird. (S. b. Kupfer.)

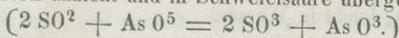
Arsenigsäures Eisenoxyd. Bringt man Arsenige Säure und Eisenoxydhydrat zusammen, so erhält man dieses Salz als eine braune, im Wasser unlösliche Masse. Wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes giebt man bei Vergiftungen mit arseniger Säure das Eisenoxydhydrat als Gegengift.

Arsensäure. (Arseniksäure.) Sie entsteht durch Oxydation des Arsen und der arsenigen Säure, mittelst stark oxydirender Mittel, wie Salpetersäure, Salpetersalzsäure, Salpeter u. s. w. Man stellt sie dar, indem man arsenige Säure in Salpetersäure löst, abdampft und glüht. Es bleibt dabei eine weisse, undurchsichtige Masse zurück, welche Wasser aus feuchter Luft anzieht und zerfließt, sich auch leicht im Wasser löst. Wird die Lösung nur bis zur Syrupconsistenz abgedampft und in verschlossenen

*) Tapeten, welche mit dieser Farbe übertüncht sind, sollen in feuchten Wohnungen etwas Arsenwasserstoff entwickeln. Man will dieses in Folge von leichten Vergiftungssymptomen, welche an Menschen beobachtet worden sind, die sich in solchen Räumen aufhielten, schliessen, um so mehr, als die Symptome nach Entfernung der Tapeten schwanden. Vielleicht springt aber nur Lack solcher feuchtgewordener Tapeten in der Wärme und es entsteht ein arsenhaltiger Staub im Zimmer, indem sich die Farbe abblättert und abreibt.

Gefässen sich selbst überlassen, so erhält man grosse Krystalle, welche Wasser enthalten. — Die Lösung schmeckt sehr sauer und röthet das Lackmuspapier stark. — Bei gewöhnlicher Glühhitze ist die Säure nicht flüchtig und zersetzt sich nicht, in starker zerfällt sie in arsenige Säure und Sauerstoff.

Die Arsensäure ist eins der heftigsten Gifte für alle Organismen, sie wirkt noch zerstörender, als die arsenige Säure. Kohle reducirt in der Hitze die Arsensäure zu Metall. Dasselbe bewirken Wasserstoffgas und einige Metalle. Kocht man ihre Lösung oder ihre Verbindungen mit wässriger, schwelliger Säure, so wird sie in arsenige Säure verwandelt, indem die schwellige Säure zwei Atom Sauerstoff anzieht und in Schwefelsäure übergeht.



Durch Schwefelwasserstoff, selbst bei Zusatz von Salzsäure, entsteht erst beim längern Stehen in der Lösung der Arsensäure ein blassgelber Niederschlag von fünffach Schwefelarsen. — Salpetersaure Silberoxydlösung bringt darin einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd hervor. Mit Zink und Salzsäure liefert die Arsensäure kein Arsenwasserstoffgas. Will man solches zur Nachweisung des Arsens aus der Verbindung entwickeln, so muss zuvor die Lösung mit schwelliger Säure gekocht werden, um die Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln.

Verbindungen der Arsensäure mit Wasser.

Die Arsensäure verbindet sich mit verschiedenen Mengen Wasser und es entstehen dadurch Verbindungen, welche sich gegen Reagentien verschieden verhalten und auch verschiedene Mengen von Basis bei der Bildung von Salzen aufnehmen. Diese Verbindungen erzeugen sich unter ähnlichen Verhältnissen, wie die drei bekannten Arten der Phosphorsäure, sind auch diesen so vollkommen analog, dass die für jene gültigen Namen hierher übertragen sind. Man unterscheidet demnach eine Meta-Pyro- und gewöhnliche Phosphorsäure, welche ein-, zwei- und dreibasische Salze nach Analogie der phosphorsauren bilden.

Arsensaure Salze.

Die Arsensäure ist eine sehr starke Säure, welche wegen ihrer Beständigkeit in höheren Temperaturgraden in der Hitze viele

Säuren auszutreiben im Stande ist. Auch auf nassem Wege ist die Affinität derselben zu den Basen bedeutend. Die metaphosphorsäuren Salze reagieren sauer, die pyrophosphorsäuren und die gewöhnlichen, dreibasischen schwach alkalisch. Für sich geglüht, zeigen sie grosse Beständigkeit, verwandeln sich aber beim Glühen mit Kohle in Arsenmetalle oder lassen Arsen entweichen. Gegen Silberlösung und Schwefelwasserstoff verhalten sie sich, wie bei der Arsensäure angegeben ist.

Die arsensauren Salze sind den entsprechenden phosphorsauren Verbindungen isomorph.

Arsensaures Kali entsteht beim Glühen von Arsen oder arseniger Säure mit Salpeter. Dieses Salz löst sich, wie alle Salze der Alkalien, leicht in Wasser.

Arsensaures Silberoxyd. Gewöhnliches arsensaures Silberoxyd stellt ein rothbraunes Pulver dar, welches als Niederschlag entsteht, wenn eine Lösung der Säure oder eines ihrer Salze mit Silberlösung gefällt wird.

Arsen und Wasserstoff.

Das Arsen geht mit dem Wasserstoff zwei Verbindungen ein. Die erste ist der sogenannte Wasserstoffarsen, ein Körper, welcher beim Auflösen des Arsenkaliums in Wasser als braunes Pulver zurückbleibt. Beim Erhitzen entwickelt er reines Wasserstoffgas und verbrennt später an der Luft.

Ungleich wichtiger ist die zweite Verbindung:

Das Arsenwasserstoffgas. Man erhält dasselbe, durch Zersetzen von Arsenmetallen mittelst einer Säure, oder dadurch, dass man arsenige Säure mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Auf dem zweiten Wege, welcher gewöhnlich eingeschlagen wird, reducirt der Wasserstoff, welcher sich entwickelt die arsenige Säure zu Arsenmetall, welches im Momente des Freiwerdens mit dem Wasserstoff zu Arsenwasserstoff sich vereinigt*).

Es ist ein farbloses Gas, von widrigem dem Phosphorwasserstoff ähnlichen Geruch. Es lässt sich bei hohem Druck unter Anwendung bedeutender Kältegrade zu einer wasserhellen Flüssigkeit condensiren. Es ist im höchsten Grade giftig.

*) Das auf diese Weise erhaltene Gas ist mit freiem Wasserstoffgas gemischt.

Es haben schon mehrere Chemiker beim Experimentiren mit diesem Gase sich eine Vergiftung zugezogen, welche ihnen in wenigen Tagen den Tod brachte; man muss daher sehr vorsichtig beim Auffangen des Gases sein.

An der Luft verbrennt das Arsenwasserstoff zu Wasser und arseniger Säure. Lässt man aber die Flammen des angezündeten Gases auf einen kalten Körper, wie auf Porzellanstücke streichen, so setzt sich darauf das Arsen als Metall ab, und nur der Wasserstoff oxydirt sich.

Das Gas erträgt nicht einmal schwache Glühhitze, sondern zerfällt sich dabei in Wasserstoffgas und Arsenmetall.

Die Umstände, dass das Gas beim Verbrennen sich auf kaltes Porzellan absetzt, und dasselbe beim Durchleiten durch schwachglühende Glasröhren im kalten Theile der Röhre einen Arsen Spiegel hinterlässt, während der Wasserstoff entweicht, haben Veranlassung zur Konstruktion eines Apparates gegeben, durch den man selbst unwägbare Spuren von Arsen entdecken kann. Dieser Apparat, welcher nach seinem Entdecker „Marsch“ benannt ist, besteht im Wesentlichen aus Folgendem.

Eine Flasche wird mit doppelt durchbohrtem Korbe versehen, durch die eine Oeffnung reicht ein Trichterrohr fast bis auf den Boden des Gefässes, durch die andere wird eine Glasröhre gesteckt, welche unter einem rechten Winkel gebogen ist. Das Glasrohr ist mit einem Chlorcalciumrohr versehen, an welches sich eine gerade Röhre anschliesst, die in eine feine Oeffnung ausgezogen ist. In der Flasche wird aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure (jedenfalls arsenfreiem Material) Wasserstoff entwickelt, welcher sich in dem Chlorcalciumrohr trocknet und durch die in der angefügten Röhre enthaltene Oeffnung entweicht. Wenn, so lange sich Wasserstoffgas entwickelt hat, dass beim Anzünden nicht die Gefahr der Explosion mehr vorhanden ist (wegen atmosphärischer Luft, die noch nicht aus der Flasche gänzlich ausgetrieben ist), so wird das Wasserstoffgas angezündet. Man prüft nun, durch Vorhalten eines Porzellanplättchens, ob auch das bis jetzt angewandte Material kein Arsen enthielt. Hat man sich von dessen Abwesenheit überzeugt, indem sich kein Arsenfleck auf dem Porzellan absetzte, so gießt man durch das Trichterrohr die

Flüssigkeit ein, welche auf Arsen untersucht werden soll *). Sehr rasch bildet sich beim Vorhandensein von Arsen das Arsenwasserstoffgas, welches auf ein in die Flamme gehaltenes Porzellanstück einen glänzenden, schwarzen Arsenfleck absetzt.

Da diese Reaktion, wie beim Antimonwasserstoff zu ersehen ist, mit der des Antimons leicht zu verwechseln ist, so muss man entweder in einer Porzellanschale einen grossen Arsenspiegel vor der Flamme auffangen, oder in der Mitte der Röhre, welche die Oeffnung trägt, eine Alkoholflamme so anbringen, dass ein kleiner Theil des Glasrohrs rothglühend wird. Ist dies geschehen, so entweicht kein Arsenwasserstoff mehr in die Flamme, sondern das Gas zerlegt sich in der rothglühenden Stelle so, dass sich hinter derselben alles Arsen in der kalten Röhre absetzt. Auf diese Weise kann man grössere Mengen von Arsen als Metallspiegel condensiren und diesen Spiegel einer weiteren Untersuchung unterwerfen, damit er nicht mit Antimon verwechselt werden kann. Wie dies geschieht, wird nach Abhandlung des Antimons auseinandergesetzt werden.

Arsen und Schwefel.

Es sind drei Schwefelarsenverbindungen bekannt:

1. Zweifach-Schwefelarsen. (AsS^2 .)
2. Dreifach-Schwefelarsen. (AsS^3 .)
3. Fünffach-Schwefelarsen. (AsS^5 .)

Zweifach-Schwefelarsen (Realgar, Rothes Arsen, Arsenikrubin). In der Natur findet sich diese Verbindung zuweilen in Krystallen, welche dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören. Dieselben sind glänzendmorgenroth. Künstlich erhält man die Verbindung durch Destillation von Arsenikalkies mit Schwefelkies in morgenrothen Massen. Sie sublimirt sich unzersetzt bei abgehaltener Luft, verbrennt aber in der Atmosphäre erhitzt zu arseniger und schwefliger Säure.

*) Am Besten gelingt der Versuch, wenn das Arsen als arsenige Säure oder als Chlorarsen zugezogen ist. Hat man einen Schwefelniederschlag auf Arsen zu untersuchen, so muss derselbe mit Salpeter verpufft und nach dieser Operation mit überschüssiger Salzsäure behandelt werden, damit das Arsen in Chlorarsen verwandelt wird.

Dreifach-Schwefelarsen *) (Rauschgold, Arseniges Sulfid, Operment, Auripigmentum). Es entspricht der arsenigen Säure und kann daher aus derselben mittelst Schwefelwasserstoff erhalten werden. So bildet es einen flockigen fast pomeranzengelben Niederschlag. Natürlich findet man es zuweilen in gelben, zweigliedrigen Säulen krystallisirt. — Das dreifach Schwefelarsen sublimirt sich unzersetzt bei abgehaltener Luft, an der Luft verbrennt es zu arseniger und schwefeliger Säure. Mit Cyankalium oder mit Soda und Kohle in einer Glasröhre gemengt, liefert es einen Arsenspiegel. — Durch Verpuffen mit Salpeter wird es in arsensaures und schwefelsaures Kali verwandelt.

Fünffach-Schwefelarsen (Arseniges Sulfid). Es bildet sich, wenn man eine Lösung der Arsensäure oder die Lösung eines mit Salzsäure angesäuerten arsensauren Salzes mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und bei abgeschlossener Luft längere Zeit sich selbst überlässt, als citronengelbes, feines Pulver. Die Verbindung schmilzt in der Hitze zu einer rothgelben Masse. Bei abgehaltener Luft lässt sie sich unzersetzt sublimiren. Sie verhält sich dem vorigen sehr ähnlich.

Sulfo-Arsensalze.

Alle drei Verbindungen des Schwefelarsens sind Sulfo Säuren und bilden mit Schwefelalkalimetallen Sulfosalze. In diesen Verbindungen sind die Schwefelarsene mit einem, zwei oder drei Atom Schwefelalkalimetall verbunden.

Die Verbindungen des zweifach Schwefelarsens mit Schwefelbasen lassen sich fast nur auf trockenem Wege bereiten und zersetzen sich mit Wasser zum Theil in der Art, dass dreifach Schwefelarsenverbindungen entstehen. — Sie werden Hyposulfarsenite genannt.

Die Verbindungen des dreifach Schwefelarsens mit Schwefelalkalimetallen, die Sulfarsenite sind meistens rothgelb oder dunkelgelb, im Wasser löslich. Mit Säuren zersetzen sie sich und es fällt dreifach Schwefelarsen aus. Man erhält sie durch Auflösen von dreifach Schwefelarsen in Schwefelalkalimetallen u. s. w.

*) Häufig wird diese Verbindung mit dem gelben Arsenik des Handels verwechselt, welcher durch Sublimation von Arsenik mit Schwefel erhalten wird. Dieser ist ein Gemisch aus arseniger Säure mit Schwefelarsen.

Die Sulfosalze des fünffach Schwefelarsens, die Sulfoarsenite, sind den vorigen sehr ähnlich, und werden auf demselben Wege, wie jene dargestellt.

Arsen und Jod.

Man erhält eine Verbindung von Jod mit Arsen, das dreifach Jodarsen (HsJ) durch Sublimiren eines Gemisches von Jod mit Arsen nach den Mischungsverhältnissen als eine braune Masse, die aus feinen Krystallschuppen besteht. In kaltem Wasser löst sich die Verbindung wenig, in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

Arsen und Chlor.

Man kennt nur das dreifach Chlorarsen (AsCl_3). Es entsteht beim Erhitzen des Arsens in Chlorgas unter Feuererscheinung. — Man erhält es durch Destillation von arseniger Säure mit Kochsalz mit Vitriol als eine ölige Flüssigkeit, welche an der Luft raucht. Mit vielem Wasser verdünnt, zersetzt sich die Verbindung zum Theil, indem sich viel arsenige Säure ausscheidet. — Man erhält dieselbe Verbindung durch Sättigen von höchst concentrirter Salzsäure mit arseniger Säure, verdünnt man die Lösung, so scheidet sich gleichfalls arsenige Säure aus. — Das Chlorarsen ist schon bei 130°C flüchtig.

Legirungen des Arsens.

Mit den meisten Metallen bildet das Arsen spröde, weisse Legirungen. Man erhält sie theils durch direkte Vereinigung, theils durch Reduktion der arsenigsauren oder arsensauren Salze mit Kohle. Für sich erhitzt, lassen einige das Arsen ganz, andere theilweise, und wenige gar nicht fahren. An der Luft erhitzt, gehen viele in arsenigsaure über, andere verwandeln sich in Oxyde, während arsenige Säure fortgeht. Mit Salpeter verpufft, bilden alle arsenigsaure Salze. Schwefelalkalimetalle bilden mit denselben meist lösliche Sulfosalze.

2. Antimon.

Es giebt zahlreiche Verbindungen dieses Metalles, welche in der Natur vorkommen, theils als Oxyde, theils an Schwefel gebunden und nicht selten in Legirungen. Das gewöhnlichste Ma-

terial für die Antimonpräparate ist das Grauspiessglanzerz, oder gewöhnliches Schwefelantimon.

Aus dem Grauspiessglanzerz gewinnt man das Antimon auf folgende Weise. Das Erz wird allmählig an der Luft so lange erhitzt, bis aller Schwefel als schweflige Säure sich verflüchtigt hat, und das Antimon als antimonige Säure zurückgeblieben ist. Diese wird durch Schmelzen mit Kohle in Antimonmetall übergeführt. — Da aber das Erz mehrfach verunreinigt ist, namentlich mit Arsen, Eisen und Blei, so bedarf es noch einer weiteren Reinigung, welche durch Umschmelzen mit kohlenisaurem Natron, unter Zusatz von etwas Salpeter bewirkt wird.

Alle Methoden, welche man angewendet hat, ein reines Antimonmetall im Grossen zu erzeugen, sind mangelhaft. Namentlich das Arsen hängt demselben mit grösster Hartnäckigkeit an. Um es von diesem zu befreien, giebt es nur folgendes Mittel: Man verpufft das Metall mit salpetersaurem Natron (Chilisalpeter), um dasselbe in antimonsaures Natron zu verwandeln, pulvert nach der Operation die Masse sehr fein, und wäscht sie einige Zeit mit kaltem Wasser aus. Das anhängende Arsen, welches durch den Natronsalpeter in arsensaures Natron umgebildet ist, wird durch das kalte Wasser entfernt, weil es darin leicht löslich ist, und das antimonsaure Natron, welches sich schwer in kaltem Wasser löst, bleibt rein zurück. — Trocknet man hierauf die Masse, und schmilzt sie mit kohlenisaurem Natron unter Zusatz von Kohle, so erhält man das reine Antimonmetall.

Das Antimon krystallisirt in Rhomboëdern, besitzt einen stark blättrigen Bruch, geringe Härte und eine zinnweisse Farbe. Es ist so spröde, dass es unter dem Hammer zerspringt. Sein spec. Gew. beträgt 6, 7. Es schmilzt schon bei 430⁰, und verflüchtigt sich bei abgehaltener Luft bei beginnender Rothglühhitze.

Das Antimon steht in Rücksicht auf chemischen Charakter und analytischen Eigenschaften dem Arsen sehr nahe, so dass es leicht mit demselben in allen Verhältnissen verwechselt werden kann. Abgesehen von einigen Mitteln, welche die Analyse uns zur Unterscheidung leider darbietet, muss die Eigenschaft des Antimons, ein salzfähiges Oxyd zu bilden, als wesentliches Unterscheidungszeichen gelten.

Antimon und Sauerstoff.

Das Antimon verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen:

1. Antimonoxyd. SbO^3 .
2. Antimonige Säure. SbO^4 .
3. Antimonsäure. SbO^5 .

Antimonoxyd. Das Antimon verbrennt an der Luft, bis zum Kochen erhitzt mit bläulichweisser Flamme zu einem weissen Rauch, der sich als (Spiessglanzblume), Antimonoxyd an kalte Gegenstände anlegt.

Man stellt es dar, indem man in einem eisernen Topfe das Metall glüht, und das sich sublimirende Oxyd in trichterförmig erweiterten Glasröhren auffängt. — Auch auf nassem Wege gewinnt man es, wenn man Chlorantimon mit Wasser fällt, und dem niedergefallenen basisch Chlorantimon das Chlor durch Digeriren mit Kali entzieht. Das auf trockenem Wege bereitete Oxyd stellt ein Aggregat von weissen glänzenden Nadeln dar, welche sich unter dem Mikroskop als zweigliedrige Säulen zeigen. In derselben Form krystallisirt das natürliche Antimonoxyd, das Weissspiessglanzerz.

Das auf nassem Wege bereitete Präparat bildet ein weisses Pulver, doch kann es auch auf Umwegen in regulären Octaedern krystallisirt erhalten werden. Demnach beobachten wir hier dieselben Krystallformen, welche bei der, dem Antimon entsprechenden, arsenigen Säure vorkommen.

Das Antimonoxyd schmilzt schon bei mässiger Hitze zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten in seidenglänzenden Nadeln erstarrt. Bei Anwendung hoher Temperaturgrade sublimirt es in der oben erwähnten Form.

Kohle, Wasserstoff u. a. reduciren das Oxyd in der Hitze leicht zu Antimonmetall.

Eine Verbindung mit Wasser ist vom Antimonoxyd nicht bekannt; doch löst es sich ein wenig in heissem Wasser, ohne sich beim Erkalten auszuschcheiden.

Antimonoxydsalze.

Das Antimonoxyd ist gegen Säuren eine schwache Basis, tritt aber gegen Alkalien selbst als schwache Säure auf. Die Antimon-

oxydsalze sind meist farblos, seltener gelblich. Man erhält sie gewöhnlich durch Behandlung des Metalls oder des Oxyds mit der betreffenden Säure. Die neutralen Salze haben grosse Neigung mit Wasser sich in mehrbasische Verbindungen und in freie Säure zu zerlegen, daher sie sich bei Wasserzusatz trüben. Einigen Antimonoxydsalzen, z. B. dem salpetersauren und schwefelsauren, wird durch anhaltendes Waschen mit Wasser alle Säure entzogen, und Oxyd bleibt kein zurück.

In der sauren Lösung bringt Schwefelwasserstoff einen gelbrothen Niederschlag von dreifach Schwefelantimon hervor, der sich leicht in Alkalien und Schwefelalkalimetallen löst. — Zink, Zinn und andere Metalle fällen selbst aus sehr verdünnten Lösungen Antimonmetall in Form eines schwarzen Pulvers aus. Alkalien fällen das Oxyd als weisses Pulver.

Alle Antimonoxydpräparate besitzen im hohen Grade emetische Eigenschaften.

Man erhält die Salze des Antimonoxyds, durch Auflösen des Oxyds, oder des Metalls, in der betreffenden Säure. — Von den einfachen Salzen ist keines officinell, von den Doppelsalzen, deren es mehrere giebt, ist nur der Brechweinstein, das weinsteinsäure Antimonoxyd-Kali in die Medicin eingeführt *).

Antimonoxyd-Alkalien.

Gegen starke Alkalien tritt das Antimonoxyd als starke Säure auf, und bildet damit beständige Verbindungen. Sie entstehen durch Einwirkung von Kali- oder Natronlösung auf Antimonoxyd und stellen ein weisses Krystallpulver dar, welches im Wasser in geringer Menge löslich ist.

Antimonige Säure.

Sie entsteht, durch längeres Glühen des Antimonoxyds oder der Antimonsäure an der Luft, indem ersteres Sauerstoff aufnimmt, letzteres einen Theil davon verliert. Gewöhnlich stellt man sie durch Kochen des Antimonmetalles mit Salpetersäure, Abdampfen und Glühen des Rückstandes dar.

Sie bildet ein weisses, feuerbeständiges Pulver, das sich beim

*) S. Th. II. Art. Weinsteinsäure.

jedesmaligen Erhitzen gelb färbt. Sie röthet feuchtes Lackmuspapier schwach.

Aus ihren Salzen entsteht durch Zusatz von Salpetersäure ein weisser, lockerer Niederschlag, welcher ein Hydrat der antimonigen Säure ist.

Antimonigsäure Salze.

Durch Zusammenschmelzen von antimoniger Säure mit Alkalien entstehen im Wasser lösliche Verbindungen, aus denen durch Säuren das Hydrat der antimonigen Säure gefällt wird.

Antimonsäure.

Durch Erhitzen des Antimonsäurehydrates, erhält man die Antimonsäure als blassgelbes Pulver, welches feuchtes Lackmuspapier schwach röthet.

Das Hydrat ist ein lockeres weisses Pulver, welches sich wenig in Wasser löst. Man stellt es dar, indem man durch Verpuffen des Antimonmetalls, mit Salpeter zuerst antimonsaures Kali bereitet, und aus dessen klare Lösung durch eine stärkere Säure das Antimonsäurehydrat ausfällt.

Antimonsäure Salze.

Die Antimonsäure ist eine schwache Säure, welche auf trockenem Wege in Folge ihrer Beständigkeit mehr Affinität zu Basen zeigt, als auf nassem. In der Hitze treibt sie die Kohlensäure aus ihren Salzen aus.

Die Salze der Alkalien lösen sich im Wasser auf, nur das antimonsaure Natron ist in kaltem Wasser schwer löslich. Alle übrigen Salze der Antimonsäure lösen sich nicht im Wasser.

Antimonsaures Kali. Durch Glühen des Antimons mit Salpeter erhält man unter Verpuffung ein Gemisch von einfach- und zweifach-antimonsaurem Kali (früher unter dem Namen „Antimonium diaphoreticum non ablutum“ officinell). Heisses Wasser zieht aus diesem Gemenge das einfach-antimonsaure Kali aus, und hinterlässt das zweifachsaure Salz als eine weisse pulvrige Masse (früher unter dem Namen „Antimonium diaphoreticum ablutum“ bekannt). Die Lösung des einfach-antimonsauren Kalis liefert beim Abdampfen einen dicken Syrup, welcher nach dem Erkalten in eine weisse Krystallmasse sich umwandelt.

Das einfach-antimonsaure Kali ist im Wasser leicht löslich, und wird häufig als Reagens auf Natronsalze angewandt, indem es sich mit denselben so umsetzt, dass sich beim längern Stehen antimonsaures Natron in feinen Krystallen abscheidet.

Antimonsaures Natron. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandschaft, wenn man antimonsaures Kali mit einem Natronsalz versetzt, wobei sich das antimonsaure Natron als schwer lösliches Salz in kleinen Krystallen abscheidet. — Man benützt diese Darstellungsweise, um auf Natronverbindungen zu reagiren, weil das antimonsaure Natron die schwer löslichste Verbindung des Natrons ist, welche auf nassem Wege erzeugt werden kann.

Durch Verpuffen des Antimonmetalls mit salpetersaurem Natron entstehen dieselben Verbindungen, wie beim Kali.

Antimon und Wasserstoffgas.

Das *Antimonwasserstoffgas* (SbH^3). Es entsteht überall, wo Antimonverbindungen mit Wasserstoff im status nascens zusammenkommen, unter denselben Bedingungen, unter denen das Arsenwasserstoffgas sich bildet.

Man kann es, mit Wasserstoff gemischt, erhalten, wenn man Brechweinsteinlösung, oder die Lösung irgend eines Antimonpräparates mit Zink und Schwefelsäure zusammenbringt. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, auf eine Legirung von Antimon mit Zink, wird es am reinsten dargestellt.

Das Antimonwasserstoffgas ist farblos und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Es verhält sich in Rücksicht auf seinen chemischen Charakter ganz wie das entsprechende Arsenwasserstoffgas. Wie aus diesem das Arsen als Metallspiegel zu erhalten ist, so gewinnt man aus dem Antimonwasserstoff einen ganz ähnlichen Spiegel von Antimonmetall.

Da es von Wichtigkeit ist, bei der empfindlichsten Arsenprobe im Marsh'schen Apparat das Arsen nicht mit dem Antimon zu verwechseln, so muss der Metallspiegel einer weiteren Prüfung unterworfen werden. Das hierbei zu beobachtende Verfahren ist am Schlusse der Metalle dieser Gruppe auseinandergesetzt.

Antimon und Schwefel.

Dem Oxyd und der Antimonsäure entsprechen die Schwefelungsstufen, welche vom Antimon bekannt sind:

1. Dreifach-Schwefelantimon. SbS^3 .
2. Fünffach-Schwefelantimon. SbS^5 .

Dreifach-Schwefelantimon, antimoniges Sulfid. Man kennt diese Verbindung in zwei Zuständen, im krystallisirten und amorphen.

a. *Krystallisirtes Dreifach-Schwefelantimon* findet sich in der Natur sehr häufig als Grauspießsglanzerz und lässt sich künstlich durch Zusammenschmelzen von Antimon mit überschüssigem Schwefel darstellen. Es krystallisirt in zweigliedrigen Säulen, ist dunkelbleigrau und liefert ein schwarzgraues Pulver. Es lässt sich schmelzen und bei höherer Temperatur und abgehaltener Luft unzersetzt überdestilliren.

An der Luft erhitzt, verliert es seinen Schwefel, indem derselbe als schweflichte Säure fortgeht, und verwandelt sich in Antimonoxyd. — Salzsäure entwickelt daraus Schwefelwasserstoffgas und verwandelt es in Dreifach-Chlorantimon. — Einige Metalle, wie Eisen entziehen ihm in der Hitze den Schwefel und verwandeln es dadurch in Antimonmetall.

Wegen seines häufigen Vorkommens dient das krystallisirte Dreifach-Schwefelantimon zur Darstellung des Antimons und seiner Präparate.

b. *Amorphes Dreifach-Schwefelantimon* (Mineralkermes). Der Kermes unterscheidet sich von dem vorigen nur durch seinen amorphen Zustand. Es bildet ein rothbraunes, schweres Pulver, besitzt aber im Uebrigen dieselben Eigenschaften, wie das krystallinische Dreifach-Schwefelantimon. Um diese Verbindung zu erhalten, muss das krystallisirte Dreifach-Schwefelantimon in Lösung gebracht und aus derselben wieder ausgeschieden werden. Zu diesem Behufe löst man in verdünnter Kalilauge unter Anwendung von Wärme. Das Kali entzieht einem Theile des Dreifach-Schwefelantimons seinen Schwefel und bildet Schwefelkalium, welches sich mit dem übrigen Schwefelantimon zu einem Sulfosalz vereinigt. Zersetzt man dieses Sulfosalz ($SbS^3 + KS$) durch

verdünnte Schwefelsäure in der Wärme, so wird das Dreifach-Schwefelantimon ausgeschieden, weil die Schwefelsäure mehr Affinität zu der Kaliverbindung besitzt, als dieses. Dabei muss sich Wasser zersetzen, es wird Schwefelwasserstoff entwickelt und aus dem Schwefelkalium wird schwefelsaures Kali.

$$[(\text{SbS}^3, \text{KS}) + (\text{SO}^3, \text{HO}) = \text{SbS}^3 + (\text{KO}, \text{SO}^3) + \text{HS.}]$$

Wenn man die Zersetzung nicht in der Siedehitze vornimmt, so erfolgt sie nur unvollständig und es bleibt etwas Schwefelkalium im Niederschlage.

So erhält man einen Kermes, welcher frei von allen Beimischungen ist. Versucht man aber denselben zu trocknen, so zersetzt sich ein kleiner Theil bei der hiezu nöthigen Wärme. Das vorhandene Wasser liefert Sauerstoff, welcher das Antimon in Oxyd verwandelt, während der Schwefel sich theilweise ausscheidet, theils mit dem Wasserstoff Schwefelwasserstoff bildet. Auch wenn man unter der Glasglocke neben concentrirter Schwefelsäure trocknet, zersetzt sich noch ein ganz kleiner Theil in der angegebenen Weise *).

Es ist daher auch bei der sorgfältigsten Arbeit nicht möglich, ein ganz reines, amorphes Dreifach-Schwefelantimon zu erzeugen.

Die Pharmacopöen befolgen zur Darstellung des Kermes eine andere Methode, welches sich von den Karthäuser Mönchen noch herschreibt. Diese trieben mit dem Präparat als „Arkanum“ einen Handel, und da sie scheinbar gute Kuren mit demselben machten, so erwarben die Regierungen das Geheimniss. Hie und da sind zwar geringe Modificationen in den Vorschriften eingetreten, allein im Wesentlichen ist die Darstellungsweise dieselbe geblieben.

Sie besteht darin, dass man eine Lösung von kohlensaurem Kali mit krystallisirtem Dreifach-Schwefelantimon kocht und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich von selbst viel Kermes ab, weil das Schwefelkalium, welches sich beim Kochen des kohlen-sauren Kalis mit Schwefelantimon bildet, in der Hitze mehr Kermes löst, als es beim Erkalten aufgelöst zu halten vermag. — Der spontan abgeschiedene Kermes wird gesammelt und die Lauge

*) Durch Fällen einer Brechweinsteinlösung mit Schwefelwasserstoff wird ein Kermes erhalten, welcher schwer vom beigemengten Weinstein zu trennen ist. Beim Auswaschen mit warmem Wasser und beim Trocknen mischt sich Antimonoxyd durch Zersetzung des Kermes bei.

nicht weiter benützt, ausser zum wiederholten Kochen mit gepulvertem Schwefelantimon, wobei der Vorgang immer derselbe bleibt.

Der auf diese Weise erhaltene Kermes enthält viel Antimonoxyd beigemischt, welches durch Oxydation des Antimons mittelst Wasserzersetzung entsteht. Die Mengen dieser wichtigen Verunreinigung wechseln stets, so dass es nicht möglich ist, immer ein gleich zusammengesetztes Präparat zu gewinnen, um so weniger, als sich auch beim Trocknen noch Antimonoxyd bildet. Man muss sich daher bei der Bereitung streng an die Vorschrift der Landes-Pharmacopoe halten.

Man kann das Antimonoxyd im Kermes leicht nachweisen, wenn man denselben mit einer Lösung von Weinsäure behandelt und diese abfiltrirt. Im Filtrat ist alsdann mit Schwefelwasserstoff das Oxyd leicht zu entdecken. Auch unter dem Mikroskop erkennt man die Anwesenheit des Oxydes sehr leicht, weil es farblose Octaëder bildet, die von dem amorphen Pulver sehr abstechen.

Sulfosalze des Dreifach-Schwefelantimon.

Das Dreifach Schwefelantimon ist eine Sulfosäure, welche mit Schwefelalkalimetallen Verbindungen eingeht, die meistens geringe Beständigkeit besitzen. In der Hitze bleiben sie im Wasser unzersetzt gelöst, in der Kälte scheidet sich aus ihnen Dreifach-Schwefelantimon als Kermes ab.

Dreifach Schwefelantimon-Schwefelkalium (Spiessglanzleber). Man erhält diese Verbindung, durch Zusammenschmelzen von Dreifach Schwefelantimon mit Schwefelkalium. Es bildet eine braune Masse, welche beim Glühen unter Ausscheidung von Antimon in Fünffach Schwefelantimon-Schwefelkalium übergeht. Wasser löst aus der Verbindung Schwefelkalium auf und lässt fast reinen Kermes zurück.

Fünffach Schwefelantimon (Goldschwefel, Antimonsulfid). Man kennt diese Verbindung nur als gelbrothes Pulver, nicht im krystallisirten Zustande. Seine Gewinnung beruht darauf, dass man sich zuerst ein Sulfosalz, Fünffach Schwefelantimon-Schwefelkalium bereitet und dieses mit einer stärkeren Säure, z. B. verdünnte Schwefelsäure zersetzt. $[(SbS^5, KS) + SO^3, HO =$

$SbS^5 + (KO, SO^3) + HS.$] Das Fünffach Schwefelantimon wird dabei als gelbrother flockiger Niederschlag ausgefällt. Derselbe wird gesammelt, gewaschen und im Wasserbade getrocknet.

Der Goldschwefel löst sich in Alkalien und Ammoniakflüssigkeit leichter, als der Kermes. In der Hitze schmilzt er und verliert zwei Atome Schwefel, so dass er in Dreifach Schwefelantimon übergeführt wird.

Beim Goldschwefel können ähnliche Methoden, wie bei der Bereitung des Kermes in Anwendung kommen, wenn zuvor das Dreifach Schwefelantimon durch Zusatz von Schwefel in Fünffach Schwefelantimon verwandelt ist. Doch liefern die andern Methoden ein minder reines Präparat.

Fünffach Schwefelantimon-Schwefelkalium. Das Fünffach Schwefelantimon verbindet sich mit Schwefelalkalimetallen zu Sulfosalzen, welche theilweise sehr schön krystallisiren und weit beständiger sind, wie die Verbindungen des Dreifach Schwefelantimons. Die Verbindung mit Schwefelkalium ist das Schlippe'sche Salz. — Man erhält dasselbe in Lösung, durch Digeriren von Kalilauge mit Dreifach Schwefelantimon und überschüssigem Schwefel. Die Lösung liefert beim Abdampfen grosse, blassgelbe, durchsichtige Krystalle, welche gewöhnlich den hemiedrischen Formen des regulären Systemes angehören. Seine Lösung ist fast farblos, schmeckt bitter, alkalisch und hintenher metallisch. — Die Krystalle bestehen nicht in feuchter Luft, es scheidet sich Kermes aus und es bildet sich antimonsaures und unterschwelligsaures Natron. Säuren, selbst Kohlensäure fällt aus der Lösung Goldschwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Verbindungen des Antimonoxyds mit Dreifach Schwefelantimon.

Folgende Verbindungen, welche zum Theil nur Gemenge zu sein scheinen, sind bekannt:

a) *Medicinisher Spiessglanzkönig.* Man erhält durch Zusammenschmelzen von 5 Th. grauem Schwefelantimon mit 1 Th. kohlensaurem Kali zwei Schichten, deren untere eine Verbindung von wenig Antimonoxyd auf viel Schwefelantimon ist (die obere besteht aus Dreifach Schwefelantimonkalium). Die Masse ist schwach, und liefert ein dunkelrothes Pulver.

b) *Rothspiessglanzerz*. Kirschrothe Nadeln, welche zwei- und eingliedrig sind. (2SbS^3 , SbO^3 .)

c) *Spiessglanzsafran* (*Crocus metallorum*). Erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Th. gewöhnlichem grauem Schwefelantimon mit 3 Th. Antimonoxyd als hellbraune Masse.

d) *Spiessglanzglas*. Man schmilzt die Spiessglanzasche, welche durch anhaltendes Rösten des Schwefelantimons an der Luft entsteht, mit unzersetztem Schwefelantimon zusammen und giesst die Masse auf einer Metallplatte aus. Das Produkt stellt durchsichtige, hyacinthrothe Tafeln dar.

Antimon und Jod.

Es ist nur eine Verbindung beider Elemente bekannt.

Dreifach Jodantimon entsteht beim Zusammenreiben von Jod mit gepulvertem Antimon unter Entwicklung von grossen Wärmemengen, so dass oft Explosion erfolgt.

Die Masse ist braunroth, krystallinisch, schmilzt in der Hitze und sublimirt sich in rothen Nadeln. Mit Wasser liefert die Verbindung mehrere Zersetzungsprodukte.

Antimon und Chlor.

Zwei Verbindungen dieser Elemente sind bekannt, wovon die eine dem Oxyd, die andere der Antimonsäure entspricht.

Dreifach Chlorantimon (*Spiessglanzbutter*, *Antimonchlorid*). Man erhält die Verbindung durch Destillation von Einfach Chlorquecksilber mit Schwefelantimon ($3\text{HgCl} + \text{SbS}^3 = \text{SbCl}^3 + 3\text{HgS}$); oder durch Auflösen von Schwefelantimon in kochender Salzsäure, der man nach und nach etwas Salpetersäure zusetzt, Abdampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes.

Die Verbindung ist eine farblose, krystallinische Masse, die leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt. An der Luft zerfliesst sie und zersetzt sich, wenn sie Wasser angezogen hat. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich fast alles Antimon als Antimonoxyd in Verbindung mit Chlorantimon (als *Algarothpulver*) aus und Salzsäure bleibt in Lösung. — Die Spiessglanzbutter wirkt sehr stark ätzend und ist als Aetzmittel unter dem Namen „Butyrum antimonii“ officinell.

Fünffach Chlorantimon. Leitet man über gepulvertes Antimonmetall in einer schwer schmelzbaren Glasröhre Chlorgas unter schwacher Erwärmung, so verbinden sich beide Elemente unter mässiger Feuererscheinung, und man erhält in der angelegten Vorlage eine farblose Flüssigkeit. Dieselbe raucht an der Luft, entwickelt beim Erhitzen etwas freies Chlorgas und lässt sich als Fünffach Chlorantimon unzersetzt destilliren. In höherer Temperatur entweicht viel Chlorgas und es bildet sich Dreifach Chlorantimon. — Mit wenig Wasser zersetzt sich die Verbindung nicht, sondern bildet unter Umständen damit Krystalle; viel Wasser zersetzt dieselbe in Antimonsäurehydrat und Salzsäure.

Antimonoxyd und Chlorantimon.

Algarothpulver. Wenn man das Dreifach Chlorantimon mit vielem Wasser versetzt, so fällt aus demselben eine Verbindung von Antimonoxyd mit wenig Dreifach Chlorantimon (SbCl_3 , 5SbO_3), welcher man den Namen „Algarothpulver“ gegeben hat. Der weisse Niederschlag ist krystallinisch, er schmilzt in der Hitze und verwandelt sich unter Verlust des sich verflüchtigenden Dreifach Chlorantimon in Oxyd.

Durch Waschen mit Wasser wird das beigemischte Chlorantimon unter Bildung von Salzsäure in Oxyd verwandelt. Auch auf Zusatz von Alkalien werden die letzten Antheile von Chlor leicht entfernt und es bleibt reines Antimonoxyd zurück. Man bedient sich daher des Algarothpulvers zur Darstellung des Antimonoxyds und seiner Präparate.

3. Zinn.

Spurweise ist das Zinn sehr in der Natur verbreitet, in grösseren Massen aber kommt es nur an wenigen Orten vor. Das Erz, welches das Material dazu liefert, ist fast ausschliesslich das Zinnoxyd als Zinnstein, Holzzinn u. s. f.

Die Gewinnung des Zinns beruht auf blosser Reduktion des Oxyds mit Kohle im Schachtofen unter Zusatz eines Flussmittels, welches eine strengflüssige Schlacke bildet. Das so erhaltene Metall enthält noch einige Verunreinigungen, welche grösstentheils dadurch entfernt werden, dass man das Zinn zum Schmelzen

bringt und von den schwerer schmelzbaren Verunreinigungen ablaufen lässt. Gewöhnlich aber verbindet man diese Operation damit, dass man das Zinn so lange an der Luft im geschmolzenen Zustande lässt, bis die Verunreinigungen mit einem kleinen Theile des Zinns als Oxyde obenauf schwimmen. Die reinsten Sorten des Handels, wie das englische Kronzinn, das Malacca- und Banca-Zinn, werden auf solche Weise erhalten.

Chemisch reines Zinn kann nur dargestellt werden, indem man reines Zinnoxid mit Kohle reducirt.

Das Zinn wird zuweilen in Krystallen erhalten, welche dem viergliedrigen Systeme angehören. Es ist bläulichweiss und ist sowohl dehn- als streckbar, indem es sich zu sehr dünnen Blättchen (Stanniol, unächtes Blatt Silber), sowie zu feinem Draht ausziehen lässt. Es schmilzt schon bei 230° C. — Spec. Gew. 7,2. — Beim Biegen des Zinns nimmt man ein eigenthümliches Geräusch, das sogenannte Zinngeräusch wahr, welches daher rührt, dass die feinen Krystalle, aus denen es besteht, zerbrechen.

Zinn und Sauerstoff.

Es sind drei Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff bekannt, von denen aber die mittlere Stufe als eine Verbindung der beiden andern betrachtet werden kann.

1. Zinnoxidul SnO .
2. Zinnesquioxidul. Sn^2O^3 .
3. Zinnoxid. SnO^2 .

Zinnoxidul. Es bildet sich beim Auflösen des metallischen Zinns in Säuren und man erhält es aus seinen Salzen, indem man ihre Lösungen durch überschüssiges kohlen-saures Kali fällt, den Niederschlag auswäscht und ihn von seinem Hydratwasser durch vorsichtiges Erhitzen bei abgehaltener Luft befreit. Das Zinnoxidul stellt ein blaugraues, in Wasser nicht lösliches Pulver dar.

Zinnoxidulhydrat. Das Zinnoxidul verbindet sich mit Wasser. Seine Verbindung mit demselben wird erhalten, wenn man ein Zinnoxidulsalz mit kohlen-saurem Alkali fällt, sie entsteht als weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein blendend weisses Pulver liefert.

Zinnoxysalze.

Sie entstehen durch Auflösen des Zinnoxysulhydrats oder des Zinns in Säuren, im letzten Fall unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Sie sind farblos oder schwach gelb, röthen Lackmuspapier und schmecken adstringirend, widrig metallisch.

Sie ziehen aus der Luft oder von sauerstoffreichen Körpern gern Sauerstoff an und verwandeln sich in Oxydverbindungen, indem sie die Körper reduciren. Daher fällt die Zinnoxysullösung aus Goldlösung metallisches Gold (wenn die Zinnoxysullösung Oxydsalz enthält, so entsteht der Goldpurpur. Siehe diesen); aus Quecksilbersalzen metallisches Quecksilber. — Schwefelwasserstoffgas fällt aus ihnen braunes Einfach Schwefelzinn. Metallisches Zink fällt das Zinn in Dendriten, als sogenannter Zinnbaum (*arbor Jovis*).

Vor dem Löthrohr auf Kohle unter Zusatz von Soda liefern alle Zinnoxysulverbindungen ein Metallkorn, welches die Eigenschaften des Zinns besitzt. Nimmt man nur wenig Zinnoxysulsalz zu diesem Versuch, so findet sich das Zinn als feine Metallflittern in der Kohle, von der man sie durch Schlämmen befreien kann.

Zinnesquioxysul entsteht beim Kochen des Einfach Chlorzinns mit Eisenoxydhydrat als Hydrat. Es ist weiss und wird nach dem Trocknen gelb. Bei gänzlich abgehaltener Luft geglüht verliert es sein Wasser und wird schwarz.

Vielleicht ist das Zinnesquioxysul nur eine Verbindung von Oxydul mit Oxyd.

Zinnoxysul, Zinnsäure. In der Natur kommt das Oxyd in viergliedrigen Säulen mit aufgesetztem Octaëder vor. Es bildet grosse, braungelbe, selten durchsichtige Krystalle.

Künstlich bildet sich die Verbindung durch Glühen des Zinns an der Luft, in hohen Temperaturgraden unter Erzeugung von Flamme. Das künstliche Oxyd stellt ein schwach gelbliches Pulver dar, das von anhängenden Zinnkörnern durch Schlämmen befreit werden muss. (Das rohe, an der Luft erhaltene Oxyd ist die sogenannte Zinnasche, *Cinis Jovis*.)

Das reine Oxyd ist blassgelb, schmilzt nur in sehr hohen Temperaturgraden und ist feuerbeständig.

Man unterscheidet zwei Arten von Zinnoxid, welche Isomeren sind. Beide sind Hydrate und ihre Verschiedenheit ist wahrscheinlich durch ihren ungleichen Wassergehalt bedingt. Beide Verbindungen vereinigen sich mit Basen zu zinnsauren Salzen, aber nur das normale (b) Zinnoxidhydrat besitzt die Fähigkeit, sich mit Säuren zu Salzen zu vereinigen.

a) *Anomales Zinnoxidhydrat.* Es entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Zinn, wodurch dieses in ein weißes Pulver nach und nach umgewandelt wird. Man befreit durch Waschen mit Salzsäure und später mit Wasser das Pulver von allen Verunreinigungen. — Dieses Zinnoxidhydrat verbindet sich nicht mit Säuren.

b) *Gewöhnliches Zinnoxidhydrat.* Man erhält es durch Fällung einer Lösung des Zweifach Chlorzinn mit Alkalien. Es bildet einen gallertartigen Niederschlag, nach dem Trocknen eine fast durchsichtige, weisse, hornige Masse. Es ist sehr wenig im Wasser löslich und röthet feuchtes Lackmuspapier schwach. Durch Erhitzen geht es in anomales Zinnoxidhydrat über.

Zinnoxidsalze.

Nur das gewöhnliche Zinnoxidhydrat ist eine salzfähige Basis. Man erhält seine Salze, indem man es in den betreffenden Säuren löst, oder durch Oxydation der Oxydulsalze. Die Zinnoxidsalze sind farblos, röthen Lackmus, schmecken sauer, adstringirend und widrig metallisch. Alkalien fällen aus ihnen weißes Oxydhydrat. — Schwefelwasserstoff bringt in ihnen einen gelben Niederschlag von Zweifach Schwefelzink hervor.

Alle neutralen Zinnoxidsalze enthalten auf 1 At. Zinnoxid 2 At. Säure, weil das Zinnoxid 2 At. Sauerstoff enthält.

Zinnsaure Salze.

Nur gegen stärkere Salzbasen können die beiden Zinnoxidhydrate als Säuren auftreten, mit ihnen die zinnsauren Salze bilden. Die Salze des anomalen Zinnoxids unterscheiden sich von denen des normalen dadurch, dass die des ersten auf 1 At. Basis

3 At. Zinnsäure, die zweiten auf 1 At. Basis 1 At. Zinnsäure enthalten. Beide Arten von Salzen bilden sich durch Auflösen der betreffenden Hydrate in starken Alkalien. Die auf trockenem Wege erhaltenen Verbindungen sind gleich, weil sich beim Schmelzen mit Alkalien das anomale Oxyd stets in normales verwandelt.

Zinn und Schwefel.

Zwei Verbindungen des Zinns mit Schwefel sind bekannt, welche dem Oxydul und dem Oxyde entsprechen.

1. Einfach-Schwefelzinn. SnS . Zinnsulfür.
2. Zweifach-Schwefelzinn. SnS_2 . Zinnsulfid.

Einfach-Schwefelzinn. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Zinn als eine bleigraue, krystallinische Masse.

Einfach-Schwefelzinhydrat bildet sich durch Fällen eines Zinnoxidulsalzes durch Schwefelwasserstoff als brauner Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz wird. Sowohl das Einfach-Schwefelzinn als sein Hydrat werden durch Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Einfach-Chlorzinn verwandelt.

Zweifach-Schwefelzinn (Musivgold). Da beim Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel fast nur Einfach-Schwefelzinn entsteht, so bildet man diese Verbindung auf Umwegen folgendermassen. Man mischt Zinnfeile, Salmiak und überschüssigen Schwefel, glüht die Masse anfangs gelinde, später stärker. Bei der gelinden Glühhitze bildet sich Ammoniak, welches sich verflüchtigt, und Zweifach-Chlorzinn, welches mit einem Theile des Salmiaks sich verbindet zu einer in dieser Temperatur noch bestehenden Doppelverbindung. Bei stärkerer Hitze treibt der Schwefel das Chlor aus und der Salmiak geht fort, so dass Zweifach-Schwefelzinn zurückbleibt. Es bildet goldgelbe Krystallschuppen, die sich fettig anfühlen lassen. Es löst sich nicht in Salzsäure, aber leicht in Schwefelalkalimetallen und Alkalien unter Bildung von Sulfosalzen. Durch Glühen verliert es einen Theil seines Schwefels und geht in Einfach-Schwefelzinn über.

Zweifach-Schwefelzinnhydrat entsteht durch Fällung eines Zinnoxysalzes mit Schwefelwasserstoff als hellgelber Niederschlag. Derselbe geht unter Verlust seines Hydratwassers beim Erhitzen in Einfach-Schwefelzinn über. Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure bildet er unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Einfach-Chlorzinn.

Zinn und Jod.

Nur eine Verbindung ist bekannt.

Einfach-Jodzinn (Zinnjodür) entsteht beim Erwärmen von Zinnfeile und Jod unter Feuererscheinung als eine braunrothe Masse, die leicht schmilzt. — Mischt man eine Lösung von Einfach-Chlorzinn mit wässrigem Jodkalium, so scheiden sich nach einiger Zeit gelbrothe Krystallbündel derselben Verbindung ab.

Mit Wasser erwärmt zerfällt das Einfach-Jodzinn in Hydriod und Zinnoxydulhydrat.

Zinn und Chlor.

Man kennt zwei, dem Oxydul und dem Oxyd entsprechende Verbindungen.

Einfach-Chlorzinn (Zinnchlorür) krystallisirt mit Wasser in farblosen Krystallen, wenn man granulirtes Zinn in kochender Salzsäure löst und die Lösung abdampft. Die Verbindung löst sich im Wasser. Beim Erhitzen verliert sie ihr Krystallwasser und verflüchtigt sich in höherer Temperatur theils unzersetzt, theils zersetzt.

Die Lösung des Einfach-Chlorzinns fällt aus vielen Metallsalzen das regulinische Metall, indem sich auf Kosten des gelösten Metalloxyds ein Zinnoxysalz bildet. Manche höhere Oxydationsstufen der Metalle werden dadurch in niedere aus demselben Grunde verwandelt. — Die ausgezeichnetste Reaktion des Einfach-Chlorzinns ist die, dass sie bei Gegenwart von etwas Doppelchlorzinn aus Goldlösungen den Goldpurpur fällt.

Zweifach-Chlorzinn (Zinnchlorid). Es bildet sich beim Erhitzen dünn ausgewalzten Zinns (Stanniol) in Chlorgas unter Feuererscheinung, oder durch Destillation von einer Mischung aus Kochsalz und schwefelsaurem Zinnoxyd. Es stellt eine dünne,

beim Erhitzen unzersetzt flüchtige Flüssigkeit dar, welche mit wenig Wasser zu einer Krystallmasse erstarrt.

Mit Salmiak bildet das Zweifach-Chlorzinn eine in Wasser leicht lösliche, krystallisirbare Verbindung, das *Pinksalz*.

Legirungen des Zinns.

Wichtig sind die Legirungen des Zinns mit Kupfer, als Tomback, Glockengut, Kanonenmetall. Siehe darüber die Legirungen des Kupfers.

4. Gold.

Das Gold findet sich stets gediegen, meistens rein, seltener in Legirungen mit Silber oder Quecksilber.

Man gewinnt das Gold, indem man auf mechanischem Wege, durch sogenanntes Waschen, Abschlämmen die begleitende Gangart entfernt. Ist Silber mit dem Golde verbunden, so kann dies auf mannigfache Weisen, welche sich je nach dem Gehalt an Gold richten, geschehen. Unter den am meisten angewandten Methoden sind:

- 1) die Scheidung durch Salpetersäure, welche nur das Silber löst.
- 2) Scheidung durch kochende Schwefelsäure, welche das Gold nicht angreift, und das Silber entfernt.

Das Gold krystallisirt in Krystallen, welche dem regulären System angehören. Reines Gold ist gelb mit einem Stich in's Rothe, wenn es in Massen ist; dünne Plättchen, wie das Blattgold, lassen das Licht ein wenig mit grünlichem Scheine durchfallen.

Aus seinen Auflösungen durch reducirende Körper gefällt, bildet es einen Niederschlag, der in seiner Suspension bei durchfallendem Lichte bläulich, im trockenen Zustande braun erscheint. Dieser Niederschlag erhält unter dem Polirstahl die Charakterfarbe und den Glanz des Goldes.

Es ist sehr dehnbar in jeder Beziehung, da man sowohl daraus sehr feinen Draht ziehen, als auch dasselbe in äusserst feine Plättchen ausschlagen kann. Das Gold ist nächst dem Platin das Metall, welches am schwierigsten schmilzt. Es ist nicht flüchtig bei

den gewöhnlichen Graden der Weissglühhitze, scheint sich aber in den heftigsten Hitzegraden, welche durch das Knallgasgebläse bewirkt werden, etwas zu verflüchtigen. Spec. Gew. 19,4.

Gold und Sauerstoff.

Beide Elemente verbinden sich direkt nicht mit einander, nur wenn feiner Golddraht zur Entladung einer sehr starken elektrischen Batterie dient, verbrennt er mit grünlichem Lichte. Keine Säure ist im Stande, das Gold zu oxydiren. — Wegen seiner schwachen Verwandtschaft zum Sauerstoff wird das Gold zu den edlen Metallen gezählt.

Es sind zwei Oxydationsstufen mit Sicherheit bekannt:

1. Goldoxydul. AuO .
2. Goldoxyd. AuO^3 .

Zwischen beiden Oxydationsstufen steht vielleicht noch eine Verbindung AuO^2 , wenn diese nicht ein Gemisch der beiden andern ist.

Goldoxydul. Entsteht aus Einfach-Chlorgold, dem man mit Kali das Chlor entzieht. Es ist ein dunkelgrünes Pulver, welches leicht zerfällt, indem sich daraus Metall abscheidet und Dreifach-Chlorgold bildet.

Salze des Oxyduls sind nicht bekannt, nur die den Oxydulsalzen entsprechenden Haloidverbindungen sind darstellbar.

Goldoxyd. Entsteht in Verbindung mit Wasser durch Behandlung des Dreifach-Chlorgoldes mit Magnesia als brauner Niederschlag, der nach dem Waschen mit concentrirter Salpetersäure und Trocknen eine braunschwarze Masse bildet. (Die concentrirte Säure entzieht ihm das Wasser.) Im Lichte und namentlich durch Glühen zersetzt sich das Goldoxyd in Metall und Sauerstoff.

Mit Wasser bildet das Gold ein Hydrat. Dasselbe entsteht überall, wo man Chlorgoldlösung mit einem Alkali fällt. Es ist heller als das Oxyd. In Säuren ist das Oxyd und sein Hydrat nicht löslich.

Goldoxydsalze sind nicht bekannt, da sich weder das Gold, noch sein Oxyd in Säuren löst, noch durch Wahlverwandtschaft ein Salz erhalten werden kann. Organische Säuren verwandeln

das Oxyd in Metall, indem sie sich durch den Sauerstoff des Oxyds oxydiren. — Dem Oxyd entsprechende Haloidverbindungen sind bekannt.

Gold und Schwefel.

Man kennt zwei Schwefelstufen, von denen die eine dem Oxydul, die andere dem Oxyd entspricht.

1. Einfach-Schwefelgold. AuS . Goldsulfür.
2. Dreifach-Schwefelgold. AuS_3 . Goldsulfid.

Beide Verbindungen können nicht durch Zusammenschmelzen von Gold mit Schwefel erhalten werden, da sich dieselben nicht direkt mit einander verbinden. Man erhält sie beide durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Dreifach-Chlorgold. Die niedrigste Schwefelstufe entsteht, wenn Schwefelwasserstoff in der Siedhitze auf die Goldlösung wirkt, die zweite bei gewöhnlicher Temperatur.

Wenn sich Einfach-Schwefelgold bildet, so muss sich natürlich Schwefel ausscheiden. Dies geschieht unter Bildung von Schwefelsäure.

Das *Einfach-Schwefelgold* ist ein dunkelbrauner, das *Dreifach-Schwefelgold* ein schwarzer Niederschlag.

Das Dreifach-Schwefelgold verbindet sich mit basischen Schwefelmetallen zu im Wasser löslichen Sulfosalzen.

Gold und Jod.

Die beiden bekannten Verbindungen des Goldes mit Jod entstehen durch dieselben Mittel, nämlich durch Zusammenbringen von Jodkaliumlösung mit Goldlösung. Ist Jodkalium im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich Einfach-Jodgold (dieses entsteht daher beim Eintröpfeln von Goldlösung in Jodkalium), ist aber Goldlösung im Ueberschuss, so bildet sich Dreifach-Jodgold (es entsteht desshalb, wenn man Jodkalium in Goldlösung tropft).

Das *Einfach-Jodgold* stellt gelbe Krystallschuppen dar.

Das *Dreifach-Jodgold* ist ein dunkelgrünes Pulver.

Beide Verbindungen zersetzen sich leicht in Jod und Metall. Das Dreifach-Jodgold geht dabei vorher in Einfach-Jodgold über. Dieses löst sich in Jodkalium und andern Jodmetallen, und bildet damit krystallisirbare Doppelverbindungen.

Gold und Chlor.

Die Verbindungen beider entsprechen den Oxydationsstufen.

• *Einfach-Chlorgold*, Goldchlorür (Au Cl). Es entsteht durch Erhitzen des Dreifach-Chlorgoldes auf 260°C , als ein gelblich-weisses Pulver. Mit Wasser zerfällt es in Gold und Dreifach-chlorgold. In höheren Temperaturgraden verliert die Verbindung alles Chlor und hinterlässt Metall.

Dreifach-Chlorgold, Goldchlorid (Au Cl^3). Durch Auflösen des Goldes in Salpetersalzsäure bildet sich das Dreifach-Chlorgold unter Entwicklung von rothen Dämpfen (Untersalpetersäure und Stickoxydgas, welches letztere sich oxydirt). Die gelbe Lösung liefert beim Abdampfen zuerst eine Verbindung des Dreifach-Chlorgoldes mit Salzsäure in gelben, säulenförmigen Krystallen, welche bei anhaltender Einwirkung von Wärme die Salzsäure verlieren und Dreifach-Chlorgold als braunrothe Krystallmasse zurücklassen. Bis auf 260°C erhitzt verliert sie einen Theil des Chlors und geht in Einfach-Chlorgold über. Sie ist so leicht im Wasser löslich, dass sie an feuchter Luft schnell zerfließt. Ihre Lösung röthet Lackmus.

Das Dreifach-Chlorgold bildet mit andern Chlormetallen einige krystallisirbare Verbindungen. Hierhin gehört das officinelle Chlorgold-Chlornatrium. Aus der Lösung des Dreifach-Chlorgoldes schlagen alle Körper, welche Neigung haben, sich auf Kosten des Chlors durch Wasserzersetzung zu oxydiren, oder welche Chlor direkt entziehen, das Gold als pulvrigen Niederschlag metallisch aus. Solche Stoffe sind Eisenoxydulsalze, schwellige Säure, Einfach-Chlorzinn, viele organische Säuren (vorzüglich Ameisen-, Klee-, Weinsteinsäure und noch viele andere Verbindungen).

Einfach-Chlorzinn, dem etwas Zweifach-Chlorzinn beigemischt ist, bringt in den Lösungen des Goldes einen dunkel purpurfarbigen Niederschlag, den Goldpurpur, hervor. — Schwefelwasserstoff bewirkt darin einen schwarzen Niederschlag, der sich in Schwefelammonium löst.

Goldpurpur.

Durch Vermischen einer Goldlösung mit Einfach-Chlorzinn,

welches etwas Zweifach-Chlorzinn enthält, entsteht ein Niederschlag, der im feuchten Zustande dunkelpurpurfarbig ist, beim Trocknen braun wird und durch schwaches Glühen in eine ziegelrothe Masse sich verwandelt. Der frischgefällte Niederschlag löst sich in Ammoniakflüssigkeit auf. Aus der geglühten Masse zieht Salpetersalzsäure Gold aus und hinterlässt Zinnoxid.

Die genaue Zusammensetzung des Niederschlags ist nicht bekannt.

Legirungen des Goldes.

Das Gold lässt sich mit vielen Metallen zusammenschmelzen. Die meisten derselben berauben das Gold seiner Duktilität und die Gemische sind zum grössten Theil weiss.

Wichtig sind die Legirungen mit Kupfer, und mit Silber. Beide Metalle machen das Gold härter, ohne dasselbe seiner Dehnbarkeit zu berauben. Durch Silber wird das Gold hellgelb, durch Kupfer wird es dunkler mit einem Stich in's Rothe gefärbt.

Goldamalgam bereitet man durch Eintauchen von ausgewalzten Goldstreifen in erhitztes Quecksilber. Die Verbindung ist gelbweiss und krystallisirbar. Sie dient zur Vergoldung auf feurigem Wege, indem man sie auf die zu vergoldenden reinen Metallflächen aufträgt und aufreibt, alsdann das Quecksilber durch Erhitzen verjagt.

5. Platin.

Das Platin findet sich am Ural, in Brasilien und einigen andern Orten Südamerika's. Stets kommt es gediegen vor, meistens legirt mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Eisen u. s. f.

Aus dem Erze gewinnt man das Platin, indem man die Masse in Salpetersalzsäure löst, die freie Säure durch Abdampfen entfernt, sodann den Rückstand wieder in Wasser löst und dieser Lösung Chlorammonium zusetzt. Dadurch fällt eine Doppelverbindung, Chlorplatin-Chlorammonium, als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wird gesammelt, getrocknet und geglüht, wobei reines Platin zurückbleibt und Salmiak entweicht.

So dargestellt bildet das metallische Platin eine poröse, zusammenhängende, glanzlose, graue Masse, welche man den Platin-

schwamm nennt. Derselbe kann durch Schweissen im Weissglühfeuer zu einer Metallmasse vereinigt werden.

Noch feiner vertheilt, als ein schwarzes Sammpulver, erhält man das Platin, wenn man seiner Legirung mit Zink durch Salpetersäure das Zink entzieht, oder wenn man aus der Lösung des Chlorplatins durch reducirende Stoffe das Platin ausfällt. Das so erhaltene feine schwarze Pulver heisst Platinmohr.

Das Platin, wenn es durch Schweissen zu grösseren Massen vereinigt ist, besitzt eine fast silberweisse Farbe, intensiven Glanz, eine bedeutende Härte (härter als Kupfer) und grosse Duktilität. Es ist im Essefeuer nicht schmelzbar, schmilzt aber im Knallgasgebläse, sowie im Kreise einer starken elektrischen Batterie.

Als Platinschwamm besitzt das Platin die Eigenschaft, Gase sehr bedeutend zu condensiren, indem er sie in sich einsaugt. Dadurch wird natürlich sehr viel Flüssigkeitswärme aus dem condensirten Gase frei, wodurch sich brennbare Gasgemische, wie Knallgas, leicht entzünden und explodiren. Diese Eigenschaft hat der Platinmohr in noch höherem Grade, als der Schwamm.

Platin und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Platin in zwei Verhältnissen:

1. Platinoxydul. PtO .
2. Platinoxyd. PtO^2 .

Diese Verbindungen können nur indirekt erhalten werden, da sich das Platin nicht mit dem Sauerstoff direkt vereinigt. Einige sauerstoffreiche Verbindungen, wie Salpeter und chloresures Kali, oxydiren in der Glühhitze das Platin. Auch die schmelzenden Alkalien veranlassen die Oxydation des damit in Berührung stehenden Platins. (Es dürfen daher solche Substanzen nicht im Platiniegel geschmolzen werden.)

Platinoxydul. Als Hydrat erhält man dasselbe, wenn man dem Einfach Chlorplatin mit Kalilauge das Chlor entzieht, als schwarzes Pulver. Dasselbe verliert sein Wasser durch Erwärmen und hinterlässt das Oxydul als graues Pulver.

Platinoxydulsalze.

Das Platin unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Gold, dass seine Oxyde mit Säuren Salze bilden. Dieselben sind zum

Theil farblos, theils röthlich oder braun. Nach dem Glühen hinterlassen sie metallisches Platin. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen braunschwarzes Einfach Schwefelplatin, welches sich in Schwefelammonium löst.

Platinoxyd. Durch Fällung des salpetersauren Platinoxyds mittelst Kali entsteht im Anfange ein Niederschlag, der reines Platinoxydhydrat ist (später fällt ein Doppelsalz nieder). Das Hydrat ist ein rothbrauner, flockiger Niederschlag. Sammelt man denselben und trocknet ihn durch gelindes Erhitzen, so bleibt Platinoxyd als schwarzes Pulver zurück. Erhitzt man zu stark, so zersetzt sich das Hydrat in Platinmetall, Wasserdampf und Sauerstoff unter Explosion.

Platinoxysalze.

Man stellt sie zum Theil aus Zersetzen des Zweifach Chlorplatinkalium mit Säuren, zum Theil durch Auflösen des Platinoxydhydrats in denselben dar. Sie sind gelb oder braun gefärbt. Beim Glühen hinterlassen sie metallisches Platin. — Die unedlen Metalle fällen metallisches Platin aus den Lösungen der Oxydsalze. — Schwefelwasserstoff fällt aus ihnen einen braunen Niederschlag von Zweifach Schwefelplatin, der sich in Schwefelammonium auflöst.

Platin und Schwefel.

Die Schwefelungsstufen entsprechen den Oxydationsstufen.

Einfach-Schwefelplatin (PtS). Es entsteht durch Fällung eines Platinoxysalzes mit Schwefelwasserstoff, oder durch Zusammenschmelzen von Platinschwamm und Schwefel. Es bildet schwarze Nadeln oder schwarzes Pulver. Beim Glühen an der Luft hinterlässt es metallisches Platin.

Zweifach-Schwefelplatin (PtS²). Durch Fällung von Platinoxysalzlösungen mit Schwefelwasserstoff, oder durch Glühen von Platinsalmiak mit überschüssigem Schwefel erhält man dasselbe als ein schwarzes, unsmelzbares Pulver, das nach dem Glühen an der Luft metallisches Platin hinterlässt.

Platin und Jod.

Die beiden Jodverbindungen entsprechen den Oxydationsstufen.

Sie sind schwarz, in Wasser unlöslich. Das Zweifach-Jodplatin giebt mit Jodmetallen einige krystallisirbare, in Wasser lösliche Doppelverbindungen. Beim Glühen hinterlassen sie Platinmetall.

Platin und Chlor.

Freies Chlor greift das metallische Platin, welches durch keine Säure verändert wird, allein an und verbindet sich mit demselben in zwei Verhältnissen.

Einfach-Chlorplatin, Platinchlorür (PtCl). Entsteht durch Erhitzen des Zweifach-Chlorplatin auf 260°C . Es ist ein graues, oft grünliches Pulver, in Wasser unlöslich, aber löslich in concentrirter Salzsäure. Es verbindet sich mit basischen Chlormetallen. Beim Glühen hinterlässt es Metall.

Zweifach-Chlorplatin, Platinchlorid (PtCl_2). Es entsteht durch Auflösen des Platins in Salpetersalzsäure und Abdampfen der Flüssigkeit als eine dunkelbraune krystallinische Masse. Sie löst sich leicht im Wasser und ertheilt derselben eine hellbraune Färbung. Beim Glühen geht die Verbindung unter Verlust von Chlor in Einfach-Chlorplatin, später in Metall über.

Chlorplatin-Kalium.

Beide Chlorverbindungen des Platin verbinden sich mit Chlorkalium zu Doppelverbindungen.

Das *Einfach-Chlorplatin-Kalium* entsteht beim Vermischen der salzsauren Lösung des Einfach-Chlorplatin mit einem Kalisalz. Es bildet rothe, wasserfreie Säulen.

Das *Zweifach-Chlorplatin-Kalium* bildet sich als krystallinischer, gelber Niederschlag, wenn man Zweifach-Chlorplatin mit einem Kalisalz fällt. Der Niederschlag besteht aus regulären Octaëdern, die man schon unter der Lupe erkennen kann.

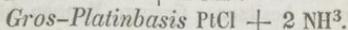
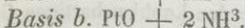
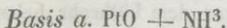
Chlorplatin-Ammonium.

Das *Zweifach-Chlorplatin-Ammonium* (Platinsalmiak) entsteht beim Vermischen einer Chlorplatinlösung mit der eines Ammoniaksalzes als gelber Niederschlag, welches der entsprechenden Kaliverbindung ganz ähnlich ist. Beim Glühen hinterlässt die Verbindung metallisches Platin.

Platinbasen.

Seit einigen Jahren sind Verbindungen des Platinoxidul mit Ammon bekannt geworden, welche starke Basen sind. Ihre Lösung bläut geröthetes Lackmus und wirkt schwach ätzend. Sie treiben Ammoniak aus ihren Salzen aus.

Man kennt drei Verbindungen dieser Art, von denen eine noch Chlor enthält:



Alle verbinden sich mit Sauerstoffsäuren direkt zu Salzen, mit Wasserstoffsäuren vereinigen sie sich in der Art, dass die Radikale beider sich verbinden, während der Sauerstoff der Basis mit dem Wasserstoff der Säure Wasser bildet.

Platinlegirungen.

Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen. Die leichtflüssigen Metalle legiren sich schon damit in niederen Hitzegraden. Die Legirungen sind leicht schmelzbar.

Platinamalgam erhält man, wie das Goldamalgam und kann zur Verplatinirung gebraucht werden.

Rückblick auf die Arsengruppe.

Alle hierher gehörenden Metalle, gleichviel in welcher Verbindung sie sich befinden, werden aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag zeigt in dieser Gruppe alle Nyanzen von hellgelb bis braun und schwarz, so dass die hellgelbe Farbe mit dem Arsen beginnt, hierauf der etwas dunklere (orange gelbe) des Antimons, der braune des Zinns, der schwarzbraune des Goldes und zuletzt der schwarze des Platins folgt. Diese Niederschläge lösen sich in Lösungen der Schwefelalkalimetalle unter Bildung eines Sulfosalzes, daher sie niemals aus alkalischen Flüssigkeiten gefällt werden können. Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die Metalle dieser Gruppe von denen der Silbergruppe, deren Schwefelmetalle niemals als Sulfosäuren auftreten können. Im Gegensatz zu der vorhergehenden

den hat man diese auch wohl die der „elektronegativen Metalle“ genannt. Der Name ist aber nicht ganz passend, da Metalle dieser Gruppe auch basische Oxyde bilden, welche sich übrigens durch ihre Schwäche charakterisiren.

1. Arsen *).

Alle Arsenverbindungen können leicht dadurch erkannt werden, dass sie, mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohr behandelt, weisse Dämpfe austossen, welche den knoblauchartigen Geruch des sich oxydirenden Arsens besitzen. Geringe Mengen können jedoch dieser Reaktion entgehen, und es ist daher nöthig, bei der Untersuchung auf Arsen Spuren die zu untersuchende Masse anderweitig zu behandeln.

Zu diesem Behuf behandelt man die Masse **) mit schmelzendem Salpeter, zieht dieselbe nach dem Verpuffen mit Wasser aus und gewinnt so eine Lösung von arsensaurem Kali. Man dampft hierauf im Wasserbade die Lösung unter stetem Zusatz von starker Salzsäure ab, um daraus die Salpetersäure zu entfernen und erhält so Chlorarsen. Aus dieser Verbindung kann mit Hülfe des Marsh'schen Apparates (siehe Arsenwasserstoff) das Arsen als Metallspiegel abgeschieden werden.

Die Lösung des arsensauren Kali ist bei Vorhandensein von grösseren Mengen unzersetzten Salpeters nicht wohl geeignet zu dieser Reaktion, weil durch die Schwefelsäure, durch welche der Wasserstoff im Marsh'schen Apparate entwickelt wird, Salpetersäure frei werden muss. Diese verhindert die Bildung des Arsenwasserstoffs, wenn nur wenig Arsen vorhanden war, indem derselbe in arsenige Säure und Wasser dadurch verwandelt wird. Man thut daher stets wohl, aus der nach dem Verpuffen mit Salpeter erhaltenen Lösung durch überschüssige Salzsäure alle Salpetersäure zu verjagen.

Hat man den Metallspiegel erhalten, so muss dieser weiter geprüft werden, damit keine Verwechslung mit einem Antimon-

*) Die Wichtigkeit der Prüfung auf Arsenk erheischt eine etwas ausführlichere Besprechung, und es ist daher dieses Metall in grösserer Ausdehnung abgehandelt. Doch haben nur die wichtigsten Arsenproben wegen des geringen Umfangs dieses Buches in Umrissen gegeben werden können.

**) Sind organische Reste vorhanden, so müssen diese erst zerstört werden. Die Methode, welche hierbei befolgt wird, ist in der organischen Chemie auseinandergesetzt.

spiegel, welcher unter analogen Umständen sich bildet, möglich ist. Hier sind vierfache Methoden gebräuchlich und da es rathsam ist mehrere derselben durchzumachen, so sammelt man den Spiegel nicht in einem, sondern in zwei oder in mehreren engen Glasröhren, welche man nach der Reihe an den Chlorkalciumbehälter des Apparates anfügt.

Ueber einen Arsenspiegel leitet man unter mässigem Erwärmen Schwefelwasserstoff. Es bildet sich dadurch gelbes Schwefelarsen. War Antimon zugegen, so erzeugen sich zerstreut liegende Ringe von orangefarbenem Schwefelantimon. Leitet man nun über das Gemisch Dämpfe von Salzsäure, so verschwinden bei sehr mässigem Erwärmen die durch die Antimonverbindung erzeugten Ringe, während das Schwefelarsen bleibt.

Aus einer zweiten Röhre, in der sich ein Arsenspiegel befindet, schneidet man diesen durch eine dreikantige Feile aus, zertrümmert in einem Mörser oder durch die Feile das Glasstück und bringt die erhaltenen Stücke in ein trockenes gläsernes Reagenrohr. Dieses verschliesst man schwach mit einem Kork und erhitzt das am Boden liegende Glas so lange, bis sich der schwarze Arsenspiegel ganz davon verflüchtigt hat. Man bemerkt nun einen schwachen, weissen Ring im kältern Theile der Röhre, welcher unter der Lupe betrachtet, aus den Tetraedern der arsenigen Säure besteht. Die Glasscherben werden entfernt und die in der Röhre fest anliegende arsenige Säure mit Wasser, welchem ein Paar Tropfen Kalilauge zugesetzt sind, aufgenommen. Man erhält nun eine Lösung von arsenigsaurem Kali, welche man in drei Theile theilt. Zu der ersten Portion giesst man, nach Zusatz von etwas Salzsäure, Schwefelwasserstoff haltendes Wasser, wodurch ein gelber Niederschlag von Dreifach Schwefelarsen entsteht. Der Niederschlag löst sich in Schwefelammonium auf. — Zu der zweiten Portion fügt man einen Tropfen der schwefelsauren Kupferoxydlösung und setzt eine Spur von Ammoniakflüssigkeit zu. Sehr rasch fällt arsenigsaures Kupferoxyd als zeisiggrüner Niederschlag (Scheel'sches Grün) aus. — Die dritte Portion wird neutral gemacht und derselben salpetersaures Silberoxyd in Lösung zugefügt, wodurch eigelbes, arsenigsaures Silberoxyd als pulveriger Niederschlag gefällt wird.

Treffen alle diese Reaktionen ein, so ist Arsen mit Sicherheit nachgewiesen.

War bei dem Arsenspiegel Antimon, so kann man dieses dadurch von dem Arsen trennen, dass man zuerst den Spiegel, wie vorhin angegeben, in einem Reagensrohr durch die darin enthaltene Luft oxydirt, sodann die Verbindung mit Kali aufnimmt und aus der Lösung, nachdem sie zuvor durch Salzsäure angesäuert ist, durch Schwefelwasserstoff das Arsen mit dem Antimon fällt. Man sammelt den Schwefelniederschlag und verpufft ihn nach und nach sammt dem Filter mit salpetersaurem Natron. Dadurch erhält man ein Gemisch von arsen- und antimonsaurem Natron, dem man durch wenig Wasser das arsensaure Natron entziehen kann, indem das antimonsaure Natron als in Wasser schwer lösliche Verbindung fast vollständig zurückbleibt. — Die Lösung des arsensauren Natrons behandelt man dann weiter, wie oben angegeben ist.

Es giebt noch eine Menge von Methoden und Reaktionen, welche zur Entdeckung des Arsens und zu seiner Unterscheidung von Antimon beitragen können, welche aber alle nicht so entscheidende Resultate liefern, als die angegeben. — Das aber dürfen wir uns nicht verhehlen, dass eine völlig genaue quantitative Trennung dieser beiden Metalle bis jetzt nicht möglich ist. Die qualitative Analyse des Arsens ist jedoch so sicher, dass hier kein Fehlgriff bei der nöthigen Vorsicht und Geschicklichkeit vorkommen kann.

Es kann nur das Arsen metallisch, als arsenige- oder als Arsensäure zugegen sein. Die Unterscheidung dieser drei ist leicht.

1) *Arsenmetall* und seine Legirungen verrathen sich ohne Zusatz von reducirenden Substanzen beim Erhitzen im Porzellantiegel durch den Geruch.

2) *Arsenige Säure* giebt mit Silberlösung einen eigelben Niederschlag. War sie an Basen, welche in Wasser nicht löslich sind, gebunden, so zieht man sie zuvor durch Digestion mit einem Alkali aus.

3) *Arsensäure* bildet auf Zusatz von Silberlösung einen rothbraunen Niederschlag von dreibasisch arsensaurem Silber. Ist sie in unlöslichen Verbindungen, so zieht man sie vor dem Zusatz von Silberlösung mit Alkalien aus und neutralisirt die Lösung.

2. Antimon.

Antimonmetall für sich an der Luft erhitzt, verwandelt sich in einen weissen Rauch, der ein Gemisch von Antimonoxyd und antimoniger Säure ist. Wirft man das rauchende Metall auf den Boden, so zerplatzt es in eine Menge kleiner Kugeln, welche fort-rauchen. — Dieselben Reaktionen zeigen die Oxydationsstufen auf Zusatz von Kohle.

Will man Antimon entdecken, so verfährt man im Wesentlichen, wie beim Arsen angegeben ist. Im Marsh'schen Apparat erhält man einen Antimonspiegel, der sich durch Schwefelwasserstoff in orangegelbes Schwefelantimon verwandelt. Diese Schwefelverbindung zersetzt sich leicht durch die Dämpfe der Salzsäure.

Zinn oder Zink fallen aus allen Antimonlösungen ein schwarzes Pulver von Antimonmetall. — Schwefelwasserstoff bringt darin einen orangerothen Niederschlag hervor.

Die neutralen Lösungen des Antimonoxyds, oder der analogen Verbindungen zerlegen sich mit Wasser, so dass ein weisser Niederschlag von Oxyd und basischem Salz entsteht. Die Lösungen der antimonsauren Salze lassen auf Zusatz von stärkeren Säuren weisses Antimonsäurehydrat ausfallen. Die Unterscheidung der Antimonverbindungen von denen des Arsens, sowie die Trennung der beiden Metalle sind beim Arsen besprochen.

3. Zinn.

Zinn oxydirt sich vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme zu weissem Oxyd. Alle seine Verbindungen werden in der innern Flamme durch Zusatz von Soda auf Kohle reducirt, so dass das Zinn in Form von weissen, glänzenden Flittern in der Oberfläche der Kohle steckt. Durch Abschlämmen der Kohle kann man die Flittern isoliren.

Zinnoxydulverbindungen werden aus ihren sauren Lösungen braun durch Schwefelwasserstoff gefällt, unter Bildung von Einfach Schwefelzinn.

Zinnoxydverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Zweifach Schwefelzinn.

Beide Schwefelniederschläge unterscheiden sich von den übrigen Schwefelniederschlägen der Metalle dieser Gruppe durch ihre Reaktion vor dem Löthrohr, wo sie mit Soda auf der Kohle metallisches, nicht flüchtiges Zinn geben.

4. Gold.

Gold bleibt vor dem Löthrohr unverändert, schmilzt aber durch kräftiges, anhaltendes Blasen. Ist es in Lösung vorhanden, so wird es gewöhnlich Dreifach Chlorgold sein. Schwefelwasserstoff fällt daraus bei vorwaltender Säure schwarzes Schwefelgold. Die Lösung giebt mit Einfach Chlorzinn, dem etwas Dreifach Chlorzinn beigemischt ist, einen dunkelpurpurfarbigen Niederschlag von Goldpurpur. — Eisenoxydsalze, sowie einige organische Säuren (Ameisen-, Weinsteinsäure u. s. w.) fällen metallisches Gold als braunes Pulver. Unlösliche Goldverbindungen können durch Salpetersalzsäure in Lösung gebracht werden.

5. Platin.

Vor dem Löthrohr bleibt Platin unverändert. Es löst sich nur in Salpetersalzsäure. Die sauren Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff erst nach längerer Einwirkung desselben braun gefällt.

Aus schwach sauren, fast neutralen Lösungen des Platins fällt Chlorammonium einen gelben krystallinischen Niederschlag von Chlorplatin-Ammonium, welcher nach dem Trocknen und Glühen metallisches Platin liefert.

Fragen über die Arsengruppe.

1. Arsen.

Wie wird Arsen dargestellt?

Durch Sublimation aus dem Arsenkies bei abgehaltener Luft.

Woran erkennt man Arsen?

Auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt verbreitet er weisse, nach Knoblauch riechende Dämpfe.

Wie wird arsenige Säure gewonnen?

Durch Sublimation aus dem Arsenkies bei Zutritt der Luft.

Wie entsteht Arsensäure?

Durch Oxydation der arsenigen Säure mittelst Salpetersäure oder Salpetersalzsäure und Abdampfen der erhaltenen Lösung.

Wie unterscheidet sich die arsenige Säure von der Arsensäure?

Die arsenige Säure ist flüchtig bei schwacher Glühhitze, die Arsensäure erst in sehr hoher unter Zersetzung. Die Lösung der ersteren giebt mit Silberlösung einen gelben, die der zweiten mit demselben Reagens einen rothbraunen Niederschlag.

Worauf beruht der Marsh'sche Apparat?

Darauf, dass alle löslichen Arsenverbindungen mit Zink und Schwefelsäure Arsenwasserstoff entwickeln und dass dieses Gas beim Durchleiten durch glühende Röhren in metallisches Arsen und Wasserstoff zerlegt wird.

Welches Gegengift dient bei Vergiftung mit arseniger Säure?

Das Eisenoxydhydrat, welches damit eine unlösliche Verbindung eingeht.

2. Antimon.

Wie kommt hauptsächlich das Antimon in der Natur vor?

Als Grauspiessglanzerz, Dreifach Schwefelantimon.

Wie stellt man Antimonmetall dar?

Man entzieht dem Grauspiessglanzerz durch Erhitzen mit Eisen den Schwefel.

Wie bereitet man Antimonoxyd?

Man zersetzt Chlorantimon durch Wasser und digerirt den Niederschlag von Antimonoxyd-Chlorantimon mit Kali.

Wie entstehen antimonsaure Salze?

Durch Glühen des Antimon, oder seiner Oxyde mit Basen, namentlich aber beim Verpuffen mit Salpeter.

Wesshalb ist das antimonsaure Natron bemerkenswerth?

Weil es das schwer löslichste Natronsalt ist. Es wird deshalb die Lösung des antimonsauren Kalis als Reagens auf Natronverbindungen benützt.

Wie unterscheidet sich der Kermes vom Grauspiessglanz?

Der erste ist amorph, der zweite krystallisirt.

Wie macht man Kermes?

Man kocht Grauspiessglanz mit kohlensaurem Kali und filtrirt die Lösung. Nach dem Erkalten derselben setzt sich der Kermes freiwillig ab.

Wie bereitet man das Fünffach Schwefelantimon?

Das Fünffach Schwefelantimon, Goldschwefel, wird gewonnen, indem man sich zuerst sein Sulfosalz, das Schlippi'sche Salz genannt, darstellt. Dieses lässt in seiner wässrigen Lösung durch Schwefelsäure den Goldschwefel ausfallen.

3. Zinn.

Aus welchem Erz gewinnt man das Zinn?

Aus seinem Oxyd, dem Zinnstein, durch Reduktion mit Kohle.

Welche Sauerstoffverbindungen des Zinns sind bekannt?

Zinnoxydul und Zinnoxyd.

Wodurch zeichnen sich die Zinnoxydulverbindungen aus?

Sie reduciren Quecksilberoxydul und Oxydverbindungen, so wie die der edlen Metalle, in der Art, dass sie aus diesen Verbindungen das Metall als solches ausfallen.

Welche Arten von Zinnoxyd giebt es?

Ein normales und ein anomales.

Wie unterscheiden sich die beiden Arten von Zinnoxyd?

Das normale verbindet sich mit Säuren, das anomale nicht.

Wie unterscheiden sich die Zinnoxydulverbindungen von denen des Oxyds durch Schwefelwasserstoff?

Der Schwefelwasserstoff fällt aus Oxydulsalzen und den ihnen

entsprechenden Holoïdverbindungen braunes (einfach), aus den Lösungen des Oxyds gelbes Schwefelzinn (zweifach).

4. Gold.

Wie findet sich das Gold in der Natur?

Stets gediegen, entweder rein, oder mit Silber, seltener mit Quecksilber legirt.

Wie ist das Gold in Lösung zu erhalten?

Nur durch freies Chlor, oder durch Salpetersalzsäure, welche beide Dreifach Chlorgold damit bilden.

Wie erkennt man Gold in seinen Lösungen?

Eisenoxydulsalze fallen daraus metallisches Gold als braunes Pulver, welches durch Druck mit einem harten Körper Metallglanz annimmt.

Wodurch unterscheidet sich das Gold von den ihm ähnlichen Platin hinsichtlich seines chemischen Charakters?

Seine Oxyde bilden mit Sauerstoffsäuren keine Salze.

5. Platin.

Wie findet sich das Platin in der Natur?

Stets regulinisch, entweder für sich oder mit andern Metallen legirt.

Was hat das Platin mit dem Gold gemeinsam?

Die Eigenschaft, sich nur in freiem Chlor oder in Salpetersalzsäure zu lösen, so wie die Fällung als Metall durch manche reducirende Verbindungen.

Wie unterscheidet sich das Platin vom Gold?

Regulinisch durch seine Farbe und Unschmelzbarkeit im gewöhnlichen Essefeuer; in den Lösungen dadurch, dass es mit Salmiak und Chlorkalium einen gelben, krystallinischen Niederschlag liefert.

Wozu dient die Lösung des Dreifach Chlorplatin?

Zur Entdeckung von Kali und Ammoniakverbindungen.

3. Eisengruppe.

Charakter der Gruppe. Die Metalle dieser Abtheilung bilden Schwefelmetalle, welche schon durch schwache Säuren zersetzt werden. Es kann daher Schwefelwasserstoff in ihren Lösungen, wenn diese freie Säure enthalten, keinen Niederschlag hervorbringen. In den neutralen Lösungen dieser Metallsalze entsteht gleichfalls schwer oder gar nicht ein Schwefelniederschlag durch Schwefelwasserstoff, weil die dadurch freigewordene Säure sogleich denselben unter Zersetzung wieder löst. Dagegen bringen die Lösungen der Schwefelalkalimetalle und die sogenannten Hydrothionalkalien, welche aus Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff bestehen, in den neutralen Lösungen sogleich einen bleibenden Niederschlag von Schwefelmetall hervor. Das Alkalimetall der Hydrothionalkalien verbindet sich mit dem Sauerstoff (Chlor etc.) des zu fallenden Metalls und der mit ihm verbundenen Säure, während der Schwefel sich mit dem Metall als Niederschlag ausscheidet. Gewöhnlich bedient man sich zur Fällung des Schwefelammonium.

(M = Metall. T = Säure. $MO, T + NH^4S = NH^3O, T + MS.$)

Diese Gruppe umfasst folgende Metalle: Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink. Bemerkenswerth sind wegen ihrer sehr consequenten Analogie das Eisen und Mangan, das Kobalt und Nickel. Das Zink steht isolirt da und gehört nur wegen seines Verhaltens zum Schwefelwasserstoff hierher.

1. Eisen.

Das Eisen kommt in der Natur theils gediegen, theils mit andern Elementen verbunden vor. Gediegen findet es sich im Meteor-eisen, welches eine Legirung von vielem Eisen mit wenig Nickel und andern Metallen ist. Zahlreich sind seine Oxydul- und Oxydverbindungen, wie das Magneteisen, Spatheisenstein, Raseneisenstein u. s. w. Sehr ausgebreitet findet sich die Schwefelverbindung des Eisens, theils für sich, theils mit andern Schwefelmetallen gemischt. Reines Schwefeleisen ist der Schwefelkies, Schwefeleisen mit Schwefelkupfer, der Kupferkies. Ausser den angegebenen Verbindungen giebt es noch zahlreiche Mineralien, welche

Eisen enthalten, wesshalb seine Ausbreitung eine bedeutende ist. Auch in den organischen Körpern, in der Thier- und Pflanzenwelt ist es ein häufiger Bestandtheil.

Die Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen richtet sich nach der Natur derselben. Sind es blosse Oxyde des Eisens, so reicht ein Einschmelzen mit Kohle zur Reduktion hin, sind es aber Schwefelverbindungen, so muss dem Material ein Zuschlag von Kalk beigemischt werden. Nach dem ersten Einschmelzen erhält man das Eisen am Boden des Ofens als eine mit andern Metallen und namentlich mit Kohle vermischte Masse, das „Gusseisen“ oder „Roheisen.“ Dieses Produkt ist ein sehr sprödes, brüchiges Eisen, welches unter dem Hammer zerspringt und nur zum Giessen in Formen, so lange es flüssig ist, benützt werden kann.

Wird das Roheisen auf einem Flammenherde unter Zutritt der Luft geschmolzen (gefrischt), wodurch sich sowohl die Kohle als Kohlensäure, sowie die meisten fremden Metalle als Oxyde in der Schlacke ausscheiden, so erhält man ein Eisen, welches zwar noch nicht ganz rein ist, aber nur wenige Verunreinigungen, namentlich nur wenig Kohle enthält, — das „Stabeisen.“ Dieses ist nicht mehr brüchig, sondern lässt sich unter dem Hammer zu Stangen strecken oder durch Walzen in Blech ausdehnen, und seine Dehnbarkeit nimmt in dem Grade zu, als es frei von Kohlenstoff ist.

Reines Eisen ist hart, zähe, von hackigem Bruch. Spec. Gew. 7,8. Es lässt sich zu feinem Draht ausziehen und gewinnt namentlich in der Glühhitze an Dehnbarkeit. In beginnender Weissglühhitze lässt es sich zusammenschweissen, im heftigen Essefeuer schmilzt es zusammen. Sehr ausgezeichnet ist die Eigenschaft des Eisens, vom Magnet angezogen und selbst in einen solchen verwandelt werden zu können.

Eisen und Sauerstoff.

Bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sich beide Elemente nicht mit einander, bei beginnender Glühhitze aber nimmt das Eisen schon aus der Luft Sauerstoff auf. Seine Affinität zu demselben ist so bedeutend, dass es das Wasser für sich allein in der Rothglühhitze zerlegt. Man kennt vier Oxydationsstufen:

1. Eisenoxydul. FeO .
2. Eisenoxyduloxyd. Fe^3O^4 .
3. Eisenoxyd. Fe^2O^3 .
4. Eisensäure. FeO^3 .

Eisenoxydul. Es ist nicht für sich darzustellen, weil es rasch aus der Luft Sauerstoff anzieht und sich in Oxyduloxyd verwandelt. Mit Wasser bildet es ein Hydrat, welches durch Fällung eines Oxydulsalzes mittelst eines Alkali als weisser Niederschlag entsteht. Auch dieses zieht begierig Sauerstoff an, dass es rasch in Oxyduloxyd sich verwandelt, wobei seine Farbe vom Weiss in's Grünliche bis Schwarze alle Nuancen durchmacht.

Eisenoxydulsalze.

Das Eisenoxydul hat eine bedeutende Affinität zu Säuren, welche sogar die des Oxyds übertrifft. Man erhält seine Salze stets durch Auflösen des Eisens in den betreffenden Säuren oder durch Wahlverwandschaft. Sie sind im wasserhaltigen Zustande meergrün, im trockenen weiss gefärbt, ihre Lösungen sind meistens sehr schwach grünlich und besitzen einen adstringirenden, der Tinte ähnlichen Geschmack.

Schwefelwasserstoff fällt für sich das Oxydul nicht, sondern nur bei Zusatz von Alkali, oder im Schwefelammonium angewandt als schwarzes Schwefeleisen. — Alkalien bewirken in den Lösungen Fällung von weissem Eisenoxydul, das sich rasch dunkler und zuletzt grünlichschwarz färbt. — Kohlensäure Alkalien geben einen grünlichweissen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydulhydrat. — Ferrocyankalium bewirkt für sich keine Fällung, wird aber etwas Eisenoxydsalz noch hinzugefügt, so entsteht Berlinerblau. Ferridcyankalium bewirkt schon allein eine blaue Fällung.

Die Oxydulsalze haben Neigung zur Bildung von Doppelsalzen.

Kohlensaures Eisenoxydul entsteht als flockiger, blassgrüner Niederschlag durch Vermischen eines Eisenoxydulsalzes mit kohlensauren Alkalien. Der Niederschlag wird beim Trocknen dunkler, zuletzt braun und rothbraun, indem sich das Oxydul in Oxyd verwandelt und Kohlensäure entweicht. Durch Erhitzen geht das Salz unter Verlust seiner Kohlensäure in Eisenoxyd über.

In den Officinen ist ein Präparat vorrätbig unter dem Namen „Ferrum oxydulatum carbonicum saccharatum.“ Dasselbe wird bereitet, indem man frischgefälltes kohlen-säures Eisenoxydulhydrat mit Zucker mischt und trocknet. Der Zusatz von Zucker verhindert zum Theil die Oxydation und Abscheidung der Kohlensäure, trägt somit zur Beständigkeit des Salzes bei.

Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol, Grüner Vitriol). Im Grossen wird das Salz durch Oxydation des Schwefelkieses (Zweifach Schwefeleisen) gewonnen, indem man dasselbe zerkleinert und an der Luft unter häufigem Befeuchten mit Wasser liegen lässt. Die Masse wird dadurch nach und nach mit Krusten von grünem Vitriol überzogen, welche durch Wasser gelöst und nach dem Abdampfen in grossen Krystallen erhalten werden. Dieser Vitriol enthält alle Verunreinigungen des Schwefelkieses. Im Handel ist es meistens mit einer rothgelben dünnen Schicht von schwefelsaurem Eisenoxyd in Folge von Oxydation an der Luft überzogen.

Reiner Eisenvitriol wird durch Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten. Er bildet schöne, meergrüne Krystalle, welche Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen unter Abhaltung der Luft zerfallen die Krystalle zu einem weissen Pulver unter Verlust ihres Wassers. Stärker erhitzt wird das Salz unter Entwicklung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Eisenoxyd, bei Luftzutritt verwandelt es sich, ohne schweflige Säure zu verlieren, in schwefelsaures Oxydsalz um. Schon an der Luft geht dieser Process nach und nach vor sich, wesshalb das Salz sich beim längern Aufbewahren mit einem braunen Ueberzuge bedeckt.

Da das schwefelsaure Eisenoxyd in der Glühhitze seine Schwefelsäure verliert, so dient der Eisenvitriol nach dem Rösten an der Luft, also nach dem Uebergang in Oxyd, zur Darstellung des rauchenden Vitriolöls.

Eisenoxyd. Durch Erhitzen des kohlen-säuren Eisenoxyduls an der Luft, oder durch Erhitzen des Eisenoxydhydrats erhält man das Oxyd als ein schweres ziegelrothes Pulver, welches sich selbst in concentrirten, erwärmten Säuren nur schwierig löst. In der

Natur findet sich das Eisenoxyd in spitzen, stahlgrauen Rhomboëdern krystallisirt.

Eisenoxydhydrat findet sich als Brauneisenstein und Raseneisenstein in rothbraunen Krystallen. Künstlich erhält man dasselbe als braunen, flockig-gallertigen Niederschlag, wenn man ein Eisenoxydsalz mit Kali fällt. Nach dem Trocknen stellt die Verbindung eine dunkelbraune, zusammenhängende Masse, die ein rothes Pulver beim Zerreiben giebt, dar. In Säuren ist das Eisenoxydhydrat leicht löslich, wenn es mit denselben lösliche Salze bildet.

Man bewahrt das Eisenoxydhydrat in den Offizinen (*ferrum oxydatum hydraticum*) unter Wasser auf, weil es ein Gegengift für die arsenige Säure ist.

Eisenoxydsalze.

Das Eisenoxyd ist eine schwächere Basis, wie das Oxydul, und verbindet sich nicht mit schwachen Säuren, wie mit der Kohlensäure. Es schliesst sich hierin der isomorphen Thonerde an.

Das geglühte und natürliche krystallisirte Eisenoxyd löst sich in Säuren sehr schwer, dagegen bildet das Eisenoxydhydrat leicht damit Salze. Man kann die neutralen Eisenoxydsalze auch dadurch erhalten, dass man die Eisenoxydulsalze durch Kochen mit Salpetersäure in Oxydsalze verwandelt, wenn man zugleich noch die betreffende Säure hinzusetzt, weil das Oxydul nur ein Atom, das Oxyd aber, seiner drei Atome Sauerstoff wegen, drei Atome Säure zur Bildung von Neutralsalz erfordert.

Die Eisenoxydsalze sind mit denen der Thonerde, des Chrom- und Manganoxyds isomorph. Die im Wasser löslichen schmecken stark adstringirend und tintenähnlich. Die Eisenoxydsalze werden durch Kochen mit schwefliger Säure in Oxydulsalze übergeführt. Dasselbe geschieht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, dessen Wasserstoff zur Reduktion dient, wobei sich der Schwefel desselben als gelbliches Pulver ausscheidet. — Hydrothionalkalien fallen aus den Lösungen der Eisenoxydsalze schwarzes Einfach Schwefeleisen. — Alkalien bewirken darin einen flockigen, rothbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat. — Ferrocyankalium verursacht die Fällung von Berlinerblau. Dasselbe thut Ferrid-

cyankalium, wenn der Lösung zuvor etwas Eisenoxydsalz zugefügt ist.

Schwefelsaures Eisenoxyd. Das neutrale, dreifachsaure Salz wird erhalten, wenn man zu einer Eisenvitriollösung etwas Salpetersäure und doppelt so viel concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, als das Salz schon enthält, und alsdann die Masse abdampft. Durch die Salpetersäure wird das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt und es würde ohne weitem Zusatz von Schwefelsäure auf 1 At. Eisenoxyd nur 1 At. Säure vorhanden sein, während dasselbe (wegen seiner 3 At. Sauerstoff) 3 At. Säure zur Bildung eines Neutralsalzes verlangt.

Das dreifach schwefelsaure Eisenoxyd bildet ein schmutzigweisses Pulver, welches sich im Wasser zu einem dicken Syrup löst. Die Lösung röthet stark Lackmus. — Setzt man derselben etwas Alkali zu, so fällt je nach der Menge desselben ein einfach oder zweifach saures Salz nieder. Sowohl das neutrale als die basischen schwefelsauren Eisenoxydverbindungen hinterlassen beim Glühen Eisenoxyd (sogen. Caput mortuum), während Schwefelsäure (als Nordhäuser) übergeht.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali, Eisenalaun. Dampft man die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds mit schwefelsaurem Kali ein, so erhält man blos weinrothe Krystalle dieses Doppelsalzes, welche mit der entsprechenden Verbindung der Thonerde, Chrom- und Manganoxyd, isomorph ist.

Eisensäure.

Sie ist nicht für sich bekannt. An Kali gebunden erhält man sie in Lösung, wenn man Salpeter und Eisenoxyd lange zusammen glüht und die Masse mit Wasser auszieht. Die Lösung ist dunkelkirschroth. Auch durch Einwirkung von Chlorgas auf in concentrirter Kalilauge vertheiltes Eisenoxyd entsteht die Verbindung.

Sie zersetzt sich durch reducirende Verbindungen, wie schwefelige Säure und organische Stoffe unter Abscheidung von Eisenoxyd.

Eisen und Kohlenstoff.

Man unterscheidet hauptsächlich drei Mischungsverhältnisse beider Stoffe:

1. Stabeisen mit dem geringsten Kohlenstoffgehalt.
2. Stahl mit etwas höherem „
3. Gusseisen mit dem grössten „

Von dem Gehalt an Kohlenstoff hängt die Härte und Zähigkeit des Eisens ab. Je reiner das Eisen von demselben befreit ist, je weicher und untauglicher ist es auch für manche Zwecke. Es ist aber nicht der Gehalt an Kohlenstoff allein massgebend für die Natur des Eisens, sondern es kommt auch auf die Art und Weise an, wie der Kohlenstoff im Eisen gebunden ist. Im Gusseisen wird der Kohlenstoff nicht bloß chemisch gebunden, sondern auch mechanisch eingemengt gefunden. Die Bruchfläche des Gusseisens zeigt oft schon dem unbewaffneten Auge Blättchen von Graphit.

Der Stahl steht in seinem Gehalte an Kohlenstoff zwischen dem Gusseisen und dem Stabeisen (Gusseisen bis 5 0/0, Stahl 1 0/0, Schmiedeeisen 0,5 0/0 Kohlenstoff).

Die Bereitungsweisen des Gusseisens und des Schmiedeeisens sind schon bei der Gewinnung des Eisens aus den Erzen angegeben. Die des Stahls sind sehr verschieden und fast jede Sorte desselben wird auf eigenthümliche Weise zubereitet. Die gewöhnlichsten Methoden kommen darin überein, dass ein reines Schmiedeeisen mit Kohlenpulver in eisernen Kästen geschichtet und etwa 48 Stunden der Rothglühhitze ausgesetzt wird. Das Eisen wird dabei von Kohle nach und nach ganz durchdrungen, so dass es nach vollendeter Operation etwa 1 0/0 davon aufgenommen hat. Manchen Stahlarten wird etwas Alaunerde (Woods), manchen Silber, auch Stabeisen zugesetzt, je nachdem man demselben mehr Härte oder mehr Elasticität geben will. Auf die Natur des Stahls ist auch die Art der Abkühlung von wesentlichem Einfluss. Ein Stahl, welcher rasch (durch Eintauchen in Wasser) gekühlt ist, besitzt bei weitem mehr Elasticität und Härte, als ein solcher, der allmählig die mittlere Temperatur annimmt.

Der Gehalt des Eisens an Kohle ist Ursache, dass sich beim Uebergiessen desselben mit Säuren ein übelriechendes Wasserstoffgas entwickelt, dessen Geruch von Kohlenwasserstoff herrührt, und dass nach Lösung des Eisens ein schwarzer, moderartiger Rückstand, fast nur fein vertheilte Kohle zurückbleibt.

Eisen und Schwefel.

Das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel in drei Verhältnissen:

1. Einfach Schwefeleisen. FeS .
2. Anderthalb-Schwefeleisen. Fe^2S^3 .
3. Zweifach Schwefeleisen. FeS^2 .

Einfach Schwefeleisen entsteht beim Eintauchen von glühendem Eisen in Schwefel als eine fasrige, speisgelbe Masse, die gewöhnlich aussen schwarz gefärbt ist. Auch gewinnt man dasselbe beim Erhitzen von Eisenfeile mit Schwefelblumen. Sind beide Stoffe sehr fein zertheilt, so geht die Verbindung schon bei mässigem Erhitzen unter Verbreitung eines schön rothen Lichtes vor sich, und es wird dadurch ein schwarzes, krystallinisches Schwefeleisen erzeugt. Diese Verbindung ist das gewöhnliche Material zur Bereitung des Schwefelwasserstoffs, welchen man durch Behandlung des Schwefeleisens mit Salz- oder verdünnter Schwefelsäure erhält. Salpetersäure kann dazu nicht angewandt werden, weil sie keinen Schwefelwasserstoff entwickelt, sondern den Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt.

Das Einfach Schwefeleisen kann mit Wasser verbunden dargestellt werden, wenn man Eisenoxydul mit Hydrothionalkalien fällt, oder wenn man Eisenfeile mit Schwefelblumen mischt, das Gemisch mit Wasser in einen Brei verwandelt und die Luft davon abhält. Es entsteht im letzten Fall, oft sogar unter beträchtlicher Wärme und Feuerentwicklung, eine schwarze Verbindung, welche sich an der Luft leicht oxydirt, indem Eisenoxyd gebildet und Schwefel ausgeschieden wird.

Anderthalb-Schwefeleisen. Es entsteht, wenn man über schwach erhitztes Eisenoxyd Schwefelwasserstoff leitet, so lange noch Wasser gebildet wird. Die Verbindung ist gelb. Sie verwandelt sich in feuchter Luft in Eisenoxyd und Schwefel, der sich ausscheidet. Säuren entwickeln aus ihr Schwefelwasserstoff und lassen etwas Zweifach Schwefeleisen als Pulver zurück.

Zweifach Schwefeleisen. In der Natur findet sich dasselbe meistens im regulären Systeme krystallisirt, als Schwefelkies, selten im zweigliedrigen als Strahlkies. Es sind goldgelbe, spröde Kry-

stalle. Auch künstlich erhält man die Verbindung in gelben Würfeln und Octaedern, wenn man über erhitztes, kohlen-saures Eisenoxydul, oder über Eisenoxyduloxyd bis zur Uebersättigung Schwefelwasserstoffgas leitet.

Bei heftigem Glühen entlässt das Zweifach Schwefeleisen ein Atom Schwefel, wesshalb das natürliche zur Darstellung desselben benützt wird. Salzsäure und Schwefelsäure wirken nicht auf dasselbe ein, Salpetersäure und Salpetersalzsäure verwandeln ihn unter Abscheidung von Schwefel in schwefelsaures Eisenoxydul.

Eisen und Jod.

Es scheint nur eine Verbindung beider Elemente zu geben.

Das *Einfach Jodeisen* (FeJ. Eisenjodür) entsteht beim Zusammenreiben von Jod und Eisen mit etwas Wasser, unter Entwicklung von Wärme zuweilen mit Feuererscheinung. Es bildet eine krystallinisch stahlgraue Masse. Im Wasser ist die Verbindung löslich, und die Lösung, bei abgehaltener Luft abgedampft, liefert Krystalle. An der Luft zersetzt sie sich in Jod und Eisenoxyd.

Eisen und Chlor.

Es giebt zwei Verbindungen, welche den Oxydationsstufen entsprechen.

Einfach Chloreisen (Eisenchlorür) entsteht beim Ueberleiten von Chlorgas über glühendes Eisen als weisses, blättriges Sublimat. Man erhält die wässrige Lösung der Verbindung, wenn man Eisen in Salzsäure löst. Die grünliche Lösung liefert beim Abdampfen meergrüne Krystalle, welche Wasser enthalten.

Anderthalb-Chloreisen (Eisenchlorid). Es entsteht durch Eintauchen einer glühenden Stahlfeder in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, oder wenn man ein Gemisch von gebranntem Eisenvitriol und Chlorkalium der Sublimation unterwirft. Es bildet schwarze Krystallblättchen, welche schon bei 100⁰ sich verflüchtigen. An der Luft erhitzt, zerfallen sie in Chlorgas und Eisenoxyd.

Die wässrige Lösung des Anderthalb-Chloreisens erhält man, wenn man die Lösung des Einfach Chloreisens (durch Auflösen

von Eisen in Salzsäure erhalten) mit der zweifachen Menge Salzsäure versetzt und nach und nach Salpetersäure unter beständigem Kochen hinzugefügt. Das sich aus der Salpetersalzsäure bildende Chlor verbindet sich dabei mit dem Einfach Chloreisen und es entsteht so das Anderthalb-Chloreisen. Die Lösung bis zur Syrupdicke eingedampft, liefert morgenrothe Krystalle, welche Wasser enthalten. Dampf man die Lösung ganz ab, so bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der wasserfrei ist und sich in schwarzen Blättchen sublimiren lässt.

2. Mangan.

Das Mangan findet sich in der Natur als Oxyd, sodann als Oxydhydrat, als Hyperoxyd, und in vielen andern Verbindungen. Namentlich sind Manganverbindungen das färbende Princip mancher Mineralien.

Man stellt das Mangan durch Reduktion seines Oxydes im heftigsten Essefeuer dar. Es ist grauweiss, glänzend und spröde. Es zersetzt das Wasser, indem es sich bald in Oxydulsalz verwandelt, und muss daher in verschlossenen Gefässen, vor Feuchtigkeit der Luft geschützt, aufbewahrt werden.

Mangan und Sauerstoff.

Beide Elemente verbinden sich in sechs Verhältnissen miteinander. Die ersten drei entsprechen den drei ersten Oxydationsstufen des Eisens und haben in Bezug auf Darstellung und auf ihr chemisches Verhalten grosse Analogie mit diesen.

1. Manganoxydul. MnO .
2. Manganoxyduloxyd. Mn^2O^4 .
3. Manganoxyd. Mn^2O^3 .
4. Manganhyperoxyd. MnO^2 .
5. Mangansäure. MnO^3 .
6. Uebermangansäure. Mn^2O^7 .

Manganoxydul. Durch Glühen des kohlen-sauren Salzes erhält man dasselbe als blassgrünes Pulver. Viele Glasflüsse nehmen aus Manganverbindungen das Oxydul auf und erhalten dadurch eine amethystrothe Farbe.

Manganoxydulhydrat wird aus den Salzen des Manganoxyduls durch Alkalien gefällt. Es ist ein weisser Niederschlag, der sich an der Luft schnell dunkel färbt und in Oxyduloxyd übergeht.

Manganoxydulsalze.

Das Manganoxydul verbindet sich mit Säuren zu sehr beständigen Salzen, und ist eine stärkere Basis als das Manganoxyd. Die Salze sind meist blassrosaroth gefärbt. Aus den in Wasser löslichen fallen Alkalien weisses Hydrat in Flocken. Hydrothionalkalien verursachen in den neutralen Lösungen einen fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan. Die Oxydulsalze haben grosse Neigung (wie die mit ihnen isomorphen Magnesiasalze) mit entsprechenden Ammoniaksalzen Doppelsalze zu bilden. Daher fällt Ammoniak bei vorhandener freier Säure kein Manganoxydul und selbst in neutralen Lösungen nur einen Theil aus, selbst wenn ein bedeutender Ueberschuss dieser Verbindung zugefügt wird. Vor dem Löthrohr mit Borax geglüht, liefern sie eine amethystfarbige, mit Soda eine grüne, undurchsichtige Perle. (Die grüne Farbe rührt vom gebildeten mangansauren Natron her.)

Kohlensaures Manganoxydul. Es ist ein weisses Pulver, das sich an der Luft leicht in Oxyd verwandelt und Kohlensäure verliert. Man stellt es dar wie das kohlensaure Eisenoxydul.

Schwefelsaures Manganoxydul. Es krystallisirt in schönen, blassrosarothern Krystallen. Man erhält es in Lösung durch längeres Erhitzen des Braunsteins (Manganhyperoxyd) mit Schwefelsäure und Ausziehen der Masse mit heissem Wasser.

Manganoxyduloxyd findet sich natürlich in viergliedrigen Octaëdern als Hausmanit. Es bildet sich beim Erhitzen des Mangans, und seiner Oxyde an der Luft. Es besitzt eine rothbraune Farbe. Durch Kochen mit Säuren wird ein Theil der Verbindung als Oxydul gelöst, und Hyperoxyd bleibt zurück. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit unter Sauerstoffentwicklung Oxydulsalz.

Manganoxyd. Das natürliche, „Braunit“ genannt, stellt viergliedrige Octaëdern dar. Es bleibt bei nicht zu heftigem Glühen des Hyperoxyds als schwarzes Pulver. Verdünnte Salpetersäure entzieht beim Kochen Oxydul und lässt Hyperoxyd zurück.

Manganoxhydroxyd findet sich in bleigrauen, zweigliedrigen Säulen als Manganit. Das künstliche bildet, wie das Eisenoxyd, nach seiner Fällung aus den Manganoxysalzen, einen flockig-gallertigen, braunen Niederschlag.

Manganoxysalze.

Das Manganoxyd ist eine schwache Basis, weit schwächer, wie das Manganoxydul. Direkt lassen sie sich nur schwierig erhalten, meistens stellt man sie durch Vermittlung mit andern Salzen durch Wahlverwandtschaft dar. Seine Salze sind eben so unbeständig, wie die entsprechenden Eisenoxysalze. Sie sind dunkelroth oder braun gefärbt. Die neutralen lösen sich in Wasser und setzen leicht ein basisches Salz, mit Oxyd gemengt ab. Kocht man die Lösungen mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk, so wird Manganoxyd ausgeschieden. Vor dem Löthrohr verhalten sie sich, wie die Oxydulsalze.

Manganhyperoxyd findet sich in grossen Lagern als Braunstein und Pyrolusit. Künstlich kann man die Verbindung durch Kochen des Manganoxyd mit concentrirter Salpetersäure erhalten. Das natürliche Hyperoxyd kommt in schwarzgrauen, krystallinischen Massen vor, das künstliche bildet ein schwarzes Pulver. Durch schwaches Glühen verliert es Sauerstoff und geht in Oxyd, durch stärkeres in Oxydoxydul über. Mit Schwefelsäure erhitzt, hinterlässt es unter Entwicklung von Sauerstoff Oxydulsalz. — Salzsäure raubt durch ihren Wasserstoff allen Sauerstoff, es wird deshalb beim Behandeln des Braunsteins mit derselben Chlormangan und freies Chlor gebildet.

Es sind mehrere Verbindungen des Manganhyperoxyd mit Wasser bekannt.

Mangansäure. Sie entsteht beim Glühen von Manganverbindungen mit Alkalien, Salpeter oder chloresurem Kali. Sie ist nicht für sich bekannt.

Mangansaure Salze.

Nur die Verbindungen der Mangansäure mit Alkalien und alkalischen Erden sind bekannt. Sie werden durch Glühen der Basen mit den Oxyden des Mangans erhalten. Sie sind blaugrün

und lösen sich mit grünlicher Farbe in Wasser. Die Lösung zersetzt sich, wenn nicht ein Ueberschuss der Basis vorhanden ist, leicht, namentlich wenn die Kohlensäure der Luft darauf einwirkt. Es bleibt übermangansaures Salz gelöst, während sich braunes Hyperoxydhydrat ausscheidet.

Uebermangansäure. Man erhält die Säure bei der Zersetzung der mangansauren Salze in wässriger Lösung an Basen gebunden. Zersetzt man den übermangansauren Baryt mit Schwefel, so erhält man eine prächtig carminrothe Lösung. Versucht man die Lösung abzdampfen, so wird Sauerstoff entwickelt und es fällt Manganoxxydhydrat nieder. Reducirende Stoffe fallen gleichfalls diese Verbindung aus.

Uebermangansaure Salze.

Man erhält sie in Lösung bei der Zersetzung der mangansauren Salze. Im trockenen Zustande sind sie braun oder dunkelroth. Sie verpuffen mit brennbaren Körpern wie die salpetersauren Salze. Salzsäure fällt aus ihnen unter Entwicklung von Chlor Manganoxyd und Hyperoxyd.

Mangan und Schwefel.

Nur eine Verbindung beider Elemente ist bekannt.

Schwefelmangan, Mangansulfür (MnS). Das natürliche krystallisirt als Manganglanz in schwarzen Würfeln. Künstlich erhält man es, durch Erhitzen seines Hydrats unter einem Strom von Schwefelwasserstoffgas als dunkelgrünes Pulver. Es zieht begierig, namentlich beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff an und verwandelt sich in schwefligsaures Gas und Manganoxydul.

Schwefelmanganhydrat bildet sich als fleischrother Niederschlag beim Fällen eines Manganoxydulsalzes mit Hydrothionalkalien. Es geht leicht an der Luft in Manganoxxydhydrat über.

Mangan und Chlor.

Nur eine Verbindung ist mit Sicherheit bekannt.

Einfach Chlormangan, Manganchlorür. Mangan entzündet sich im Chlorgas und bildet rosenrothes, krystallinisches Chlormangan. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn kohlenensaures

Manganoxydul durch Salzsäure zersetzt und die Verbindung bis zum vollständigen Trocknen unter Abhaltung der Luft eingedampft wird.

Mit Wasser erhält man die Verbindung, durch Zersetzung des kohlen-sauren Manganoxyduls mittelst Salzsäure und Abdampfen der Lösung in rosenrothen Tafeln. (Mit verschiedenen Elementen verunreinigt, bleibt es bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure zurück.)

Die Krystalle verlieren durch Erhitzen ihr Wasser. An feuchter Luft zerfliessen sie.

3. Kobalt.

Das Kobalt kommt nicht sehr häufig in der Natur vor. Die Erze, welche am reichlichsten Kobalt liefern, sind der Spiesskobalt (Arsenkobalt) und Kobaltglanz (Schwefelarsenkobalt).

Reines Kobalt darzustellen ist sehr schwierig, da seine Erze stets von entsprechenden Nickelverbindungen begleitet werden. Am reinsten wird es in folgender Weise gewonnen. Man röstet die oben genannten Erze, und den grössten Theil des Arsens (oder Schwefel und Arsen) fortzujagen, behandelt das geröstete Erz mit Salpetersäure und leitet in die saure Lösung so lange Schwefelwasserstoff, als noch ein Niederschlag entsteht. Hierdurch wird Arsen, Wismuth, Kupfer u. s. w. entfernt. Alsdann schlägt man durch einen Ueberschuss von kohlen-saurem Alkali kohlen-saures Kobaltoxydulhydrat nieder, welches gewöhnlich mit kohlen-saurem Eisen- und Nickeloxxydulhydrat verunreinigt ist. Der Niederschlag wird gesammelt und mit Oxalsäure behandelt, wodurch das Eisen in Lösung kommt, während Kobalt und etwas Nickel als oxalsaurer Salze zurückbleiben. Diese digerirt man mit concentrirtem Salmiakgeist, wodurch die oxalsaurer Salze als Ammoniakdoppelsalze in Lösung kommen. Aus der klaren ammoniakalischen Lösung scheidet sich alles Nickel beim allmählichen Verdunsten des Ammoniaks als oxalsaurer Nickeloxxyd-Ammoniak aus, während das gleichnamige Kobaltsalz in Lösung bleibt. Man trennt diese von dem abgeschiedenen Nickelsalze, dampft ab und glüht den Rückstand im heftigsten Essefeuer, wo das oxalsaurer Kobaltoxydul-Ammoniak reines Kobalt zurücklässt.

Das Kobalt ist wenig duktil, von röthlichgrauer Farbe, leichter schmelzbar wie Eisen, etwas magnetisch. Spec. Gew. 8, 5.

Kobalt und Sauerstoff.

Man kennt drei Oxydationsstufen:

1. Kobaltoxydul. CoO .
2. Kobaltoxyduloxyd. Co^3O^4 .
3. Kobaltoxyd. Co^2O^3 .

Kobaltoxydul entsteht beim Erhitzen des Kobalts an der Luft. Im Anfange des Glühens bildet sich Oxydul, später Oxyduloxyd. Man erhält es rein durch Erhitzen seines Hydrats bei abgehaltener Luft als olivengrünes Pulver.

Kobaltoxydulhydrat. Es ist ein rosenrother, flockiger Niederschlag, der durch Fälln eines Oxydulsalzes mit überschüssigem Alkali und mässiges Erwärmen sich bildet.

Kobaltoxydulsalze.

Sie sind meist rosenroth und in Wasser löslich. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung, wenn das Oxydul an schwache Säuren, wie Essigsäure, gebunden ist, schwarzes Schwefelkobalt. Denselben Niederschlag bringen Hydrothionalkalien in allen neutralen Lösungen hervor.

Vor dem Löthrohr mit Alaunerde oder deren Salze geglüht, verursachen die Kobaltoxydulsalze eine schöne, intensivhimmelblaue Farbe. — Mit Zinkoxyd liefern sie unter denselben Umständen eine grüne Verbindung.

Man erhält die Kobaltoxydulsalze, durch Auflösen des Kobalts in den betreffenden Säuren, oder durch Wahlverwandschaft.

Kobaltoxydoxydul entsteht bei Glühen des Metalls oder des Oxyduls an der Luft. Es ist ein schwarzes Pulver.

Kobaltoxyd wird erhalten, wenn man das salpetersaure Kobaltoxydul schwach erhitzt, bis die Salpetersäure verjagt ist. Es bildet ein Hydrat, welches durch Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Oxydulhydrat als braunschwarzes Pulver entsteht.

Kobaltoxydsalze.

Das Kobaltoxyd verbindet sich als Hydrat mit Säuren zu Salzen, welche wenig Beständigkeit besitzen und an der Luft unter Ausscheidung von Sauerstoff, in Oxydulsalze übergehen. Sie werden durch Hydrothyonalkalien schwarz, durch Kali braun gefällt.

Kobalt und Schwefel.

Die Schwefelungsstufen entsprechen den Oxydationsstufen. Man erhält sie durch Zusammenschmelzen von Kobalt mit Schwefel in bestimmten Verhältnissen. Sie sind von grauer bis schwarzer Farbe.

Kobalt und Chlor.

Kobalt verbindet sich mit Chlor unter Feuererscheinung zu Einfach Chlorkobalt. Dieselbe Verbindung entsteht durch Auflösen des Kobalts in Salzsäure und Abdampfen der Lösung bis zum Trocknen. Die Verbindung ist blaugrün und lässt sich in einem Strome von Chlorgas unzersetzt in feinen Krystallflittern sublimiren.

Kobaltglas.

Alle Glasflüsse lösen Kobaltoxydul mit blauer Farbe. Die Smalte ist ein mit Kobaltoxydul gesättigtes Kaliglas.

4. Nickel.

Aus dem Kupfernickel und der Nickelseise stellt man das Nickel auf dieselbe Weise dar, wie beim Kobalt angegeben ist.

Das Nickel ist fast bleigrau, spröde und wird etwas vom Magnet angezogen.

Nickel und Sauerstoff.

Es sind zwei Oxydationsstufen bekannt:

1. Nickeloxydul. NiO .
2. Nickeloxyd. Ni^2O^3 .

Nickeloxydul. Beim Glühen des Nickels an der Luft bedeckt sich dasselbe mit einer grünen Schicht von Oxydul. Am besten wird es durch Glühen seines kohlen-sauren Salzes dargestellt. — Sein Hydrat wird aus den Oxydulsalzen durch Alkalien als hellgrüner Niederschlag gefällt.

Nickeloxydulsalze.

Sie sind im trockenen Zustande gelb, im wasserhaltigen smaragdgrün. — Alkalien fällen grünes Oxydulhydrat aus ihren Lösungen. Schwefelwasserstoff bewirkt darin einen schwarzen Niederschlag. Die Nickeloxydulsalze bilden gern lösliche Doppelsalze mit Ammoniak.

Nickelhyperoxyd entsteht durch schwaches Erhitzen des salpetersauren Nickeloxyduls als schwarzes Pulver. Es löst sich in Säuren unter Sauerstoffentwicklung, zu Nickeloxydulsalzen, mit Salzsäure entwickelt es Chlor.

Die Schwefel- und Chlorverbindungen des Nickels werden wie die entsprechenden Kobaltverbindungen dargestellt.

Legirungen des Nickels.

Die wichtigste Legirung des Nickels ist das Neusilber, Argentan oder Packfong, welche aus Kupfer, Nickel und Zink besteht.

5. Zink.

Die häufigsten Erze, welche Zink liefern, sind das kohlen saure Zinkoxyd (Galmei) und das Schwefelzink (Zinkblende).

Durch Rösten des Galmei oder des Schwefelzinks an der Luft erhält man stets Zinkoxyd, indem im ersten Fall Kohlensäure, im zweiten Schwefel unter Aufnahme von Sauerstoff fortgeht. Das erhaltene Oxyd wird durch Kohle in gusseisernen Töpfen reducirt und noch flüssig durch einen am Boden befindlichen Hahn abgelaßen. Das so gewonnene rohe Zink wird durch Destillation von seinen Verunreinigungen gereinigt, wobei das zuerst übergehende Metall getrennt gesammelt werden muss, wenn das Erz Kadmium enthielt. — Ganz reines Zink enthält man nur durch Reduktion des reinen Oxyds mit Kohle.

Das Zink ist ein bläulichweisses Metall. Nach dem Schmelzen zeigt es ein deutlich blättriges Gefüge. Es ist spröde, zerspringt unter dem Hammer und lässt sich fast gar nicht in Draht ausziehen. Es schmilzt bei 412°. Spec. Gew. 7.

Zink und Sauerstoff.

Nur eine Verbindung des Zinks mit Sauerstoff ist bekannt.

Zinkoxyd (Zinkblumen). ZnO . Erhitzt man das Zink an der Luft bis zu dem Punkte, wo es anfängt zu verdampfen, so verbrennt es mit hellgrüner, leuchtender Flamme zu Zinkoxyd, welches sich mit dem Dampfe zum Theil in lockeren weissen Flocken erhebt, zum Theil auf der Oberfläche des schmelzenden Metalls bleibt. Durch häufiges Umrühren des schmelzenden Zinks oxydirt sich nach und nach fast die ganze Masse. Nach beendigtem Prozesse trennt man durch wiederholtes Abschlämmen das Oxyd vom anhängenden Metall. So dargestellt erscheint das Oxyd als ein schweres weisses Pulver.

Nach einer andern Methode stellt man sich durch Fällung des reinen schwefelsauren Zinks mittelst kohlsauren Alkalien zuerst basisch kohlsaures Zinkoxydhydrat dar und glüht dasselbe nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. — Das auf diese Weise bereitete Zinkoxyd ist weiss, mit einem schwachen Stich in's Bläuliche.

Das Zinkoxyd ist feuerbeständig. Es wird beim jedesmaligen Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss. Mit Kohle reducirt es sich vor dem Löthrohr leicht zu metallischem Zink.

Zinkoxydhydrat entsteht beim Fälln eines Zinkoxydsalzes mittelst kaustischen Alkalien als weisser, gelatinös-flockiger Niederschlag, der sich im Uebermass des Fällungsmittels wieder auflöst.

Zinkoxydsalze.

Das Zink und sein Oxyd lösen sich in den meisten Säuren leicht, ersteres unter Wasserstoffentwicklung, und bilden Zinkoxydsalze. Die Salze des Zinkoxyds sind farblos oder weiss. Die löslichen röthen Lackmus, schmecken adstringirend und wirken sehr stark brechenerregend. — Schwefelwasserstoff bringt in den Lösungen derselben, wenn keine stärkere anorganische Säure vorhanden ist, einen weissen Niederschlag von Schwefelzink hervor. Dasselbe bewirken Hydrothionalkalien in allen neutralen Salzlösungen. — Aetzende Alkalien fällen Zinkoxydhydrat und lösen es im Ueberschuss auf. Kohlensaure Alkalien geben einen dauernden weissen, flockigen Niederschlag von kohlsaurem Zinkoxyd. — Vor dem Löthrohr geben die Zinksalze nach Anfeuchten mit salpetersaurer

Kobaltoxydullösung beim Glühen eine dauerhafte hellgrüne Färbung.

Kohlensaures Zinkoxyd. Kommt in Rhomboëdern krystallisiert als Zinkspath vor. — Das künstlich erhaltene Salz, welches durch Fällung der Zinkvitriollösung mittelst Alkalien entsteht, ist ein basisches Salz ($5 \text{ Zn}, 2 \text{ CO}^2 + 3 \text{ HO}$). Dieses bildet einen flockigen, fast gallertigen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein weisses Pulver darstellt.

Schwefelsaures Zinkoxyd. Man erhält dieses Salz durch Rösten der Zinkblende, Auslaugen der Masse mit Wasser und Abdampfen zur Krystallisation. Das so erhaltene Salz ist sehr unrein. — Rein stellt man es durch Auflösen des reinen Zinks in Schwefelsäure dar. Das Salz liefert beim Abdampfen grosse Krystalle, welche zweigliedrige Säulen darstellen. Es löst sich leicht im Wasser. Durch starkes Glühen verliert es nach und nach alle Säure.

Die Zinkoxydsalze haben grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, namentlich mit Ammoniaksalzen werden solche Verbindungen erzeugt.

Zinkoxyd-Alkali.

Alkalien lösen das frischgefällte Zinkoxyd leicht auf, indem sie damit Verbindungen bilden, welche beim Abdampfen auf Zusatz von Alkohol in Krystallen erhalten werden können.

Zink und Schwefel.

Schwefelzink kommt als Zinkblende in grossen gelben, fast durchsichtigen Granatoëdern vor. Künstlich erhält man die Verbindung selten in Krystallen, meist als eine weisse krystallinische Masse, wenn man Zinnober und Zinkfeile mit einander glüht (wobei Quecksilber entweicht). Durch direktes Zusammenschmelzen lässt sich die Verbindung schwer darstellen.

Zink und Chlor.

Durch Auflösen von Zink in Salzsäure und Abdampfen der Lösung erhält man zerfliessliche Krystalle, welche wasserhaltiges Chlorzink sind. Erhitzt man dieselben mässig, so entweicht alles Wasser und es bleibt das Chlorzink als weisse Masse zurück, die

sich beim Glühen in Nadeln sublimiren lässt. Sie zieht begierig Wasserdampf an und zerfließt damit. Das Chlorzink ist eines der besten und kräftigsten Aetzmittel.

Legirungen des Zinks.

Im Tomback und Messing ist das Zink mit Kupfer, im Kanonenmetall und Glockengut mit Zinn, im Neusilber mit Kupfer und Nickel legirt. Ausserdem giebt es noch zahlreiche ähnliche Verbindungen mit vielen andern Metallen.

Rückblick auf die Eisengruppe.

Die hierher gehörenden Metalle werden aus neutralen oder sauren Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt, weil ihre Schwefelverbindungen durch Säuren leicht zersetzt werden. Dagegen fallen sie aus neutraler und alkalischer Lösung auf Zusatz von Schwefelammonium, im letzteren Falle auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle nieder.

Bei Gegenwart von schwachen Säuren, wie verdünnter Essigsäure, kann dennoch ein Schwefelniederschlag durch Schwefelwasserstoff entstehen.

1. Eisen.

Schwefelammonium fällt aus allen neutralen Eisensalzen schwarzes Schwefeleisen, der Niederschlag erscheint in sehr verdünnten Lösungen dunkelgrün.

Eisenoxydul. Aus seinen Lösungen fallen Alkalien weisses Eisenoxydulhydrat, welches sich rasch dunkel färbt und zuletzt schwarz wird durch Bildung von Oxyduloxyd. — Ferridcyankalium bewirkt darin einen blauen Niederschlag.

Eisenoxyd. Seine Lösungen werden durch Alkalien in hellbraunen Flocken gefällt. — Ferrocyankalium bewirkt einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. — Schwefelcyanammonium färbt seine Lösungen je nach ihrer Concentration blutroth bis hellweinroth.

2. Mangan.

Manganverbindungen, mit Soda vor dem Löthrohr geschmolzen,

geben eine blaugrüne Perle, mit Borax und Phosphorsalz unter denselben Umständen eine amethystrothe.

Schwefelammonium fällt aus neutralen Manganlösungen fleischrothes Schwefelmangan.

Manganoxydul. Seine Verbindungen werden durch Alkalien und kohlen saure Alkalien weiss gefällt. Der weisse Niederschlag färbt sich nach und nach an der Luft braun.

Manganoxyd. Alkalien fallen aus seinen Lösungen hellbraunes Manganoxydhydrat.

3. Kobalt.

Die Kobaltverbindungen geben mit Alaunerde oder ihren Salzen beim Glühen vor dem Löthrohr schöne ultramarinfarbige Verbindungen. Schwefelammonium fällt aus den neutralen Lösungen schwarzes Schwefelkobalt.

Kobaltoxydul wird aus seiner Lösung durch Alkalien rosenroth gefällt,

Kobaltoxyd durch dieselben Reagentien braun.

4. Nickel.

Mit Borax geben die Nickelverbindungen vor dem Löthrohr grüne Gläser.

Die Lösungen des Nickels werden durch Schwefelammonium schwarz gefällt.

In *Nickeloxydullösungen* bewirken Alkalien einen grünen Niederschlag von Oxydulhydrat.

5. Zink.

Das metallische Zink oxydirt sich in der äussern Löthrohrflamme unter eigenthümlicher Lichterscheinung. Dieselbe entsteht, wenn Zinkverbindungen, mit Soda gemengt, auf der Kohle zuerst reducirt und dann oxydirt werden. — Alle Zinkverbindungen, mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet, werden vor dem Löthrohr schön grün gefärbt.

Aus neutralen Lösungen des Zinks fällt Schwefelammonium weisses Schwefelzink, Ammoniak weisses Zinkoxydhydrat, welches

sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst. Kohlensaure Alkalien verursachen einen bleibenden Niederschlag von weissem, basisch kohlensaurem Zinkoxydhydrat.

Fragen über die Eisengruppe.

1. Eisen.

Wie unterscheiden sich Gusseisen und Stahl in chemischer Beziehung?

Das Gusseisen ist eine höhere Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen, und enthält diesen theilweise nur in mechanischer Mischung. Auch schliesst Gusseisen noch viele Verunreinigungen ein, während der Stahl fast reines Eisen, mit einer geringeren Quantität Kohlenstoff chemisch verbunden, ist.

Welche ist die stärkere Basis, das Eisenoxydul oder das Oxyd?

Das Oxydul.

Wozu dient das schwefelsaure Eisenoxydul?

Zur Bereitung der rauchenden Schwefelsäure.

Wie kann man Zweifach- und Einfach Schwefeleisen unterscheiden?

Das erste entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure kein Schwefelwasserstoff, aus dem zweiten entwickelt sich unter denselben Umständen dieses Gas leicht.

2. Mangan.

Wodurch zeichnet sich das Mangan vor allen Schwermetallen aus?

Es zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser ziemlich leicht.

Wozu dient der Braunstein?

Zur Bereitung von Sauerstoff, bei der Darstellung des Chlorgases, und zur Oxydation mancher Körper in der Hitze.

Wie bereitet man schwefelsaures Manganoxydul?

Durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure, wobei Sauerstoff frei wird.

Wie entstehen mangansaure Salze?

Beim Zusammenschmelzen von Manganverbindungen mit Alkalien.

Wie entsteht Uebermangansäure?

Beim Stehenlassen der wässrigen Lösung der mangansauren Alkalien scheidet sich Manganoxyd aus und übermangansaures Salz bleibt in Lösung.

Welche Farbe besitzt das gefällte Schwefelmangan?

Eine fleischrothe.

3. Kobalt.

Wie sind die meisten Kobaltverbindungen gefärbt?

Rosenroth.

Wozu wird das Kobalt benützt?

Zur Darstellung einiger Farben, wie der Smalte. Das salpetersaure Kobaltoxydul ist ein Reagens auf Alaunerde- und Zinkoxydverbindungen.

4. Nickel.

Wozu wird das Nickel verwendet?

Zur Fabrikation des Neusilbers.

Wie sind die meisten Nickelverbindungen gefärbt?

Grün.

5. Zink.

Aus welchen Erzen wird das Zink dargestellt?

Aus dem Galmei (kohlen-saures Zinkoxyd) und aus der Blende (Schwefelzink).

Welche Legirungen des Zinks werden in der Technik benützt?

Tombac, Messing, Kanonenmetall, Glockengut, Neusilber.

Wie wird Zinkoxyd bereitet?

Durch Glühen von Zink an der Luft, oder durch Glühen des kohlen-sauren Zinkoxydhydrat.

Wie sieht frischgefälltes Schwefelzink aus?

Es ist ein weisser, flockiger Niederschlag.

Mit welchen Verbindungen haben die Zinksalze die meiste Aehnlichkeit?

Mit den Magnesiasalzen.

Es wird Zinnsalz bewahrt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Es ist ein weißes, krystallines Pulver.

Mit welchen Verbindungen haben die Zinnverbindungen die
meiste Ähnlichkeit?

Mit den Kupferverbindungen.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.

Wie wird Zinnsalz dargestellt?

Durch Lösen von Zinn an der Luft, oder durch Erhitzen des
Kohlensauren Zinnoxids.