

Metalle.

Nachdem wir eine grosse Anzahl von Thatsachen über die Metalle kennen gelernt haben, theils bei der Beschreibung der letzten Glieder der einzelnen Metalloïdgruppen, theils bei den Reactionen der verschiedenen Metalloide, sind wir auch befähigt, die zerstreut aufgenommenen Thatsachen zusammenzufassen und aus ihnen ein Gesamtbild der den Metallen gemeinsamen Eigenschaften zu entwerfen. Obwohl die Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen nicht fest ist, beide Klassen von Elementen vielmehr vielfach in einander greifen, stellt sich doch im Allgemeinen ein deutlicher Gegensatz zwischen beiden leicht heraus. Die Verbindungen der Metalloide mit Sauerstoff und Wasserstoff sind meist Säuren, die mit Sauerstoff allein meist die Anhydride von Säuren, während die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff und Wasserstoff meist Basen, die mit Sauerstoff allein meist basische Anhydride, Oxyde sind. Jedoch haben wir schon bei den letzten Gliedern der einzelnen Gruppen der Nichtmetalle gesehen, dass die Verbindungen mit geringerem Sauerstoffgehalt schon deutlich hervortretende basische Eigenschaften besitzen, und ebenso werden wir bei den Metallen die Erscheinung wiederfinden, dass, wenn dieselben fähig sind, verschiedene Sauerstoffverbindungen zu liefern, die am wenigsten Sauerstoff enthaltenden Verbindungen am stärksten basische Eigenschaften zeigen, dass die basische Kraft mit zunehmendem Sauerstoffgehalt abnimmt, bis schliesslich bei sehr hohem Sauerstoffgehalt Säuren entstehen.

Ein Beispiel diene zur Erläuterung. Das Mangan, Mn, verbindet sich mit einem Atom Sauerstoff zu MnO , oder mit zwei Hydroxylen zu $Mn(OH)_2$, in dieser Verbindungsreihe ist das Mangan ein stark basenbildendes Element, es vermag die saure Natur der

kräftigsten Säuren, z. B. der Schwefelsäure, aufzuheben, damit sehr beständige, auf Lakmus nicht reagirende Salze zu bilden, z. B. MnSO_4 . Das Mangan vereinigt sich aber auch mit $1\frac{1}{2}$ Atomen O, oder zwei Manganatome mit 3O (oder 6OH), Mn_2O_3 und $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$. In dieser Verbindungsreihe (das Doppelatom Mn_2 ist sechswerthig) bildet das Mangan mit Säuren sehr unbeständige Salze, die Lakmus roth färben, die Verbindung $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$ muss daher als schwache Basis angesprochen werden. Drittens ist eine Verbindung MnO_2 (dem entsprechend H_2MnO_3) bekannt, hier ist ein Manganatom mit zwei Sauerstoffatomen verbunden, die Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, das vierwerthige Mangan ersetzt durchaus nicht mehr den Wasserstoff der Säuren. Das Mangan kann sich aber auch noch mit mehr Sauerstoff vereinigen, z. B. $\text{MnO}_2(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{MnO}_4$ und $\text{MnO}_3(\text{OH}) = \text{HMnO}_4$ (in ersterer ist das Mangan sechswerthig, in letzterer siebenwerthig). Diese beiden Verbindungen sind Säuren, ihr Wasserstoff wird leicht durch Metalle ersetzt.

Allgemeine Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle sind mit Ausnahme des Quecksilbers feste Körper, besitzen einen eigenthümlichen Glanz, den wir Metallglanz nennen, sind undurchsichtig, nur in äusserst dünnen Plättchen durchscheinend und sind gute Wärme- und Electricitätsleiter. Sie krystallisiren meist im regulären System, zeigen aber, wenn sie aus dem geschmolzenen in den festen Zustand übergehen, meist kaum eine Spur von Krystallisation. Die meisten Metalle besitzen die Eigenschaft, durch Schlagen mit dem Hammer sich zu dehnen, bis sie zu dünnen Plättchen ausgeplättet sind, sie sind geschmeidig, dehnbar, andere wenige zerspringen sogleich, lassen sich pulvern, sie sind spröde. Die ersteren können meist zu Platten gestreckt oder zu Draht ausgezogen werden, ohne zu reißen, sie sind zähe, fest. Von diesen beiden Eigenschaften, der Dehnbarkeit und Zähigkeit, hängt ihre Anwendung in den Gewerben vielfach ab.

Das spec. Gew. der Metalle schwankt zwischen 0.59 und 21.8, wie aus folgender kleinen Tabelle ersichtlich ist:

Lithium	= 0.59	Barium	= 3.6	Kupfer	= 8.9
Kalium	= 0.86	Chrom	= 5.9	Silber	= 10.5
Natrium	= 0.97	Zink	= 7.1	Blei	= 11.3
Calcium	= 1.6	Mangan	= 7.2	Quecksilber	= 13.6
Magnesium	= 1.75	Eisen	= 7.6	Gold	= 19.3
Strontium	= 2.5	Nickel	= 8.8	Platin	= 21.5
Aluminium	= 2.6	Kobalt	= 8.8	Iridium	= 21.8

Man bezeichnet diejenigen Metalle, deren spec. Gew. kleiner als 5 ist, als leichte, die anderen als schwere Metalle. Nur die schweren Metalle, deren in der Natur vorkommende Verbindungen meist Metallglanz besitzen und Erze genannt werden, finden als Metalle vielfache technische Verwendung und werden im Grossen dargestellt. Dazu kommt, dass die leichten Metalle sehr grosse Neigung besitzen, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, sich leicht in ihre Oxyde verwandeln, deshalb an der Luft schnell ihren Metallglanz verlieren und matt werden, während die schweren Metalle im Allgemeinen weniger Affinität zum Sauerstoff zeigen und deshalb beständiger in metallischem Zustande sind. Ausserdem sind die Sauerstoffverbindungen der leichten Metalle stärkere Basen, die der schweren Metalle schwächere, die leichten Metalle bilden nur basische, die schweren neben basischen meist auch säureartige Oxyde.

Mit den Metalloiden, namentlich denen, welche den Metallen sehr fern stehen, vereinigen sich die Metalle im Allgemeinen sehr leicht und bilden sehr stabile Verbindungen. Aber die Metalle vereinigen sich auch unter einander zu Stoffen, die man nicht mehr als chemische Verbindungen im eigentlichen Sinne, sondern als Auflösungen des einen Metalls in dem andern auffassen muss. Diese eigenthümlichen Verbindungen, welche Legirungen heissen, werden durch Zusammenschmelzen der betreffenden Metalle dargestellt und zeigen in ihren Eigenschaften gewöhnlich ein mittleres Verhalten zwischen den Metallen, aus welchen sie bestehen. Daher besteht auch kein bestimmtes Verhältniss zwischen den Gewichtsmengen der mit einander legirten Metalle. (Die Legirungen des Quecksilbers heissen Amalgame.)

Mit Wasserstoff verbinden sich die Metalle nicht mehr. Nur beim Kupfer und beim Palladium sind leicht zersetzbare Wasserstoffverbindungen bekannt.

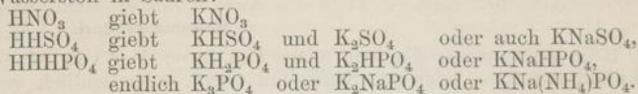
Mit den Halogenen verbinden sich die Metalle zu salzartigen Verbindungen, welche meist sehr beständig sind und durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert werden. (Wir haben früher gesehen, dass die Halogenverbindungen der Metalloide leicht durch Wasser zersetzt werden.)

Mit Sauerstoff bilden die Metalle, wie bereits oben ausgeführt worden ist, meist basische Verbindungen, die Oxyde, mit Sauerstoff und Wasserstoff die Hydrate. Die Hydrate sind Verbindungen zwischen einem Metall und

so vorstellen, dass entweder an die Stelle des H in HONO_2 das Atom K getreten, oder dass an die Stelle des H in KOH die Atomgruppe NO_2 getreten ist.

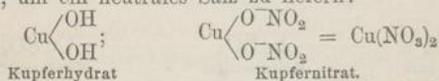
Auch bei der Bildung von Salzen ist natürlich vor Allem im Auge zu behalten, dass jederzeit eine Vertretung von Metall für Wasserstoff nur nach äquivalenten Verhältnissen stattfinden kann.

1) Einwerthige Metalle. Je ein Atom ersetzt ein Atom Wasserstoff in Säuren:

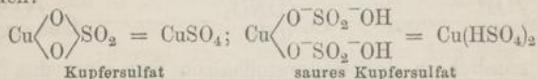


In mehrbasischen Säuren brauchen demnach nicht alle Wasserstoffe zugleich durch Metalle ausgetauscht zu sein, ebenso können sie durch verschiedene Metalle ersetzt sein. Nur diejenigen Salze, in welchen aller Säure-Wasserstoff durch Metall vertreten ist, sind die eigentlichen oder die neutralen Salze. Ist dagegen Säure-Wasserstoff in mehrbasischen Säuren noch unersetzt, so resultiren die sog. sauren Salze, d. h. Stoffe, die zwischen den eigentlichen Salzen und der freien Säure in der Mitte stehen, und da sie noch ersetzbaren Wasserstoff enthalten, streng genommen selbst Säuren sind, deren Basicität durch den Eintritt des Metalls verringert worden ist.

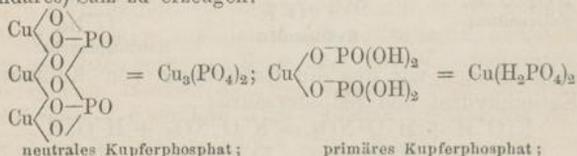
2) Zweiwerthige Metalle. Je ein Atom ersetzt zwei H der Säuren, d. h. es sind a) von einbasischen Säuren zwei Säurereste erforderlich, um ein neutrales Salz zu liefern:

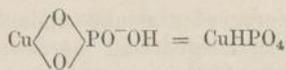


b) von zweibasischen Säuren ein Säurerest erforderlich, um ein neutrales Salz und ebenfalls zwei Reste, um ein saures Salz zu bilden:



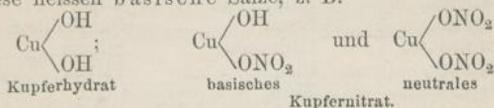
Endlich sind c) von dreibasischen Säuren zwei Säurereste erforderlich, um mit drei Atomen des zweiwerthigen Metalls ein neutrales, mit einem ein zweifach saures Salz zu liefern, dagegen nur ein Säurerest, um mit einem solchen Metallatom ein einfach saures (secundäres) Salz zu erzeugen:





secundäres Kupferphosphat.

Aber ebenso, wie bei den mehrbasischen Säuren nicht sämtliche durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome in den Salzen ersetzt sein müssen, so braucht in den mehrsäuigen Basen nicht sämtlicher durch Säurereste ersetzbarer Wasserstoff durch diese vertreten zu sein. Auch hier kann ein Theil des Wasserstoffs unersetzt bleiben. Alsdann entstehen Verbindungen, welche zwischen den freien Basen und den neutralen Salzen derselben in der Mitte stehen, und diese heißen basische Salze, z. B.

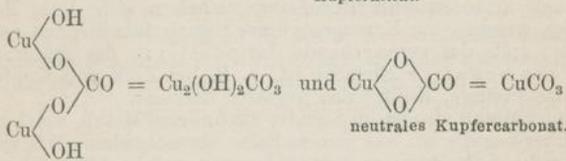


Kupferhydrat

basisches

Kupfernitrat.

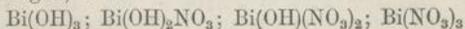
neutrales



basisches Kupfercarbonat

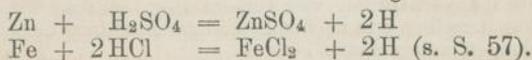
neutrales Kupfercarbonat.

Für dreiverthige Metalle, welche natürlich auch basische Salze zu bilden vermögen, z. B.



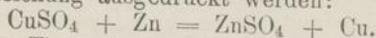
bedarf es keiner ausführlichen Auseinandersetzung mehr über die Art, wie sie Salze bilden.

Wie bekannt sind einige Metalle, z. B. das Zink und das Eisen, im Stande, den Wasserstoff der Säuren zu verdrängen und sich an dessen Stelle zu lagern:



Allein das Zink und das Eisen vermögen nicht nur den Wasserstoff der Säuren direct zu ersetzen, ihn aus seiner Verbindung frei zu machen, sondern sie sind auch im Stande, aus manchen Metallsalzen das Metall aus seiner Verbindung zu verdrängen. Wenn man z. B. in eine Auflösung von Kupfersulfat einen Zinkstab legt, so bedeckt sich derselbe sogleich mit rothem Kupfer, nach und nach verwandelt er sich in einen Kupferstab, und wir haben jetzt in der Lösung

Zinksulfat. Der hierbei stattfindende chemische Process kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:



Es kann diese Thatsache uns um so weniger auffallen, als ja der Wasserstoff selbst metallische Natur besitzt, wie oben bereits auseinandergesetzt worden ist.

Von den in der folgenden Tabelle angeführten wichtigeren Metallen ist stets das vorerwähnte im Stande, die folgenden aus ihren Salzlösungen zu fällen, in Freiheit zu setzen:

Kalium,	Aluminium,	Wismuth,
Natrium,	Zink,	Kupfer,
Barium,	Eisen,	Quecksilber,
Strontium,	Cadmium,	Silber,
Calcium,	Blei,	Platin,
Magnesium,	Zinn,	Gold.

Auch in electricischer Beziehung verhalten sich diese Metalle so, dass, wenn sie zur Erzeugung eines electricischen Stromes benutzt werden, stets das vorangehende das positive, das später angeführte das negative Element ist, z. B. bei Zink und Kupfer ist Zink das positive, Kupfer das negative Element.

Jedes Metall also ist im Stande, ein anderes Metall, welches ihm gegenüber negativ ist, aus seinem Salze abzuschneiden. Wir werden später sehr viele Processe kennen lernen, welche hierauf beruhen und wollen daher nur einen Fall herausgreifen. Schmelzt man Magnesiumchlorid mit Natrium zusammen, so erhält man metallisches Magnesium: $\text{MgCl}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaCl} + \text{Mg}$. Das Natrium verdrängt also das Magnesium aus seiner Chlorverbindung.

Wie die Metalle verhalten sich im Allgemeinen die Hydrate derselben, so dass also von der oben erwähnten Reihe meist das Hydrat eines beliebigen Metalls (die freie Base) das Salz jedes darauf folgenden Metalls zu zersetzen und das Hydrat desselben frei zu machen vermag:

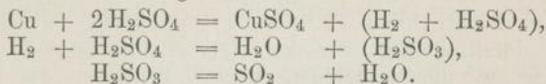


Hier sind jedoch wegen der Verschiedenwerthigkeit der einzelnen Elemente die Verhältnisse viel verwickelter, so dass wir die Besprechung derselben erst nach vollständiger Kenntniss der einzelnen Verbindungen unternehmen können.

Für die Darstellung von Salzen haben wir bis jetzt schon mehrere Methoden kennen gelernt. Es entstehen Salze

- 1) beim Zusammentreffen von Säure und Base,
- 2) beim Auflösen von Metall in Säure. Hierbei ist zu erwähnen, dass in der oben angeführten Metallreihe bis zum Cadmium die Metalle sich schon in der Kälte in Säuren (Salzsäure und Schwefelsäure) unter Wasserstoffentwicklung lösen, die anderen Metalle bis zum Silber sich nur in der

Hitze in Schwefelsäure auflösen, wobei jedoch kein Wasserstoff entwickelt wird, sondern Schwefligsäureanhydrid. Bei der hohen Temperatur, die hierzu nothwendig ist, wirkt nämlich der Wasserstoff auf einen anderen Theil der Schwefelsäure, reducirt diesen zu schwefliger Säure, welche ihrerseits sofort in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt. Wir können uns den Process in folgenden drei Phasen verlaufend denken:

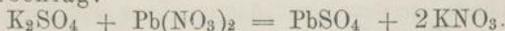


Platin und Gold lösen sich selbst in kochender Schwefelsäure nicht auf.

Ebenfalls bis zum Silber lösen sich auch alle oben angeführten Metalle in Salpetersäure auf (Gold und Platin lösen sich nicht), aber stets ohne Wasserstoffentwicklung. Der Wasserstoff reducirt nämlich *in statu nascente* einen anderen Theil der Salpetersäure (denjenigen Theil, welcher nicht zur Salzbildung verwendet wird) zu niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (NO_2 , N_2O_3 , NO , N_2O), zu Stickstoff, ja zu Ammoniak (und Hydroxylamin), und zwar tritt eine um so weiter gehende Reduction der Salpetersäure ein, je positiver das Metall ist.

3) durch Einwirkung eines positiveren Metalls auf das Salz eines negativeren, z. B. $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$.

Es giebt aber noch eine Methode zur Darstellung von Salzen, welche überaus häufig angewendet wird und auf der Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit des darzustellenden Salzes beruht. Es ist z. B. das Bleisulfat (PbSO_4) ein in Wasser unlösliches Salz. Seine Darstellung kann daher stets so bewerkstelligt werden, dass man die Lösung eines löslichen Bleisalzes, z. B. von Bleinitrat [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] mit der eines löslichen schwefelsauren Salzes, z. B. von Kaliumsulfat (K_2SO_4) vermischt. Es entsteht alsdann das Bleisulfat als Niederschlag:



Diese Methode der Darstellung von Salzen ist bereits in der Einleitung (S. 38) besprochen worden.

Mit Schwefel verbinden sich die Metalle im Allgemeinen leicht. Die Sulfide der leichten Metalle sind meist

in Wasser löslich, die der schweren Metalle sämmtlich unlöslich. Man kann daher die letzteren am einfachsten so darstellen, dass man in die Lösung irgend eines Salzes der Schwermetalle Schwefelwasserstoffgas einleitet.

Eintheilung der Metalle.

Bei den Metallen ist die Eintheilung in Gruppen, die zur Uebersichtlichkeit so äusserst nothwendig ist, nicht so leicht durchführbar, wie bei den Nichtmetallen. Daher herrscht in diesem Gebiete grosse Willkür. Es kommt dies daher, dass verschiedene Metalle mehrere Verbindungsreihen bilden, und mit der einen in die eine Gruppe gehören, mit der anderen in eine andere.

In diesem Buche ist folgende Eintheilung, welche theils auf den chemischen Werth der Elemente, theils auf die Aehnlichkeit der Verbindungen sich stützt, inne gehalten.

I. Einwerthige Metalle. Zu ihnen gehört die in sich geschlossene Gruppe Kalium, Natrium, Lithium (Cäsium, Rubidium), welche alle mit Hydroxyl starke Basen bilden und deren Metalle äusserst leicht sich oxydiren und sogar das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und unter Bildung des betreffenden Hydrats zersetzen. Im Anschluss daran sind die den Kaliumverbindungen ausserordentlich ähnlichen Ammoniumverbindungen abgehandelt worden. Alle diese Metalle bezeichnet man mit dem Namen Alkalien. Dagegen ist das einwerthige Silber, welches kein Alkali ist, neben dem ihm ähnlichen Quecksilber besprochen worden.

II. Zweiwerthige Metalle. Hierzu gehört vor Allem die gleichfalls in sich abgeschlossene Gruppe Calcium, Strontium, Barium, deren Metalle ebenfalls das Wasser zersetzen, die aber streng von den Alkalien sich scheiden. Man nennt sie alkalische Erden. Darauf ist eine grosse Zahl von Metallen besprochen worden, die man wegen ihres ersten Repräsentanten, des Magnesiums, die Magnesiumgruppe nennt. Diese Metalle sind in ihren analogen Verbindungen einander wenig ähnlich, nur einzelne Verbindungen, namentlich die Sulfate, sind bei allen analog constituirt und durch einige gemeinschaftliche Eigenthümlichkeiten charakterisirt; zu dieser Klasse gehören: Magnesium, Zink, Cadmium (Beryllium), Blei, Kupfer, Quecksilber. Ferner gehört hierzu mit Ausnahme

des Aluminiums noch die sogenannte Eisengruppe: Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel. In der Eisengruppe wechselt jedoch die Valenz, die Metalle treten nicht nur zweiwerthig (Aluminium nie), sondern auch vierwerthig, ja sogar sechswerthig auf.

III. Dreiwerthige Metalle: (Gallium, Indium) Thallium, Gold.

IV. Vierwerthig: die Platinmetalle, eine Gruppe, deren Glieder in der Natur stets gemeinschaftlich vorkommen, bestehend aus Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium und Ruthenium. Ferner

V. Sechswerthig: zwei einander sehr ähnliche Metalle, Molybdän und Wolfram, die ihrer chemischen Natur nach mit dem Chrom viel Gemeinschaftliches besitzen, und endlich Uran, das als letztes Glied der Kette wieder für sich allein dasteht.

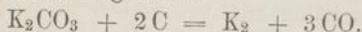
Kalium K.

Atomgewicht 39.13. Moleculargewicht unbekannt.

Das Kalium kommt in der Natur nur in Form von Salzen vor. Als Chlorid und Sulfat ist es im Meerwasser enthalten und bildet ausserdem mächtige Lager, meist über Steinsalz (Stassfurth). Hauptsächlich aber kommt es als Silicat, in Verbindung mit Aluminiumsilicat vor, als Feldspath und Glimmer. Diese weit verbreiteten und in unendlichen Quantitäten vorkommenden Gesteine werden durch die atmosphärischen Einflüsse (Wasser und Kohlensäure) allmählig zersetzt, das Kaliumsilicat wird als saures Salz aufgelöst, gelangt in die lockere Ackerkrume und dient als wichtiges Nahrungsmittel für die Pflanzen. Es werden daher Kaliumsalze überall da sich finden, wo eine Vegetation sich findet. Natürlich kommen Kaliumverbindungen auch in den Pflanzen vor, und wenn Pflanzen verbrannt werden, so ist das Kalium (als Carbonat und Sulfat) in der Asche enthalten (Pottasche). Durch Vermittelung der Pflanzen gelangen die Kaliumverbindungen in den thierischen Organismus und finden sich namentlich im Muskelsafte.

Das Kalium wird entweder durch Zerlegung des ge-

schmolzenen Kaliumhydrats mittelst eines sehr starken galvanischen Stroms, oder durch sehr starkes Glühen (bis zur Weissgluth) eines innigen Gemenges von trockenem Kaliumcarbonat mit Kohle dargestellt:



Ein solches inniges Gemenge erhält man durch Glühen eines organischen Kaliumsalzes, des sogenannten Weinstein, bei Luftabschluss. (Der Weinstein wird nämlich durch die Glühhitze zu Kaliumcarbonat und Kohle zersetzt). Dieses erhaltene Gemenge wird in eisernen Flaschen in einem Ofen zur Weissgluth erhitzt und das Kalium, welches bei dieser Temperatur flüchtig ist, in flache breite Gefässe überdestillirt und unter Steinöl aufgefangen. Das so gewonnene Kalium wird entweder durch Schmelzen (unter Steinöl) und Pressen durch Leinwand, oder durch abermalige Destillation gereinigt.

Es ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, bei 0° spröde, schmilzt bei 62.5°, hat das specifische Gewicht 0.87 und destillirt in der Rothgluth als grüngelbtes Gas.

Das Kalium hat eine ausserordentlich grosse Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. An der Luft oxydirt es sich sehr rasch, weshalb es stets unter Steinöl (einer sauerstofffreien Flüssigkeit) aufbewahrt werden muss. Schmelzt man es an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme. Es zersetzt Wasser mit grosser Energie, macht daraus Wasserstoff frei und verwandelt sich in Kaliumhydrat:

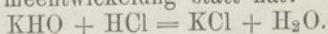


Die durch diese Zersetzung entwickelte Wärme ist gross genug, um alsbald das Kalium und den Wasserstoff zu entzünden. Wirft man daher ein Stückchen Kalium auf Wasser, so entsteht sofort eine violette Flamme.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Kalium in keinerlei Weise, dagegen direct mit den Halogenen. Seine Verwandtschaft zu diesen Elementen ist so gross, dass es aus den Halogensalzen anderer Elemente die Metalle frei zu machen im Stande ist.

Verbindungen mit den Halogenen.

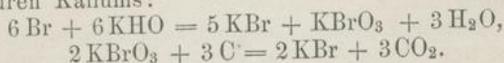
Kaliumchlorid, Chlorkalium, KCl (*Kalium chloratum*), kommt krystallisirt in grossen Ablagerungen vor und heisst Sylvin, ferner mit Chlormagnesium verbunden als Karnallit ($MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$). Auch ist es im Meerwasser und in Salzquellen enthalten. Es entsteht beim Zusammenbringen von Kaliumhydrat und Salzsäure, wobei eine beträchtliche Wärmeentwicklung statt hat:



Zu seiner Darstellung verwendet man meist den Karnallit.

Es bildet farblose, glasglänzende, durchsichtige Würfel, hat das specifische Gewicht 1.84, schmeckt salzig, schmilzt in der Rothgluth (bei 740°) und ist in der Weissgluth flüchtig. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 30 Theile des Salzes, bei 100° 59 Theile. Es findet in der Medicin wenig Anwendung, in den Gewerben dagegen dient es zur Darstellung des Salpeters, des Kaliumcarbonats und des Kaliumchlorats.

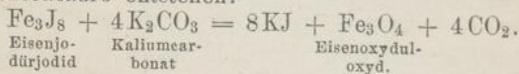
Kaliumbromid, Bromkalium, KBr (*Kalium bromatum*), kann durch Neutralisation von Kaliumhydrat (oder Kaliumcarbonat) mit Bromwasserstoffsäure erhalten werden. Gewöhnlich wird es aus Kaliumhydrat und Brom dargestellt. Man versetzt Kaliumhydrat mit Brom, so lange dieses noch entfärbt wird, dampft die Lösung ein und erhitzt den Rückstand mit Kohlenpulver zur Zerstörung des gleichzeitig gebildeten bromsauren Kaliums:



Das so dargestellte Bromkalium wird in Wasser gelöst und durch Verdunstenlassen des Wassers krystallisirt erhalten. Es stellt glasglänzende Würfel dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, in der Rothgluth (bei 700°) schmelzen und wie das Chlorkalium in der Weissgluth sich verflüchtigen. Es findet in der Medicin (als Nervinum) und in der Photographie Anwendung.

Kaliumjodid, Jodkalium, KJ (*Kalium jodatum*), wird entweder durch Neutralisiren von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat mit Jodwasserstoffsäure erhalten, oder durch Eintragen von Jod in Kalilauge, bis diese schwach gelblich gefärbt ist, Abdampfen der Lösung bis zur Trockene, Glühen

des Rückstandes zur Zerstörung des gebildeten jodsauren Kaliums und Wiederauflösen desselben, also genau entsprechend der Darstellung des Bromkaliums. Es kann aber auch in der Weise erhalten werden, dass man durch Zusammenreiben von Jod und Eisenfeilspähen unter Wasser das sogenannte Eisenjodürjodid darstellt und dieses durch kohlenensaures Kalium zersetzt, wobei neben Jodkalium Eisenoxyduloxyd und Kohlensäure entstehen:



Das Kaliumjodid ist ein in weissen, meist undurchsichtigen Würfeln krystallisirendes Salz vom specifischen Gewicht 2.9, welches schmelzbar und flüchtig ist. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich (100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 130 Theile, bei 100° 200 Theile des Salzes), in Alkohol ist es ziemlich löslich (in 40 Theilen). Seine wässerige Lösung löst Jod in grossen Mengen auf, und es entsteht das beim Verdunsten der Lösung in langen, sehr zerfliesslichen, fast schwarzen Nadeln sich abscheidende Kaliumtrijodid KJ₃, welches bei 45° schmilzt und bei 100° in Jod und Kaliumjodid sich zersetzt. Das Jodkalium schmeckt scharf salzig. In der Dunkelrothgluth (bei 640°) schmilzt es. In der Medicin (es wirkt wie freies Jod, nur milder) und in der Photographie findet es ausgebreitete Anwendung.

In trockenem Zustande bleibt das Jodkalium an der Luft beliebig lange rein weiss, wenn es aber feucht ist, wird es von sich ausscheidendem Jod allmählig gelblich bis braun. Es wird nämlich (namentlich wenn es nicht ganz rein ist, etwas Jodnatrium enthält) durch die Kohlensäure der Luft in Carbonat und Jodwasserstoffsäure zersetzt, welche ihrerseits durch den Sauerstoff der Luft in Wasser und freies Jod oxydirt wird.

Kaliumfluorid, Fluorkalium, KF, wird durch Neutralisation von Kaliumcarbonat mit Fluorwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt in Würfeln und ist leicht löslich in Wasser. Seine wässerige Lösung greift Glas an.

Es giebt eine grosse Anzahl von Doppelverbindungen des Fluorkaliums, so: Fluorwasserstoffsäure-Fluorkalium, HF.KF, Borfluorkalium, KF.BF₃, welches in kleinen, in Wasser schwer löslichen Krystallen erhalten wird, und Kieselfluorkalium, 2KF.SiF₄, welches als durchscheinender, gelatinöser Niederschlag erhalten

wird, wenn zu der Lösung eines Kaliumsalzes Kieselfluorwasserstoffsäure gesetzt wird. Es ist nämlich in kaltem Wasser sehr schwer löslich (in über 800 Theilen), leichter in heissem Wasser, aus welchem es in Octaëdern krystallisirt.

Die beiden letzteren Salze sind auch als Kaliumsalze der eigenthümlichen Säuren Borfluorwasserstoffsäure (HBF_4) und Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiF_6) zu betrachten. Vergl. S. 156 und S. 172.

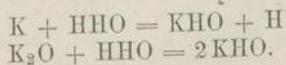
Kaliumcyanid, Cyankalium, KCN oder KCy (*Kalium cyanatum*), wird durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat mit Blausäure (S. 170) oder durch Schmelzen des gelben Blutlaugensalzes (siehe später unter Eisen) erhalten. Es ist eine weisse, in Würfeln krystallisirende, zerfliessliche, also in Wasser sehr leicht lösliche und in seiner Lösung allmählig sich zersetzende Substanz. Beim Schmelzen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in cyansaures Kalium. Ebenso vermag es vielen Metalloxyden in der Hitze den Sauerstoff zu entziehen und ist daher ein kräftiges Reductionsmittel. Es riecht stets nach Blausäure, weil es durch die Kohlensäure der Luft allmählig zersetzt wird. Es ist sehr giftig, findet aber jetzt vielfache Anwendung, namentlich zur galvanischen Vergoldung, Versilberung etc.

Mit Ausnahme des Cyankaliums, welches alkalisch reagirt, d. h. rothes Lakmuspapier blau färbt, sind die bisher beschriebenen Kaliumsalze neutral, d. h. ohne Einwirkung auf Lakmusfarbe.

Sauerstoffhaltige Verbindungen des Kaliums.

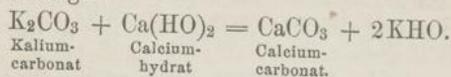
Kaliumoxyd, K_2O , wird durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydrat mit Kalium erhalten und ist eine weisse, mit Wasser unter heftigster Reaction sich verbindende Masse. Es ist schwer rein zu erhalten. Beim Verbrennen des Kaliums an trockener Luft entsteht vorwiegend Kaliumtetroxyd K_2O_4 als dunkelgelbes Pulver.

Kaliumhydrat, Kali, Aetzkali, KHO (*Kali causticum*), entsteht bei der Einwirkung von Kalium oder Kaliumoxyd auf Wasser:



Es wird dargestellt, indem man in eine heisse verdünnte Lösung von Kaliumcarbonat (1 Theil auf 12 Theile

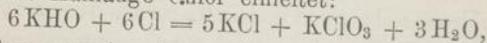
H₂O) Calciumhydrat (gelöschten Kalk) einträgt, bis eine herausgenommene Probe der klaren Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren kein Aufbrausen, d. h. keine sich entwickelnde Kohlensäure zeigt:



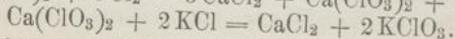
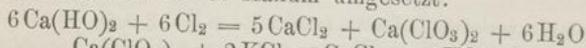
Das bei dieser Reaction entstehende Calciumcarbonat ist in Wasser ganz unlöslich, man hat daher nur nöthig, es absetzen zu lassen und die klare Flüssigkeit, eine Lösung des Kaliumhydrats (verdünnte Kalilauge) abzugießen und bis zur Trockene einzudampfen.

Das Kaliumhydrat ist alsdann eine feste, weisse, strahlig krystallinische Masse, die in der Hitze leicht schmelzbar ist, an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Ebenso zieht es Kohlensäure aus der Luft an und verwandelt sich schliesslich in Carbonat. In Wasser löst es sich leicht und unter Erwärmung (Kalilauge), ebenso in Alkohol. Es fühlt sich fettig an und zerstört die Haut. Mit Säuren verbindet es sich unter bedeutender Temperaturerhöhung. Man benutzt es vielfach zur Absorption von Kohlensäure aus Gasgemengen. Es findet als Aetzmittel in der Medicin Anwendung (*lapis causticus*).

Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat, KClO₃ (*Kali chloricum*), wird dargestellt, indem man entweder in eine heisse, concentrirte Kalilauge Chlor einleitet:

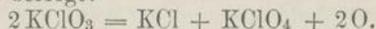


oder indem man in ein zu einem dünnen Brei angerührtes Gemenge von Calciumhydrat (Kalkmilch) und Chlorkalium Chlor einleitet. In letzterem Falle wird zuerst chlorsaures Calcium erzeugt und dieses durch das Chlorkalium in Chlorkalium und chlorsaures Kalium umgesetzt:



Das chlorsaure Kalium bildet kleine glänzende Blättchen oder Tafeln und schmeckt kühlend unangenehm. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 6 Theile, bei 100° 50 Theile des Salzes. Beim Erhitzen schmilzt es (bei 379°) und entlässt bald darauf (bei ca. 400°) einen Theil seines Sau-

erstoffs, indem es sich in Chlorkalium und überchlorsaures Kalium zerlegt:



Noch stärker erhitzt, giebt es allen seinen Sauerstoff ab und verwandelt sich in Chlorkalium. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher es seinen Sauerstoff abgiebt, ist es ein sehr kräftiges Oxydationsmittel; so entwickelt es Chlor, wenn es mit Salzsäure übergossen wird (neben der Verbindung Cl_2O_4):

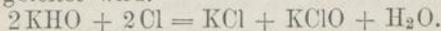


mit Schwefel und manchen Schwefelmetallen, namentlich Schwefelantimon, gemengt, zersetzt es sich beim Reiben oder Daraufschlagen unter heftiger Explosion. Es findet in der Feuerwerkerei vielfache Anwendung.

Die Zündmasse der schwedischen Streichhölzer besteht aus einem Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefelantimon, welches an der mit rothem Phosphor bedeckten Reibfläche sich entzündet.

Ueberschlorsaures Kalium, Kaliumhyperchlorat, KClO_4 , entsteht durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium auf etwa 400° und kann von dem gleichzeitig gebildeten Chlorkalium durch Umkrystallisiren getrennt werden. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser (in ca. 70 Theilen) leichter in heissem (in 6 Theilen). Auf über 400° erhitzt zersetzt es sich in Chlorkalium und Sauerstoff.

Unterchlorigsaures Kalium, Kaliumhypochlorit, KClO , entsteht neben Chlorkalium, wenn Chlor in kalte, verdünnte Kalilauge geleitet wird.



Es ist nur in wässriger Lösung bekannt. Es wirkt bleichend, besonders wenn durch Zusatz von Säure die unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt wird. Unter dem Namen *Eau de Javelle* kommt eine Lösung von Kaliumhypochlorit in den Handel, welche viel freie unterchlorige Säure enthält und als Bleichflüssigkeit dient.

Bromsaures Kalium, Kaliumbromat, KBrO_3 , erhalten durch Einwirkung von Brom auf Kalilauge, ist dem chlorsauren Kalium ähnlich. Auch das überbromsaure Kalium, KBrO_4 , ist bekannt.

Jodsaures Kalium, Kaliumjodat, KJO_3 , wird durch Einwirkung von Jod auf Kaliumhydrat oder durch Erwärmen von Jod mit chlorsaurem Kalium erhalten:



(Das Jod verdrängt also das Chlor.)

Es bildet kleine, glasglänzende Krystalle, die in 13 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind, beim Erhitzen ohne Uebergang in überjodsaures Kalium sich direct in Jodkalium

und Sauerstoff zerlegen und sehr giftig sind. Wird jodsaures Kalium in Kalilauge gelöst und Chlor durch die Lösung geleitet, so entsteht **Ueberjodsaures Kalium**, KJO_5 , welches sehr schwer in Wasser löslich ist und in der Hitze sich leicht zersetzt.

Schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfat.

1) Neutrales oder secundäres: K_2SO_4 (*Kali sulfuricum*), kann durch Erhitzen von Kaliumchlorid mit Schwefelsäure dargestellt werden, wird aber gewöhnlich als Nebenproduct bei vielen chemischen Processen gewonnen. Es krystallisirt in harten, rhombischen Prismen, die bitter salzig schmecken, in der Rothgluth ohne Zersetzung schmelzen und auf Lakmus nicht reagiren. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 10 Theile, bei 100° 16 Theile des Salzes. Es wird in der Medicin angewendet.

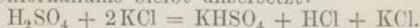
2) Saures oder primäres Kaliumsulfat, $KHSO_4$, wird durch Versetzen von Chlorkalium (oder von Salpeter) mit Schwefelsäure dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorkalium in der Weise vor sich, dass sich stets nur primäres Kaliumsulfat bildet:



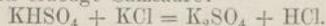
Selbst bei überschüssig zugesetztem Chlorkalium findet nur die Bildung des sauren Sulfats statt. Dagegen wirkt das saure Sulfat beim Erhitzen mit Chlorkalium auf das letztere ein, und es entsteht neben neutralem Sulfat Salzsäure:



Wenn daher zur Darstellung des neutralen Sulfats Schwefelsäure (ein Molecül) mit Chlorkalium (zwei Molecülen) erhitzt wird, so gehen eigentlich zwei aufeinander folgende Processe vor sich. In der ersten Phase bildet sich primäres Sulfat und Salzsäure, und die Hälfte des Chlorkaliums bleibt unzersetzt:

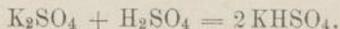


In der zweiten Phase der Reaction wirkt das saure Kaliumsulfat auf das noch unzersetzte Chlorkalium, verwandelt sich in neutrales Salz und erzeugt Salzsäure:



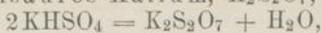
Wir werden bei dem Natriumsulfat dieselbe Wirkung wiederfinden.

Das saure Kaliumsulfat kann aber auch erhalten werden durch Versetzen des neutralen Kaliumsulfats mit Schwefelsäure:

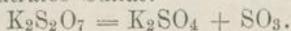


Es krystallisirt in tafelförmigen rhombischen Krystallen,

ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei etwa 200°, giebt über diese Temperatur hinaus erhitzt Wasser ab, indem es sich in pyroschwefelsaures Kalium, $K_2S_2O_7$, verwandelt:



und zersetzt sich endlich bei etwa 600° in Schwefelsäureanhydrid und neutrales Sulfat:



Schwefligsaures Kalium, Kaliumsulfid.

1) neutrales, K_2SO_3 , wird durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Kaliumcarbonatlösung, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet, erhalten. Es ist leicht in Wasser löslich. Beim Erhitzen mit etwas Wasser zersetzt es sich in Kaliumsulfat, Schwefelkalium und Kaliumhydrat.

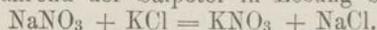
2) saures Kaliumsulfid, $KHSO_3$, wird durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Kaliumcarbonatlösung bis zur Sättigung, d. h. bis kein Schwefligsäuregas mehr absorbiert wird, erhalten. Es ist ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches nach Schwefligsäureanhydrid riecht.

Salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat, Salpeter, KNO_3 (*Kali nitricum*), kommt in der Natur vor, meist in Verbindung mit Calciumnitrat. Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe verwandelt sich der Stickstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen in Ammoniak. Sind jedoch starke Basen zugegen, oder Carbonate starker Basen, zu denen namentlich die Alkalien und alkalischen Erden gehören, so verbindet sich ein Theil des Stickstoffs mit dem Sauerstoff der Luft und bildet ein salpetersaures Salz. Darauf gründete sich eine Methode, den Salpeter darzustellen, welche bis vor kurzer Zeit noch allgemein in Gebrauch war.

Abfälle von thierischen Stoffen wurden mit Asche oder Kalk und Erde gemengt, in dünner Lage über den Boden ausgebreitet und von Zeit zu Zeit mit faulenden Flüssigkeiten (Harn, Jauche) übergossen. Nach mehreren Jahren waren diese Flächen (Salpeterplantagen) mit einer Auswitterung von Salpeter bedeckt, welche abgekratzt, mit Kaliumcarbonat (zur Umsetzung des Calciumnitrats) versetzt, ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht wurden. In warmen, feuchten Ländern findet dieser Salpeterbildungsprocess in kürzerer Zeit statt, und in Indien, auf Ceylon, bekleiden sich manche Höhlen, in denen die Excremente und Ueberreste kleiner Thiere sich befinden und verwesen, alljährlich mit einer Decke von Salpeter.

Jetzt stellt man allgemein den Salpeter aus dem Natriumnitrat (Chilisalpeter) und Chlorkalium dar. Beide werden in heiss gesättigter wässriger Lösung zusammenge-

bracht, wodurch sofort eine Ausscheidung von Kochsalz stattfindet, während der Salpeter in Lösung bleibt:



Diese Umsetzung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der vier Substanzen in heissem und kaltem Wasser. 100 Theile Wasser lösen nämlich

NaNO_3	bei 100°	ca. 200	Theile,	bei 0°	ca. 80	Theile
KCl	- - -	59	- - -	- - -	30	-
KNO_3	- - -	250	- - -	- - -	13	-
NaCl	- - -	39	- - -	- - -	36	-

Man ersieht sofort, dass, da das Kochsalz das in der Hitze am schwersten lösliche der vier Salze ist, die Abscheidung eines Theiles desselben erfolgen muss, wenn NaNO_3 und KCl in heisser gesättigter Lösung zusammentreffen. Beim Abkühlen einer solchen Lösung jedoch wird fast alles in der Hitze gelöst gebliebene Kochsalz ebenfalls in Lösung bleiben, weil es in kaltem Wasser fast ebenso reichlich löslich ist, als in heissem, dagegen wird der in der Kälte schwer lösliche Salpeter sich ausscheiden. Auf diese Weise erhält man also reinen Salpeter.

Der Salpeter krystallisirt in säulenförmigen, längsgerichteten, sechsseitigen Prismen, schmeckt kühlend, schmilzt in der Hitze (bei 350°) und zersetzt sich in noch höherer Temperatur in salpetrigsaures Kalium und Sauerstoff. Er wirkt daher in der Hitze als kräftiges Oxydationsmittel und überträgt seinen Sauerstoff an fast alle Elemente. Er ist unlöslich in Alkohol.

Der Salpeter findet hauptsächlich zur Bereitung des Schiesspulvers, welches ein inniges Gemenge von Salpeter (75 Theilen), Schwefel (12 Theilen) und Kohle (13 Theilen) ist, Verwendung.

Bei der Verpuffung entsteht aus dem Schiesspulver eine Reihe gasförmiger Producte, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff, welche die grosse mechanische Leistung des Schiesspulvers ermöglichen. Neben den gasförmigen Producten entstehen noch feste: Kaliumsulfat, Kaliumsulfid, Kaliumcarbonat, unterschwefligsaures Kalium etc.

In der Medicin findet er als entzündungswidriges Mittel Anwendung.

Salpetrigsaures Kalium, Kaliumnitrit, KNO_2 , wird durch Zersetzung des Salpeters erhalten, indem derselbe entweder für sich erhitzt, oder mit zwei Theilen Blei zusammenschmolzen wird. Es ist ein in Wasser sehr leicht lösliches, an der Luft zerfliessliches Salz, das in Alkohol unlöslich ist.

Phosphorsaures Kalium, Kaliumphosphat.

1) primäres oder zweifach saures, KH_2PO_4 , wird durch Versetzen von kohlensaurem Kalium mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure erhalten und ist ein sehr leicht lösliches, sauer reagirendes Salz.

2) secundäres oder einfach saures, K_2HPO_4 , ist wegen der Schwierigkeit, mit welcher es krystallisirt, schwer in reinem Zustande darzustellen.

3) tertiäres oder neutrales, K_3PO_4 , wird durch Glühen von Kaliumcarbonat mit Phosphorsäure erhalten und ist ein leicht lösliches Salz.

Pyrophosphorsaures Kalium, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, entsteht durch Erhitzen des secundären Kaliumphosphats und ist ein weisses, leicht lösliches Salz. Auch ein saures Kaliumpyrophosphat, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ist bekannt.

Metaphosphorsaures Kalium, KPO_3 , entsteht durch Glühen des primären Kaliumphosphats und ist ein in Wasser wenig lösliches Salz.

Arsensaures Kalium. Sowohl das primäre (KH_2AsO_4), als das secundäre (K_2HAsO_4), als das tertiäre (K_3AsO_4) Arseniat ist bekannt.

Metantimonsaures Kalium, KSbO_3 , entsteht durch Zusammenschmelzen von Antimon mit Salpeter und Auslaugen mit kaltem Wasser. Durch Zusammenschmelzen von Antimonsäure mit überschüssigem Kaliumhydrat entsteht Pyroantimonsaures Kalium, $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, welches durch Kochen mit Wasser in das secundäre Salz, $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, übergeht.

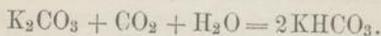
Borsaures Kalium, KBO_3 , entsteht durch Zusammenschmelzen von Borsäureanhydrid mit Kaliumcarbonat und ist in Wasser schwer löslich. Wird eine Lösung von Borsäure mit Kalilauge gekocht, so entsteht das alkalisch reagirende, leicht lösliche Salz, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$, welches dem Borax (s. bei Natriumverb.) entspricht.

Kohlensaures Kalium, Kaliumcarbonat:

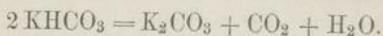
1) secundäres oder neutrales, K_2CO_3 , (*Kali carbonicum*). Die Pflanzenaschen, d. h. der beim Verbrennen der Pflanzen an der Luft bleibende Rückstand, enthalten zum wesentlichen Theile Kaliumcarbonat, welches, verunreinigt mit Natriumcarbonat und Kalium- und Natriumsulfat, durch Auslaugen der Asche und Verdampfen des Wassers erhalten werden kann. Ein auf diese Weise dargestelltes, unreines Kaliumcarbonat heisst Pottasche. Die Pottasche kann durch Auslaugen mit wenig kaltem Wasser, Filtriren und Eindampfen der Lösung von dem grössten Theil der Beimengungen befreit werden und heisst dann gereinigte Pottasche. Ganz rein lässt sich jedoch das Kalium-

carbonat auf diesem Wege nicht erhalten. Dagegen erhält man es rein durch Glühen des sogenannten Weinstens, einer organischen Kaliumverbindung, an der Luft und aus dem primären Kaliumcarbonat. Es kann auch aus dem Kaliumsulfat nach einer beim Natriumcarbonat näher beschriebenen Methode dargestellt werden. Das Kaliumcarbonat ist ein weisses, in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol aber nicht lösliches Salz, welches an der Luft zerfliesst und auch aus Wasser krystallisirt erhalten werden kann, dann aber $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser besitzt. In hoher Temperatur schmilzt es ohne Zersetzung. Durch Säuren wird es leicht unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Es reagirt stark alkalisch.

2) primäres oder saures Kaliumcarbonat, KHCO_3 (*Kali bicarbonicum*), entsteht, wenn über das neutrale Kaliumcarbonat Kohlensäure geleitet wird.



Es krystallisirt in säulenförmigen Prismen, ist in $3\frac{1}{2}$ Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich, zersetzt sich aber schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung in neutrales Carbonat und freie Kohlensäure:

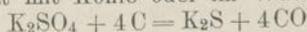


Kieselsaures Kalium, Kaliumsilicat, Kaliumwasserglas, entsteht durch Zusammenschmelzen von Kieselsäureanhydrid mit Pottasche, oder durch Auflösen von Kieselsäureanhydrid in Kalilauge. Es ist eine durchsichtige, amorphe Masse, die sich beim Kochen mit Wasser allmählig löst, aber nicht krystallisirt erhalten werden kann. Die wässerige Lösung des Kaliumsilicats trocknet an der Luft zu einer glänzenden, nach kurzer Zeit matt werdenden Masse ein. Es wird zuweilen als Ueberzug über Gewebe benutzt, um deren Leichtentzündlichkeit zu verhindern. Ebenso findet es in der Kattundruckerei, zur Fixirung der Farben, endlich in der Seifensiederei Verwendung.

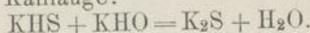
Zinnsaures Kalium, Kaliumstannat, $\text{K}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Zusammenschmelzen von Zinnsäureanhydrid mit Kaliumhydrat. Es ist ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz.

Schwefelverbindungen.

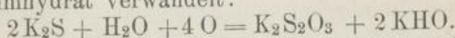
Kaliumsulfid, Schwefelkalium, K_2S , entsteht durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle oder im Wasserstoffstrom:



Endlich erhält man es auch durch Versetzen des Kaliumsulfhydrats mit Kalilauge:



Es stellt eine in Wasser sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Masse dar, welche aus der Luft Sauerstoff absorbiert und sich in unterschwefligsaures Kalium, $K_2S_2O_3$, und Kaliumhydrat verwandelt:



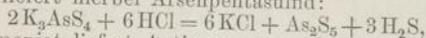
Durch Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt.

Kaliumsulfhydrat, KHS, entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilauge bis zur Sättigung. Es ist eine farblose, an der Luft zerfliessliche, alkalisch reagierende Masse, die beim Kochen mit Wasser Schwefelwasserstoff entwickelt.

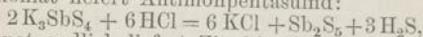
Wird Kaliumsulfid in Lösung mit Schwefelblumen gekocht, so löst sich der Schwefel, und es entstehen die sogenannten Kaliumpolysulfide, von denen Kaliumtrisulfid, K_2S_3 , Kaliumtetrasulfid, K_2S_4 , und Kaliumpentasulfid, K_2S_5 , bekannt sind. Beim Schmelzen von Schwefel mit Pottasche entsteht unter Kohlensäureentwicklung eine beim Erkalten zu einer leberbraunen Masse erstarrende dunkle Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Kaliumpolysulfiden und Kaliumsulfat ist und Schwefel-leber heisst. Diese, *Kalium sulfuratum*, oder *Hepar sulfuris* genannte Masse ist in Wasser leicht und vollständig löslich, sehr hygroscopisch, so dass sie an der Luft schnell feucht wird und zerfließt, riecht nach Schwefelwasserstoff und wird durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von feinvertheiltem Schwefel (Schwefelmilch) zersetzt.

Das Kaliumsulfid löst bekanntlich die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns. Dabei entstehen die Sulfosalze dieser drei Elemente mit Kalium:

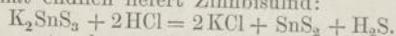
Kaliumsulfarseniat, K_3AsS_4 , Kaliumsulfantimoniat, $K_3SbS_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$, und Kaliumsulfostannat, K_2SnS_3 , entstehen durch Auflösen des Arsentrisulfids, As_2S_3 , unter Zusatz von Schwefel, des Antimonpentasulfids, Sb_2S_5 , und des Zinnsulfids, SnS_2 , in Kaliumsulfidlösung. Sie sind alle in Wasser leicht löslich und werden durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Das Sulfarseniat liefert hierbei Arsenpentasulfid:



das Sulfantimoniat liefert Antimonpentasulfid:



das Sulfostannat endlich liefert Zinnbisulfid:



Leitet man trockenes Ammoniakgas über geschmolzenes Kalium, so entsteht Kaliumamid, KH_2N , welches durch Wasser in Kaliumhydrat und Ammoniak zersetzt wird. Bei Luftabschluss gegläht zersetzt es sich in Stickstoffkalium, K_3N , und Ammoniak.

Werden Phosphor oder Arsen oder Antimon oder Wismuth mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sie sich damit unter Feuererscheinung. Alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt.

Die Kaliumverbindungen, welche fast sämmtlich in Wasser leicht löslich sind (s. später), werden am leichtesten daran erkannt, dass sie, wenn eine geringe Menge am Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht wird, die Flamme violett färben.

Natrium Na.

Atomgewicht 23. Moleculargewicht unbekannt.

Das Natrium kommt ebenso wie das Kalium nur in Verbindungen vor und ist ausserordentlich verbreitet. Als Chlorid ist es im Meerwasser enthalten und beträgt mehr als 2,5 Proc. der gesammten Wassermasse; ferner ist es im Ackerboden enthalten und kommt deshalb im Pflanzen- und Thierreich vor. Aber auch in mächtigen Ablagerungen, so als Steinsalz (Natriumchlorid), als Chilisalpeter (Natriumnitrat) findet es sich und ist endlich in vielen Mineralien (als Silicat) wesentlicher Bestandtheil.

Die Darstellung des Natriums geschieht in derselben Weise wie die des Kaliums. Ein inniges Gemenge von Natriumcarbonat mit Kohle wird zur Weissgluth erhitzt,

wobei das Natriummetall destillirt und unter Steinöl aufgefangen wird. Nur ist die Darstellung des Natriums leichter und bequemer, als die des Kaliums.

In seinen Eigenschaften gleicht es dem Kalium ausserordentlich, ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, schmilzt bei 95.6° , hat das specifische Gewicht 0.97 und ist bei hoher Temperatur flüchtig. Es oxydirt sich schnell an der Luft, aber weniger energisch als das Kalium, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit gelber Flamme, zersetzt das Wasser mit Heftigkeit, jedoch ist die durch die Reaction erzeugte Hitze nicht hoch genug, um den Wasserstoff und das Natrium zu entzünden, weil durch das heftige Rotiren des Natriums ein Theil der Reactionswärme verbraucht wird. Wird diese Rotation dadurch verhindert, dass man statt des Wassers Gummischleim anwendet, oder dass man ein Stückchen Fließpapier unter das Natrium bringt, oder wird warmes Wasser angewendet, so entzündet sich das Natrium und dann auch der Wasserstoff, und beide verbrennen mit gelber Flamme.

Halogenverbindungen des Natriums.

Natriumchlorid, Chlornatrium, NaCl (*Natrium chloratum*), Kochsalz. Das Kochsalz kommt in unermesslichen Mengen in der Natur vor. In mächtigen Lagern, als Steinsalz, findet es sich an vielen Orten der Erde (Stassfurth bei Magdeburg, Wieliczka in Galizien, Cordona in Catalonien, Northwich in England etc.) Noch weit mehr ist es in Wasser gelöst auf der Erde verbreitet, 1) im Meerwasser, in welchem es zu ca. 2.6 Proc. enthalten ist, und 2) in einer grossen Anzahl von sogenannten Salz- oder Soolquellen, die mehr oder weniger mit Kochsalz gesättigt sind. Diese Quellen haben auf ihrem Wege zur Erdoberfläche ein Steinsalzlager berührt und dort Kochsalz aufgelöst. Das Kochsalz ist ausserdem in dem Organismus der Pflanzen und Thiere enthalten und spielt bei der Ernährung der letzteren eine wichtige Rolle.

Seine Gewinnung geschieht auf folgende Weise:

1) Aus Steinsalz. Wo dieses rein von fremden Beimengungen (Thon, Gips etc.) vorkommt, wird es, nachdem es bergmännisch gefördert worden ist zermahlen und ist alsdann zum Gebrauch ge-

eignet. Ist es dagegen nicht frei von jenen Beimengungen, so wird es meist auf seiner Lagerstätte durch Wasser ausgelaugt und die Lösung (Salzsoole) an die Erdoberfläche gehoben und eingedampft, so dass das Kochsalz daraus auskrystallisirt.

2) Aus seiner Lösung. Alsdann hat man zu unterscheiden, ob es als gesättigte Lösung vorkommt oder nicht. In ersterem Falle wird die Lösung sofort durch Feuer eingedampft, im anderen Falle, wie beim Meerwasser, bei sehr vielen Soolquellen, zuerst concentrirt und dann erst durch Feuer eingedampft. Die Concentration geschieht je nach den Umständen verschieden. In unseren Gegenden (in Mitteleuropa) lässt man die Salzsoole zwei- bis dreimal in feinsten Tröpfchen an Wänden, welche aus übereinanderliegenden Schlehndornbündeln bestehen, herunterfliessen, wobei nicht nur sehr viel Wasser verdunstet, sondern auch die Vereinigung durch manche schwerlösliche Salze, welche an den Dornen sich absetzen und Dornstein heissen, beseitigt wird. Diese Concentration heisst das Gradiren der Soole, und die aus Dornwänden bestehenden Gebäude, die zuweilen viele Tausend Fuss lang sind, Gradirhäuser. In Spanien und Portugal, wo das Meerwasser als Material für Kochsalzgewinnung benutzt wird, lässt man zur Zeit der Fluth das Meerwasser durch Schleusen in ein grosses Reservoir fliessen, und von dort in eine Reihe grosser flacher Bassins (Salzgärten), wo es längere Zeit ruhig stehen bleibt und durch die Sonnenwärme verdunstet. Diese Bereitungsweise geschieht natürlich vorzüglich in den heissen Monaten des Jahres. In Nordsibirien endlich lässt man ebenfalls das Meerwasser in Salzgärten fliessen, aber ausfrieren. Wenn nämlich eine verdünnte Salzlösung zum Theil gefriert, so besteht das gebildete Eis aus reinem Wasser und alles Salz bleibt in dem ungefrorenen, flüssigen Antheile der Lösung. Es wird daher auf diese Weise nach mehrmaliger partieller Gefrierung das Meerwasser soweit concentrirt, dass es mittelst Brennmaterials verdampft werden kann, siedewürdig ist. Diese Operation geschieht nur in den Wintermonaten. Wenn die Concentration weit genug vorgeschritten ist (ca. 20 Theile NaCl auf 100 H₂O), dann wird die Lösung in flachen Pfannen durch Erhitzen eingedampft.

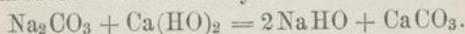
Das Chlornatrium bildet grosse wasserhelle Würfel. Das durch Eindampfen erhaltene bildet kleinere Würfel, die sich mit den Kanten so zusammenlagern, dass hohle vierseitige Pyramiden entstehen. Es ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem, 100 Theile Wasser lösen bei 0° 35.5 Theile, bei 100° 39 Theile Salz auf. Eine gesättigte Kochsalzlösung enthält daher in 100 Theilen etwa 26.5 Theile Kochsalz. In Alkohol ist es unlöslich. Unter — 10° krystallisirt es mit 2 Mol. Krystallwasser in Tafeln, aber diese zersetzen sich schon bei 0° in würfelförmige

wasserfreie Krystalle und in Wasser. Das specifische Gewicht des festen Salzes ist 2.13. Es schmilzt in der Rothgluth (bei 770°) und verflüchtigt sich in der Weissgluth ohne Zersetzung. Das gewöhnliche Kochsalz ist meist nicht ganz rein, sondern enthält geringe Mengen von Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat etc. Ein solches Salz wird an der Luft etwas feucht. Seine Anwendung ist als Speisesalz und als Viehsalz bekannt. Ausserdem werden jedoch ungeheure Mengen zur Darstellung anderer Natriumverbindungen in den Gewerben verwendet.

Natriumbromid, NaBr, und Natriumjodid, NaJ, krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. H₂O, über 40° wasserfrei und sind dann den entsprechenden Kaliumverbindungen ähnlich. Natriumfluorid, NaF, krystallisirt ohne Krystallwasser in Würfeln.

Sauerstoffhaltige Verbindungen.

Natriumhydrat, Aetznatron, NaHO, wird wie das Kaliumhydrat durch Kochen einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat mit Calciumhydrat erhalten:



Im Grossen gewinnt man es bei der Darstellung der Soda (s. daselbst), wenn eine grössere Menge Kohle zur Operation angewendet wird. Es gleicht dem Kaliumhydrat vollkommen, ist eine feste, weisse, strahlig krystallinische Masse, die schmelzbar ist, sich fettig anfühlt und in Wasser sich leicht und unter Erwärmung löst. Diese Lösung heisst Natronlauge. An der Luft zerfliesst es nicht vollständig, sondern wird nur feucht und überzieht sich mit einer Schicht von Natriumcarbonat.

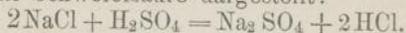
Chlorsaures Natrium, NaClO₃, ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser schwer zu erhalten, ebenso überchlorsaures Natrium, NaClO₄. Das unterchlorigsaure Natrium, NaClO, welches nur in wässriger Lösung bekannt ist, wird durch Einleiten von Chlor in kalte, verdünnte Natronlauge erhalten.

Jodsaures Natrium, NaJO₃, wird erhalten, wenn Jod in Natronlauge gelöst und durch diese Lösung Chlor geleitet wird.

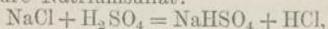
Ueberjodsaures Natrium, NaJO₄ + 3H₂O, wird aus einem anderen, schwer löslichen Salz (Na₄J₂O₆ + 3H₂O), durch Auflösen desselben in verdünnter Salpetersäure erhalten.

Schwefelsaures Natrium, Natriumsulfat:

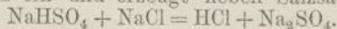
1) neutrales oder secundäres Sulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ (*Natrum sulfuricum*), Glaubersalz. Das Natriumsulfat kommt mit und ohne Krystallwasser in der Natur vor und findet sich auch aufgelöst in vielen Mineralwässern. Es wird in grossen Mengen aus dem Kochsalz durch Erhitzen desselben mit Schwefelsäure dargestellt:



Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz entsteht in der Kälte das saure Natriumsulfat:



und dieses saure Natriumsulfat wirkt in der Hitze auf ein zweites Molecül Kochsalz ein und erzeugt neben Salzsäure das neutrale Sulfat:



Das Natriumsulfat krystallisirt bei gew. Temp. in grossen, farblosen, säulenförmigen Krystallen mit 10 Mol. H_2O , schmilzt bei 33° in seinem Krystallwasser, verliert höher erhitzt nach und nach sein Krystallwasser und wird wieder fest, um erst in sehr hoher Temperatur, bei heller Rothgluth (870°), abermals zu schmelzen. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 12 Theile, bei 18° 48 Theile und bei 33° 322 Theile des Salzes, bei 50° werden nur 263 Theile, und bei 100° nur 238 Theile gelöst. Oder 100 Theile gesättigter Glaubersalzlösung enthalten bei 33° 50 Theile, bei 40° 47 Theile und bei 100° 42.6 Theile wasserfreien Sulfats. Diese auffallende Erscheinung, dass die Löslichkeit des Glaubersalzes bis zu einer bestimmten Temperatur (33°) schnell wächst, von da ab aber mit zunehmender Temperatur abnimmt, erklärt sich aus der Thatsache, dass über 33° selbst in wässriger Lösung das wasserhaltige Sulfat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$) in wasserfreies (Na_2SO_4) übergeht, dass dieser Uebergang allmählig geschieht, und dass das wasserfreie Salz bei weitem weniger löslich ist als das wasserhaltige. Eine bei 33° gesättigte Lösung trübt sich also durch ausgeschiedenes Salz beim weiteren Erwärmen. Das über 33° abgeschiedene Sulfat ist in der That wasserfrei und krystallisirt in rhombischen Octaëdern.

Das Glaubersalz zeigt noch eine andere auffallende Erscheinung. Stellt man bei 33° eine gesättigte Lösung her und lässt dieselbe ruhig erkalten, so krystallisirt meist keine Spur des Salzes aus, obwohl bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit desselben bedeutend geringer ist. Rührt

man jedoch mit einem scharfen eckigen Körper in der Lösung herum, oder wirft man in die Lösung einen wenn auch noch so kleinen Glaubersalzkrystall, so wird die ganze Masse plötzlich fest, kommt zur Krystallisation und erwärmt sich dabei bis auf 33°. Das Glaubersalz bildet, wie man sagt, übersättigte Lösungen.

Das Glaubersalz verliert beim Liegen an der Luft einen Theil seines Krystallwassers und wird matt und undurchsichtig, es verwittert.

Es findet in der Medicin (als Abführungsmittel) und in den Gewerben (zur Darstellung der Soda, zur Glasbereitung etc.) vielfache Anwendung.

2) primäres oder saures Natriumsulfat, NaHSO_4 , entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz in der Kälte oder durch Versetzen des neutralen Sulfats mit Schwefelsäure. Krystallisirt über 50° wasserfrei, bei gew. Temp. mit 1 Mol. H_2O und ist dem entsprechenden Kaliumsulfat durchaus ähnlich in seinem Verhalten (s. S. 202).

Auch ein Kaliumnatriumsulfat, KNaSO_4 , ist bekannt.

Schwefligsaures Natrium, Natriumsulfit:

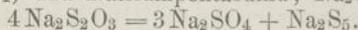
1) secundäres oder neutrales Sulfit, Na_2SO_3 (*Natrum sulfurosum*). entsteht durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung, krystallisirt in höherer Temperatur wasserfrei, bei gewöhnlicher Temp. mit 7 H_2O , und ist in Wasser leicht löslich.

2) primäres oder saures Sulfit, NaHSO_3 , entsteht durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die Lösung des secundären Natriumsulfits, oder in Natronlauge bis zur Sättigung. Es giebt an der Luft leicht Schwefligsäureanhydrid ab und oxydirt sich durch den Sauerstoff derselben leicht zu Natriumsulfat.

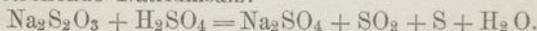
Hydroschwefligsaures Natrium NaHSO_2 , welches als starkes Reductionsmittel (in der Färberei und zu analytischen Zwecken) benutzt wird, entsteht auf Zusatz von Zink zu einer sauren Lösung von Natriumsulfit und bildet feine Nadeln, die mit grosser Begierde Sauerstoff absorbiren.

Unterschwefligsaures Natrium, Natriumhyposulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, richtiger Thioschwefelsaures Natrium, (*Natrum subsulfurosum*), entsteht beim Kochen von neutralem schweflig-

sauren Natrium mit Schwefelblumen und wird im Grossen aus den Sodarückständen gewonnen. Es krystallisirt bei gew. Temp. mit 5 Mol. H_2O in grossen, farblosen, leicht löslichen, an der Luft etwas zerfliesslichen Krystallen, schmilzt bei 56° in seinem Krystallwasser, verliert, bis 100° erhitzt, dasselbe vollständig und zersetzt sich schliesslich zu Natriumsulfat, Na_2SO_4 , und Natriumpentasulfid, Na_2S_5 :



Seine wässerige Lösung zersetzt sich auf Zusatz von Säuren unter Schwefelabscheidung in Schwefligsäureanhydrid und das betreffende Natriumsalz:



Es bildet leicht übersättigte Lösungen. Auch ist es ein starkes Reduktionsmittel, weil es sich leicht oxydirt. So werden Chlor, Brom und Jod durch eine Lösung des Natriumhyposulfits in ihre Wasserstoffverbindungen übergeführt. Es findet deshalb Verwendung, um bei mit Chlor gebleichten Stoffen alles Chlor aus dem Gewebe zu entfernen und heisst daher Antichlor. Es löst Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Leichtigkeit auf und findet deshalb in der Photographie Verwendung. In der Medicin wird es wegen seiner reducirenden Kraft angewendet. Es verhindert nämlich die Fäulniss.

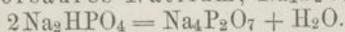
Salpetersaures Natrium, Natriumnitrat, $NaNO_3$ (*Natrum nitricum*), Chilisalpeter. Das Natriumnitrat kommt in Peru in mächtigen Lagern vor, ist leichter löslich als der Salpeter (es löst sich bei gew. Temp. in dem gleichen Gewicht Wasser), schmilzt bei 330° und krystallisirt in würfelförmlichen Rhomboëdern. Es wird an der Luft feucht und ist deshalb für die Bereitung von Schiesspulver nicht anzuwenden. In seinen übrigen Eigenschaften (als stark oxydirendes Agens in der Hitze) gleicht es dem Salpeter. Für sich erhitzt, verliert es Sauerstoff und verwandelt sich in das salpetrigsaure Natrium, $NaNO_2$, welches dem salpetrigsauren Kalium in jeder Beziehung gleicht. Der Chilisalpeter findet vielfältige Anwendung. So dient er zur Bereitung der Salpetersäure, des Salpeters, als Düngemittel etc.

Phosphorsaures Natrium, Natriumphosphat. Wenn man Phosphorsäure mit einer Lösung von Natriumcarbonat bis zur eben beginnenden alkalischen Reaction versetzt, so entsteht (unter Entweichen von Kohlensäure) das secundäre

Natriumphosphat, Na_2HPO_4 . Wird dieses mit Natronlauge versetzt und eingedampft, so erhält man

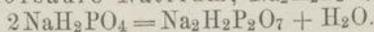
1) tertiäres oder neutrales Natriumphosphat, Na_3PO_4 , welches mit $12\text{H}_2\text{O}$ in sechsseitigen Prismen krystallisirt, bei 77° in seinem Krystallwasser schmilzt, in 2 Theilen Wasser bei gew. Temp. sich löst, stark alkalisch reagirt, in Lösung an der Luft Kohlensäure anzieht und sich in das secundäre Phosphat verwandelt. Durch Glühhitze wird es weiter nicht verändert, als dass es nach Verlust seines Krystallwassers zu einem Glase schmilzt.

2) secundäres oder einfach saures Natriumphosphat, Na_2HPO_4 (*Natrum phosphoricum*). Dieses Salz ist das beständigste der drei Phosphate und wird im Grossen durch Neutralisiren der direct aus der Knochenasche durch Versetzen derselben mit Schwefelsäure erhaltenen Phosphorsäure mit Natriumcarbonat dargestellt. Es krystallisirt gleichfalls mit $12\text{H}_2\text{O}$ und bildet dann säulenförmige, an der Luft verwitternde, farblose Krystalle von kühlend salzigem Geschmack. Es reagirt schwach alkalisch, absorhirt, ohne sich dadurch zu verändern, viel Kohlensäure und ist in 7 Theilen kalten, in $\frac{2}{5}$ Theilen heissen Wassers löslich. Beim Erhitzen verliert es gegen 300° sein Krystallwasser, in der Rothgluth giebt es jedoch noch sein H mit der entsprechenden Menge Sauerstoff ($\frac{1}{2}$ Atom) als Wasser ab und verwandelt sich in pyrophosphorsaures Natrium, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$:

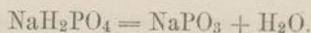


Aus Lösungen, die über 30° warm sind, krystallisirt es mit $7\text{H}_2\text{O}$, und bildet an der Luft nicht verwitternde Krystalle.

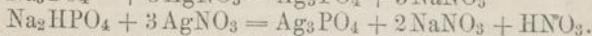
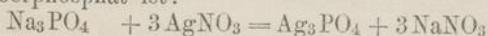
3) primäres oder zweifach saures Natriumphosphat, NaH_2PO_4 , wird aus dem secundären Salz durch Zusatz von Phosphorsäure erhalten, krystallisirt mit $4\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Säulen, die in Wasser leicht löslich sind. Es reagirt sauer. Beim Erhitzen auf 100° verliert es sein Krystallwasser, höher erhitzt verliert es bei ca. 200° noch ein H mit $\frac{1}{2}$ O und verwandelt sich in das secundäre pyrophosphorsaure Natrium, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$:



endlich bei ca. 240° giebt es das letzte H mit $\frac{1}{2}$ O ab, wodurch es in das metaphosphorsaure Natrium, NaPO_3 , übergeht:

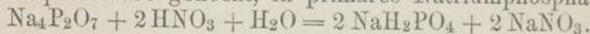


Die zwei ersten Phosphate erzeugen mit einer Lösung von Silbernitrat, AgNO_3 , eine gelbe Fällung, welche das tertiäre Silberphosphat ist:

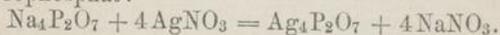


Das secundäre Natriumphosphat erzeugt demnach gleichzeitig freie Salpetersäure, es wird daher die Flüssigkeit nach der Reaction sauer reagieren.

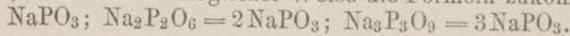
Pyrophosphorsaures Natrium, Natriumpyrophosphat, neutrales, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (*Natrum pyrophosphoricum*), entsteht durch Glühen des secundären Natriumphosphats, krystallisirt aus wässriger Lösung mit $10\text{H}_2\text{O}$ in farblosen, säulenförmigen, nicht verwitternden Krystallen, die in 12 Theilen kalten, in einem Theile heissen Wassers zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich sind. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht verändert, dagegen verwandelt es sich, mit Salpetersäure gekocht, in primäres Natriumphosphat:



Mit Silbernitratlösung erzeugt es eine weisse Fällung von Silberpyrophosphat:



Metaphosphorsaures Natrium, Natriummetaphosphat, NaPO_3 , entsteht durch Erhitzen des primären Natriumphosphats. Je nach der Temperatur, welcher das Phosphat ausgesetzt worden ist, entstehen Metaphosphate von verschiedenen Eigenschaften. So erzeugt auf 300° erhitztes primäres Natriumphosphat ein in Wasser unlösliches, pulverförmiges Natriumphosphat. Zur Rothgluth erhitztes und daher geschmolzenes NaH_2PO_4 giebt ein durchsichtiges, glasartiges Natriummetaphosphat, welches an der Luft zerfliesst und in Wasser sehr leicht löslich ist. Endlich erhält man, wenn man das so hoch erhitzte NaH_2PO_4 sehr langsam erkalten lässt und dann mit Wasser auszieht, ein in Prismen krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $\text{NaPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Verschiedenheiten beruhen wahrscheinlich auf der verschiedenen Moleculargrösse der Salze, so dass ihnen möglicher Weise die Formeln zukommen:



Arsensaures Natrium. Das tertiäre Salz, Na_3AsO_4 , ist in Wasser leicht löslich, das secundäre, Na_2HAsO_4 , entspricht

ganz dem gewöhnlichen phosphorsauren Natrium, krystallisirt wie dieses mit $12\text{H}_2\text{O}$, welche es bei gelindem Erwärmen abgibt, und verwandelt sich in Glühhitze in das pyroarsensaure Natrium, $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$. Das primäre Salz, NaH_2AsO_4 , krystallisirt mit einem H_2O und ist in Wasser leicht löslich.

Von antimonsauren Natriumverbindungen ist nur das secundäre pyroantimonsaure Salz, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$, zu erwähnen, welches in kaltem Wasser ganz unlöslich ist und auf Zusatz der Lösung des entsprechenden Kaliumsalzes zu irgend einer Natriumsalzlösung als körnig krystallinischer Niederschlag erhalten wird.

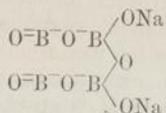
Borsaures Natrium. In verschiedenen Seen Asiens kommt ein Natriumborat vor, welches früher unrein unter dem Namen Tinkal nach Europa eingeführt, durch Umkrystallisiren gereinigt und unter dem Namen Borax in den Handel kam. Der Borax hat die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$. Jetzt, wo die freie Borsäure in den Maremmen Toscanas gewonnen wird, stellt man dies Salz durch Kochen von Borsäure mit Natriumcarbonat dar. Der Borax krystallisirt in farblosen, monosymmetrischen, an der Luft verwitternden Prismen, die sich in 14 Theilen kalten, $\frac{1}{2}$ Theile heißen Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen. Lässt man den Borax aus einer über 60° warmen Lösung krystallisiren, so schießt er in regulären Octaëdern an, welche 5 Mol. H_2O enthalten (octaëdrischer Borax). Beim Erhitzen verliert der Borax unter starkem Aufblähen sein Krystallwasser und verwandelt sich in eine schwammige weisse Masse (gebrannter Borax), welche in der Rothgluth schmilzt und beim Erkalten zu einer durchsichtigen glasartigen Masse erstarrt (Boraxglas).

Der Borax besitzt die Eigenschaft, in geschmolzenem Zustande Metalloxyde aufzulösen, weshalb er sowohl in den Gewerben (zum Löthen, um eine blanke, metallische Oberfläche zu erzeugen), als auch in der Chemie zur Erkennung mancher Metalle vielfache Anwendung erleidet.

Es sind nämlich viele Metalloxyde im Stande, das Boraxglas eigenthümlich zu färben, z. B. Kobaltoxyd blau.

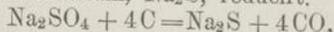
Der Borax ist ein schönes Beispiel für das Salz einer anhydri-schen Säure. Die normale Borsäure H_3BO_3 geht durch Wasserverlust in HBO_2 , dann $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{H}_3\text{B}_4\text{O}_7$ über, oder die anhydri-schen Borsäuren haben die allgemeine Zusammensetzung: $2\text{HBO}_2 + x\text{B}_2\text{O}_3$,

wo x jede beliebige ganze Zahl bezeichnen kann. Die Constitution des Borax ist:

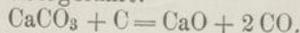


Kohlensaures Natrium, Natriumcarbonat:

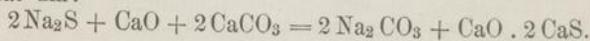
1) secundäres oder neutrales Carbonat, Na_2CO_3 (*Natrum carbonicum*) ist in den Aschen vieler Seepflanzen und solcher, welche auf salzigem Boden gedeihen (Salicornia-Arten) enthalten. Ferner wittert es in manchen Gegenden aus der Erde aus, so in Ungarn bei Szegedin, und heisst Szek, in Afrika bei Fezzan, und heisst Trona, endlich in Südamerika (in Venezuela) und heisst Urao. Hauptsächlich aber wird es künstlich aus Kochsalz dargestellt und heisst Soda. Man verwandelt das Kochsalz durch Schwefelsäure in neutrales Natriumsulfat, vermischt dieses mit Calciumcarbonat und Kohle und schmelzt das Gemenge bei heller Rothgluth zusammen. Durch die Kohle wird das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium, Na_2S , reducirt:



zugleich wird jedoch auch ein Theil des Calciumcarbonats in Calciumoxyd übergeführt:



Das Schmelzproduct, eine graubraune, grossblasige Masse, wird noch glühend aus dem Ofen gezogen, erkalten gelassen und dann mit Wasser bei etwa $40-50^\circ$ ausgezogen. Durch die Behandlung mit Wasser setzt sich das Gemenge, welches also hauptsächlich aus Schwefelnatrium, Calciumoxyd und unverändertem Calciumcarbonat besteht, in ganz unlösliches Calciumoxysulfid $\text{CaO} \cdot 2\text{CaS}$, und in lösliches Natriumcarbonat um:

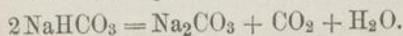


Man lässt die Lösung des Natriumcarbonats durch ruhiges Stehenlassen von den in ihr suspendirten unlöslichen Stoffen sich klären, dampft sie ein und glüht den Rückstand entweder, wobei man wasserfreies Natriumcarbonat (calcinierte Soda), erhält, oder man lässt sie auskrystallisiren und erhält die krystallisirte Soda (*Natrum carbonicum cry-*

stallisatum). Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt die Soda mit $10 \text{ H}_2\text{O}$ in grossen monosymmetrischen Krystallen, welche an der Luft schnell verwittern, beim Erhitzen bei 50° schmelzen, allmählig bei weiterem Erwärmen das Krystallwasser verlieren und ein feinkörniges Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ abscheiden. Dieses Salz krystallisirt auch beim Eindampfen der Sodalösung bei 100° aus. Bei 50° dagegen krystallisirt ein Salz, welches $7 \text{ H}_2\text{O}$ enthält.

Die krystallisirte Soda ist geruchlos, besitzt einen laugenhaften Geschmack und ist leicht löslich in Wasser; 100 Theile Wasser lösen bei 0° 18 Theile, bei 38° 138 Theile und bei dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, d. i. 104° , nur 121 Theile des Salzes auf. Wir finden also bei der Soda wieder ein Steigen der Löslichkeit bis zu einer bestimmten Temperatur (38°) und dann ein Sinken der Löslichkeit, wie bei dem Natriumsulfat. Der Grund ist derselbe wie dort. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch. In Alkohol ist die Soda unlöslich. Die krystallisirte Soda verliert an der Luft schnell einen Theil ihres Krystallwassers, verwittert (wie bereits erwähnt), und zerfällt allmählig zu einem weissen, feinen Pulver, welches *Natrum carbonicum siccum* heisst. Wird Soda stark erhitzt, so verliert sie all ihr Krystallwasser und liefert wasserfreies Natriumcarbonat, welches in heller Rothgluth (bei 820°) schmilzt und in der Weissgluth sich verflüchtigt.

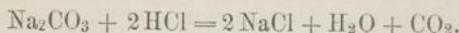
2) primäres oder saures Natriumcarbonat, NaHCO_3 (*Natrum bicarbonicum*), wird durch Ueberleiten von Kohlensäure über das secundäre Salz erhalten, krystallisirt ohne Krystallwasser in kleinen monoklinen Tafeln und ist in 12 Theilen kalten Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich. Es verändert sich nicht an der Luft. Beim Erhitzen geht es in das neutrale Salz über:



Auch durch längeres Kochen seiner wässerigen Lösung verwandelt es sich unter Abgabe der Hälfte seiner Kohlensäure in das neutrale Carbonat. Wird seine Lösung rasch eingedampft, so scheiden sich kleine prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NaHCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ aus, sog. Natriumsequicarbonat oder anderthalbfach saures

Natriumcarbonat. Die Trona und das Urao bestehen hauptsächlich aus diesem Salz.

Auch ein Kalium-Natriumcarbonat $\text{KNaCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ist bekannt, ein in Wasser leicht lösliches, an der Luft verwitterndes und in der Hitze leicht schmelzendes Salz. Alle Carbonate des Natriums werden durch Säuren unter stärkerem Aufbrausen (Kohlensäureentwicklung) zersetzt, z. B.



Wird bei der künstlichen Darstellung der Soda der Kohlezusatz vermehrt, so dass alles Calciumcarbonat in Calciumoxyd übergeführt wird, so erhält man beim Auslaugen mit Wasser nicht Natriumcarbonat, sondern Natriumhydrat, NaHO , und man stellt jetzt das Natriumhydrat im Grossen auf diesem Wege dar.

In neuerer Zeit stellt man die Soda zuweilen auch durch Glühen des Kryoliths $6\text{NaF} \cdot \text{Al}_2\text{F}_6$ mit gebranntem Kalk, Auslaugen der Masse und Durchleiten von Kohlensäure durch dieselbe. Ueber die dabei stattfindenden chemischen Reactionen s. später beim Aluminium.

Noch ein drittes Verfahren der Sodafabrication kommt jetzt zur Anwendung und beruht auf der Umsetzung von Chlornatrium mit primärem Ammoniumcarbonat bei erhöhter Temperatur und unter Druck zu schwer löslichem, sich ausscheidendem primärem Natriumcarbonat und gelöst bleibendem Ammoniumchlorid:



Die Darstellung geschieht in folgender Weise. Durch Erwärmen von Ammoniumchlorid mit Kalkstein (Calciumcarbonat) erhält man leicht flüchtiges Ammoniumcarbonat (s. später), welches durch Einleiten von Kohlensäure in primäres Salz umgewandelt wird. Dieses wird in gesättigter Lösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung zusammengebracht; es scheidet sich primäres Natriumcarbonat aus, welches durch Erhitzen in secundäres Natriumcarbonat und Kohlensäure zerlegt wird. In Lösung bleibt Ammoniumchlorid, welches wieder durch Kalkstein in Carbonat verwandelt wird u. s. w. Wie man sieht, genügt ein und dieselbe Menge Ammoniumchlorid zur Ueberführung unbegrenzter Mengen von Kochsalz in Soda. Dies Verfahren heisst Ammoniak-Sodaprocess.

Kieselsaures Natrium, Natriumsilicat, Natronwasserglas, erhält man durch Zusammenschmelzen von Natriumsulfat mit Quarzpulver unter Zusatz von Kohle. Es ist der Kaliumverbindung vollkommen ähnlich und wird wie diese verwendet.

Zinnsaures Natrium, Natriumstannat, Na_2SnO_3 , wird durch Schmelzen von Zinnstein (SnO_2) mit Natriumhydrat dargestellt,

krystallisirt mit $3\text{H}_2\text{O}$ und wird in der Kattundruckerei (Präparirsalz) angewendet.

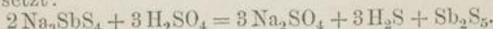
Schwefelhaltige Verbindungen.

Natriumsulfid, Schwefelnatrium, Na_2S , wird wie die Kaliumverbindung durch Glühen von Natriumsulfat mit Kohle dargestellt. Aus wässriger Lösung krystallisirt es mit $9\text{H}_2\text{O}$. Gleich vollständig dem Kaliumsulfid.

Natriumsulfhydrat, NaHS , wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge dargestellt. Gleich ebenfalls vollständig der Kaliumverbindung.

Natriumsulfarseniat, $\text{Na}_3\text{AsS}_4 = 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von Arsentrisulfid in Natriumsulfid unter Schwefelzusatz erhalten, krystallisirt in grossen, monoklinen Prismen und wird wie die entsprechende Kaliumverbindung durch Säuren zersetzt.

Natriumsulfantimoniat, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ (Schlippe'sches Salz), wird erhalten durch Kochen von Antimontrisulfid (Grauspiessglanz) und Schwefel mit Natriumhydrat, krystallisirt in grossen Tetraëdern, ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich an der Luft, indem es sich mit einer rothbraunen Schicht von Antimonpentasulfid überzieht. Es wird durch Säuren wie die Kaliumverbindung unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Antimonpentasulfid zersetzt:



Das Schlippe'sche Salz dient zur Darstellung des Antimonpentasulfids oder Goldschwefels.

Natriumsulfostannat, $\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von Zinnbisulfid in Natriumsulfidlösung dargestellt, krystallisirt in regulären Octaëdern und wird durch Säuren zersetzt.

Die Natriumverbindungen werden vorzüglich daran erkannt, dass sie die nicht leuchtende Flamme intensiv gelb färben.

Lithium, Li,

Atomgewicht 7.

Das Lithium kommt in wenigen Mineralien als Silicat (Lepidolith, Lithionglimmer) und als Phosphat (Triphyllin) vor. Als Metall wird es durch Zerlegung des geschmolzenen Chlorlithiums mittelst des galvanischen Stromes dargestellt und ist ein dem Natrium ähnlicher, silberweisser, das Wasser zersetzender Körper. Es ist das leichteste aller Metalle, vom spec. Gew. 0.59, und schmilzt bei 180° .

Von den Verbindungen des Lithiums sind zu erwähnen: Chlorlithium, LiCl , ein in Octaëdern krystallisirendes, an der Luft zerfliessliches Salz; ferner tertiäres phosphorsaures Lithium, Li_3PO_4 , welches auf Zusatz von gewöhnlichem (secundärem) Natriumphosphat zur Lösung eines Lithiumsalzes als weisser, pulverig-kry-

stallinischer Niederschlag in der Kälte langsam, beim Erhitzen sofort entsteht. (Bei Gegenwart von Natriumhydrat oder Natriumcarbonat wird alles Lithium in Form dieses Salzes abgeschieden); endlich kohlen-saures Lithium, Li_2CO_3 (*Lithium carbonicum*), welches aus einer concentrirten Lösung von Chlorlithium oder salpetersaurem Lithium mittelst Natriumcarbonat als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt wird. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Seine Lösung reagirt alkalisch.

Rubidium, Rb, Atomgewicht 85.5.

Cäsium, Cs, Atomgewicht 133.

Beide dem Kalium ausserordentlich ähnlichen Elemente kommen in der Natur zwar verbreitet (als Begleiter des Kaliums in vielen Mineralquellen und in der Pflanzenasche), doch in so geringen Quantitäten vor, dass sie erst durch die Spectralanalyse (s. unten) entdeckt worden sind und auch daher ihre Namen erhalten haben. Das Spectrum des Rubidiums zeigt nämlich zwei charakteristische, neben einander liegende rothe und zwei violette Linien, das Cäsium zwei charakteristische blaue Linien.

In ihren Verbindungen gleichen sie in jeder Beziehung (in Krystallform, Farbe, Schwer- oder Leichtlöslichkeit) den entsprechenden Verbindungen des Kaliums. Sie sind von Bunsen entdeckt worden.

Spectralanalyse.

Die bis jetzt behandelten Metalle sind in ihren meisten Verbindungen bei sehr hoher Temperatur flüchtig, und man ist daher im Stande, eine geringe, am Platindraht haftende Menge in der Flamme des Bunsenschen Brenners zu verdampfen. Geschieht die Verdampfung in der nicht leuchtenden Flamme des Brenners, so beobachtet man von der Stelle aus, wo die Verflüchtigung stattfindet, eine je nach der Natur des Metalles verschiedene Färbung der Flamme. So färben alle Kaliumverbindungen die Flamme violett, alle Natriumverbindungen färben sie intensiv gelb, alle Lithiumverbindungen roth, alle Rubidiumverbindungen ebenfalls roth, aber in anderer Nüance, alle Cäsiumverbindungen blau roth. Man könnte daher bei aufmerksamer Beobachtung lediglich durch die Färbung der Flamme in irgend einer Verbindung erkennen, ob in ihr Kalium, oder Natrium, oder Lithium etc. enthalten sei, vorausgesetzt, dass die Verbindung vollkommen rein sei. Hat man es jedoch mit einem Gemenge von Verbindungen zweier Metalle zu thun, so wird uns unsere Methode im Stiche lassen, wir werden alsdann die Mischfarbe beobachten.

Andererseits wissen wir aber, dass Lichtstrahlen von verschiedener Farbe eine verschieden grosse Geschwindigkeit besitzen, sobald sie aus der Luft in Wasser oder Glas oder irgend ein anderes durchsichtiges Medium treten. Die verschieden grosse Geschwindig-

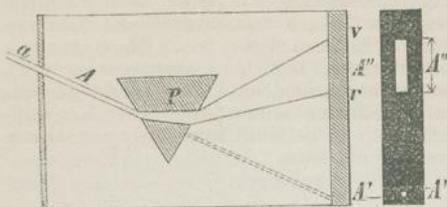


Fig. 24.

scheinen die rothen Strahlen, welche die am wenigsten brechbaren sind, an einer anderen Stelle, als die brechbarsten, die violetten. Weisses Licht, welches ein aus allen möglichen Farben zusammengesetztes Licht ist, erzeugt daher, wenn es als dünner Streifen, als Lichtlinie in ein sog. Glasprisma eintritt, einen breiten, verschiedenfarbigen Streifen, welcher aus roth, orange, gelb, grün, blau, indigo, violett besteht. In Fig. 24, in welcher der Streifen zu einem Punkt (*a*) verkürzt erscheint, passirt der Lichtstrahl *A*, welcher, wenn er ohne Unterbrechung fortschreiten könnte, auf der Wand bei *A'* als heller Punkt erscheinen würde, das Prisma *P* und wird dadurch nach *A''* abgelenkt und zugleich zu einem farbigen Streifen auseinandergezogen, in welchem roth (*r*) am wenigsten, violett (*v*) am weitesten von *A'* entfernt ist. Das so erhaltene farbige Band heisst Spectrum. Ein Spectrum entsteht natürlich nur, wenn weisses Licht durch ein Prisma geht und dadurch in seine Bestandtheile, die Farben, zerlegt wird. Jede Farbe hat ihre bestimmte Brechbarkeit, die genau gemessen werden kann. Wenn wir dagegen einfarbiges Licht, welches durch einen Spalt geht, und so eine helle Lichtlinie bildet, ein Prisma passiren lassen, so erhalten wir kein Spectrum, kein breites farbiges Band, sondern nur das Bild des Spalts, aber abgelenkt, und zwar so weit abgelenkt, als der Farbe gerade entsprechen würde. In Fig. 25 erscheint ein farbiges rothes Licht bei *r*, gelbes Licht bei *ge*, grünes Licht bei *gr*, blaues Licht bei *b*, violettes Licht bei *v*. Wenn wir jedoch ein Licht anwenden, welches zwar farbig ist, aber nicht einfarbig, sondern mehrfarbig, so werden wir neben einander die verschiedenen Farben, aus welchen es besteht, beobachten können, wenn wir das Licht durch ein Prisma betrachten. Man hat nun die farbigen Lichtstrahlen, welche durch die Verflüchtigung der Alkali-Verbindungen entstehen, auf diese Weise untersucht und gefunden, dass die Natriumverbindungen ein einfarbiges gelbes Licht erzeugen, dass, wenn man das Licht einer durch Na-

keit äussert sich am auffallendsten, wenn wir die Strahlen unter einem von 90° verschiedenen Winkel in Glas eintreten und ebenso wieder unter einem von 90° verschiedenen Winkel austreten lassen, die Strahlen werden gebrochen und zwar er-

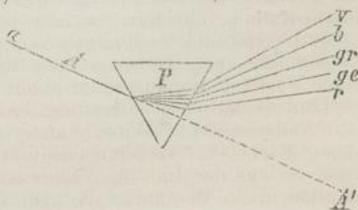


Fig. 25.

triumverbindungen gelbgefärbten Flamme durch einen schmalen Spalt und dann durch ein Prisma treten lässt, man nur das Bild des Spaltes (als gelbe Lichtlinie) beobachtet. Die Kaliumverbindungen senden kein einfarbiges Licht aus, sondern man beobachtet eine rothe und eine violette Lichtlinie, also zwei Bilder des Spaltes. Diese farbigen Lichtlinien haben stets ihre bestimmte Lage und man kann deshalb, da jedes Metall seine ihm ganz eigenthümlichen und nur ihm zukommenden Lichtlinien zeigt, in einem Gemenge verschiedener Metallverbindungen jedes einzelne Metall

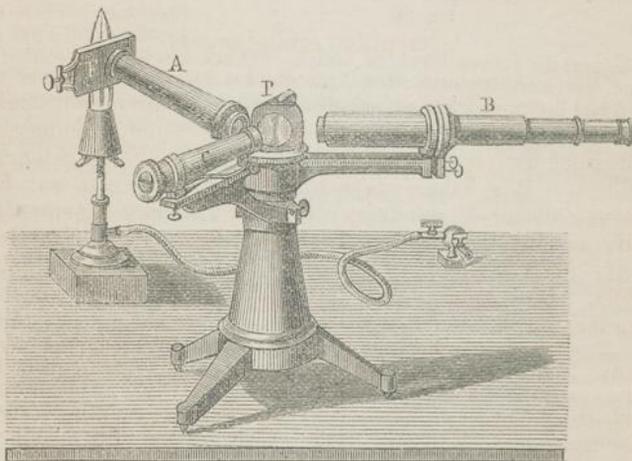


Fig. 26.

leicht erkennen. Darauf gründet sich die sog. Spectralanalyse. Der Apparat, dessen man sich bedient, ist folgender (Fig. 26):

Auf einem Stativ, das mit einer kleinen Platte (dem Tisch) endet, ist ein Prisma *P* aufgestellt. Am Stativ befinden sich ausserdem drei Röhren, von denen die eine *A* an dem einen Ende eine mit einem feinen Spalt versehene Platte *F* besitzt, am anderen Ende eine schwache Glaslinse, um die Strahlen besser zu concentriren. Das zweite Rohr *B* ist ein Fernrohr, welches dazu dient, das erzeugte Spectrum zu vergrössern und so deutlicher sichtbar zu machen. Das Rohr *B* ist drehbar, um zu ermöglichen, dass die verschiedenen Theile des Spectrums in die Mitte des Gesichtsfeldes gelangen. Endlich ist noch eine dritte Röhre *C* am Stativ befestigt, welche an dem einen Ende eine verkleinerte Millimeterscala trägt. Das Bild dieser Scala gelangt durch totale Reflexion in das Fernrohr *B* und wird mit dem Bild des Spaltes *F* zugleich gesehen, so dass die einzelnen

Lichtlinien durch die dabei stehende Zahl der Scala fixirt sind. Nach dieser Methode ist es auch möglich, in einem Gemenge von zwei und mehr Metallverbindungen jedes einzelne Metall sofort aufzufinden. Ein von einem solchen Gemenge erzeugtes Spectrum besitzt eben alle die für jene Metalle charakteristischen Linien. Wenn wir z. B. in dem Spectrum eines Salzgemenges neben den für Kalium charakteristischen beiden Linien (roth und blau) noch eine gelbe Linie beobachten, die genau dort ihren Platz hat, wo die Natriumverbindungen sie erzeugen, so besteht das Salzgemenge aus Kalium- und Natriumverbindungen. (Vergl. auch Anhang.)

Ammoniumverbindungen.

Bei Besprechung des Ammoniaks haben wir bereits (s. S. 115) kennen gelernt, dass sich dasselbe direct mit Säuren verbindet, und dass die so entstandenen Verbindungen ausserordentlich grosse Aehnlichkeit mit den Kaliumverbindungen besitzen. Wir haben zugleich erfahren, dass man zur Erklärung dieser Verbindungen genöthigt ist, eine Atomgruppe NH_4 anzunehmen, welche, in freiem Zustande nicht existirend, doch wie ein Atom K fungirt und wie dieses Salz bildet. Die Atomgruppe NH_4 ist Ammonium genannt worden.

Ein Beweis für die metallische Natur des Ammoniums ist auch in der Existenz einer Verbindung desselben mit Quecksilber, des Ammoniumamalgams gegeben. Wird nämlich zu einer concentrirten Lösung von Ammoniumchlorid Natriumamalgam gegeben, so entsteht eine voluminöse, metallisch aussehende Masse, welche sich schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zersetzt.

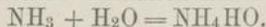
Ammoniumchlorid, Chlorammonium, NH_4Cl (*Ammonium chloratum*), Salmiak, kommt in vulkanischen Gegenden in geringer Menge vor. Es entsteht, wenn gleiche Volume Ammoniak und Salzsäure zusammengebracht werden. Früher wurde es dargestellt, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe (Horn, Leim, Lederabfälle etc.) erhitzte (der trockenen Destillation unterwarf), und die entweichenden gasförmigen Producte, sehr unreines Ammoniumcarbonat, in Salzsäure auffing. Jetzt stellt man es gewöhnlich aus den sog. Gaswässern dar, d. h. den bei der Gasbereitung aus Steinkohlen erhaltenen wässrigen Producten (welche verschiedene Ammoniumsalze enthalten), indem man die Wässer erhitzt, das mit den Wasserdämpfen entweichende Ammoniumcarbonat in Salzsäure auffängt und diese Lösung zur Trockene ver-

dampft. Der so erhaltene Salmiak wird durch Sublimation gereinigt.

Der Salmiak krystallisirt aus seiner Lösung in meist undeutlichen, federartig an einander gereihten Octaëdern oder Würfeln, ist farb- und geruchlos, von scharfem, stechend salzigem Geschmack, luftbeständig, sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen und zerlegt sich in Dampfform übergeführt in Ammoniak und Salzsäure, die beim Erkalten sich wieder vereinigen. Er löst sich in 2.7 Theilen kalten, in 1 Theil heissen Wassers auf. In Alkohol ist er unlöslich. Durch die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden wird er zerlegt und Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Ammoniumbromid, NH_4Br , Ammoniumjodid, NH_4J , Ammoniumfluorid, NH_4F , gleichen den entsprechenden Kaliumverbindungen, sind alle leicht löslich in Wasser und in der Hitze flüchtig.

Ammoniumhydrat, NH_4HO , ist in reinem Zustande nicht bekannt. Die wässrige Lösung des Ammoniaks könnte als eine Lösung von Ammoniumhydrat betrachtet werden, weil sie in ihrem chemischen Verhalten der Kaliumlauge gleicht:

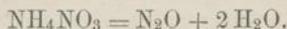


Schwefelsaures Ammonium, **Ammoniumsulfat**, 1) secundäres oder neutrales Sulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wird aus Ammoniak und Schwefelsäure dargestellt und ist ein in farblosen rhombischen Säulen krystallisirendes, sauer schmeckendes, in 2 Theilen kalten, 1 Theil heissen Wassers zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösliches Salz, das bei 140° schmilzt und bei 180° sich zersetzt (in Ammoniak, Wasser, Stickstoff, schwefligsaures Ammonium). Es wird im Grossen aus den Gaswässern, durch Einleiten der Dämpfe in Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung dargestellt. Es dient zuweilen zur Bereitung des Ammoniaks und der verschiedensten Ammoniumverbindungen.

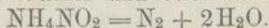
2) primäres oder saures Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, entsteht, wenn das neutrale Salz aus concentrirter Schwefelsäure krystallisirt wird. Es gleicht vollständig dem primären Kaliumsulfat.

Die Doppelsalze Kaliumammoniumsulfat $\text{K}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, und Natriumammoniumsulfat, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, werden durch Krystallisirenlassen der gemischten Lösungen der betreffenden Sulfate erhalten.

Salpetersaures Ammonium, Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 , entsteht durch Neutralisation von Ammoniak mit Salpetersäure. Krystallisirt in dem Salpeter ähnlichen Krystallen, ist an der Luft zerfliesslich und in Wasser sehr leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt es und zerlegt sich in Wasser und Stickstoffoxydul:



Salpetrigsaures Ammonium, Ammoniumnitrit, NH_4NO_2 , kommt in geringer Menge in der Luft vor. Es entsteht in sehr geringer Quantität bei der langsamen Oxydation des Phosphors, bei der Verdunstung des Wassers an der Luft, und wenn der elektrische Funke bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff (Luft) schlägt. Man stellt es dar durch Versetzen von salpetrigsaurem Silber oder Blei mit Salmiak. Es ist eine sehr leicht in Wasser lösliche, krystallinische Masse. Beim Erhitzen zerlegt es sich in Wasser und Stickstoff:



Kohlensaures Ammonium, Ammoniumcarbonat. Es giebt drei Ammoniumcarbonate, welche alle drei sehr flüchtig sind, so flüchtig, dass man sie aus ihrer wässerigen Lösung durch Abdampfen derselben nicht in festem Zustande (als Rückstand) erhalten kann. Das neutrale Salz, welches nur in Lösung existirt, ist daher in festem Zustande gar nicht bekannt. Dagegen erhält man durch Erwärmen von Salmiak oder Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat eine feste, krystallinische Masse, das gewöhnliche Ammoniumcarbonat (*Ammonium carbonicum*), welches meist anderthalbfach saures Salz ist $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$.

Diese Verbindung ist in den Gaswässern enthalten, entsteht beim Faulen des Harns, bildet sich ferner bei der Fäulniss aller stickstoffhaltigen organischen Stoffe, und wurde früher durch Destillation von Horn, Klauen etc. dargestellt. Das entweichende Ammoniumcarbonat wurde in sog. Condensationskammern aufgefangen, wo es sich in dicken Krusten absetzte, welche von stinkenden Brenzölen braun gefärbt waren. Die reineren Partien wurden als *Sal cornu cervi*, Hirschhornsalz, zu medicinischen Zwecken verwendet. Jetzt wird es durch Erhitzen von Salmiak mit Calciumcarbonat dargestellt und bildet weisse, durchscheinende, dichte

und harte Stücke, welche stark nach Ammoniak riechen, scharf alkalisch schmecken, in Wasser leicht löslich sind, beim Liegen an der Luft Ammoniak und Kohlensäure entwickeln und allmählig in ein weisses Pulver zerfallen, welches primäres Ammoniumcarbonat ist. Dieses letztere, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ist ein farbloses, geruchloses, luftbeständiges, in Wasser etwas schwer lösliches Pulver, welches in wässriger Lösung schnell Kohlensäure verliert und in das secundäre Salz sich umwandelt.

Ein dem früheren Hirschhornsalz ähnliches Präparat wird zu medicinischen Zwecken aus dem käuflichen, weissen Ammoniumcarbonat durch Vermischen mit Thieröl (Dippels Oel) unter dem Namen *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* dargestellt.

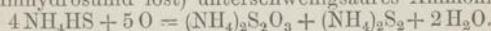
Phosphorsaures Ammonium, Ammoniumphosphat. Das neutrale Salz $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ist zuweilen im Guano enthalten. Das secundäre Salz $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, *Ammonium phosphoricum*, wird durch Neutralisiren von Phosphorsäure mit Ammoniak erhalten und bildet grosse, in Wasser leicht lösliche, farblose, monokline Krystalle von salzigem Geschmack. Es verliert an der Luft Ammoniak und geht allmählig in das primäre Phosphat, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, über, welches luftbeständige Quadrat-octaëder bildet. Alle drei Phosphate hinterlassen beim Glühen Metaphosphorsäure, HPO_3 .

Phosphorsaures Natrium-Ammonium, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, Phosphorsalz (*Sal microcosmicum*), ist stets im Guano und im gefaulten Harn enthalten. Es wird durch Eindampfen einer mit Salmiak versetzten Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat, Na_2HPO_4 , dargestellt und bildet grosse, farblose, durchsichtige, monokline Krystalle, schmilzt in der Hitze, entlässt dabei Wasser und Ammoniak und verwandelt sich in glasartiges, durchsichtiges, metaphosphorsaures Natrium (Phosphorsalzperle). Es dient zu Löthrohrversuchen.

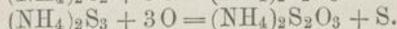
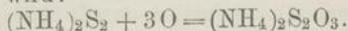
Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Ammoniumsulfhydrat, $(\text{NH}_4)\text{HS}$, bildet sich bei der Zersetzung stickstoff- und schwefelhaltiger organischer Stoffe und findet sich daher in Aborten. Man erhält es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Ammoniaklösung als farblose, leicht flüchtige, höchst übel

riechende und in Wasser leicht lösliche Blätter. Eine wässrige Lösung dieser Verbindung wird erhalten, wenn man in wässriges Ammoniak Schwefelwasserstoff einleitet. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft gelb in Folge der Bildung von Polysulfiden.

Es wirkt nämlich der Sauerstoff der Luft oxydirend ein und erzeugt neben freiem Schwefel (der sich in dem noch unzersetzten Ammoniumhydrosulfid löst) unterschwefligsaures Ammonium:



Ebenso kann man in der frisch bereiteten farblosen Lösung Schwefel auflösen, wodurch dieselbe wegen der entstandenen Polysulfide gelb wird. Die gelbe Lösung wird aber beim Stehen an der Luft allmählig wieder farblos, indem sich unterschwefligsaures Ammonium bildet und Schwefel abgeschieden wird:



Alle krystallisirten Ammoniumverbindungen haben dieselbe Krystallform wie die entsprechenden Kaliumverbindungen, sie sind den Kaliumverbindungen isomorph.

Charakteristik der Alkalien.

Die Alkalien, Kalium, Natrium, Lithium (Cäsium, Rubidium), haben als Metalle folgende gemeinschaftliche Eigenschaften: Sie sind alle farblos, besitzen starken Metallglanz, den sie jedoch nur an einer frischen Schnittfläche zeigen, sie oxydiren sich schnell an der Luft, namentlich an feuchter, und werden matt. Alle zersetzen sie das Wasser mit Heftigkeit. Unter Entwicklung von Wasserstoff lösen sie sich als Hydrate in dem überschüssig angewendeten Wasser auf. Sie sind alle leicht schmelzbar und in hoher Temperatur flüchtig (natürlich bei Luftabschluss), und zwar nimmt die Schmelzbarkeit und die Flüchtigkeit mit steigendem Atomgewicht ab. An der Luft verbrennen sie mit grossem Glanze und eigenthümlicher Farbe. Ihr spec. Gew. ist meist gering, sie sind fast meist leichter als Wasser (Ausnahme macht das Rubidium und wahrscheinlich das Cäsium, welches jedoch als Metall noch gar nicht bekannt ist).

Ihre Verbindungen sind fast sämmtlich in Wasser löslich (Ausnahmen: Kieselfluorsalze des Kaliums, Natriums,

Rubidiums und Cäsiums sind schwer löslich, pyroantimon-saures Natrium ist unlöslich), namentlich sind die Hydrate leicht in Wasser löslich, werden sogar an der Luft feucht. Die Hydrate spalten beim Erhitzen nicht Wasser ab, gehen nicht in die Oxyde über.

Sie sind alle monovalent.

Den Verbindungen der Alkalien schliessen sich die Ammoniumverbindungen an.

Erkennung der Alkalien in ihren Verbindungen.

1) Weinsäure erzeugt in concentrirten Lösungen der Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalze krystallinische Niederschläge von sauren weinsauren Salzen, Lithium- und Natriumsalze werden nicht verändert.

2) Platinchlorid, $PtCl_4$, erzeugt in den Lösungen der Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalze gelbe krystallinische, in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche Niederschläge von Doppelsalzen, z. B. $2KCl + PtCl_4$. Natrium- und Lithiumsalze werden nicht verändert.

3) Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in den Kalium-, Natrium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen gelatinöse Niederschläge.

4) Lithiumsalze werden erkannt durch die Niederschläge, welche in ihnen Natriumphosphat und Natriumcarbonat gemeinschaftlich erzeugen.

5) Ammoniumsalze werden dadurch erkannt, dass in ihnen durch Kalium- oder Natriumhydrat Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, welches ja einen sehr charakteristischen Geruch besitzt.

6) Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen können nur durch die Spectralanalyse von einander unterschieden werden.

Zweiwerthige Metalle.

I. Alkalische Erden.

Die alkalischen Erden bilden eine zweite in sich abgeschlossene Metallgruppe. Sie sind die ersten Glieder der grossen Reihe zweiwerthiger Metalle. Zu dieser Gruppe gehören nur Calcium, Strontium und Barium.

Calcium Ca.

Atomgew. 40.

Das Calcium kommt als Metall nicht in der Natur vor, dagegen sind Calciumverbindungen ausserordentlich verbreitet, sie finden sich überall. In grösseren zusammenhängenden Massen kommen vor:

1) Calciumcarbonat als Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalkspath, Aragonit, 2) Calciumsulfat als Gips, Alabaster, Anhydrit; 3) Calciumphosphat als Apatit und Phosphorit; 4) Calciumfluorid als Flussspath und endlich bildet es 5) einen wesentlichen Bestandtheil sehr vieler Silicate. Calciumverbindungen sind im Wasser enthalten, und die sogenannte Härte desselben hängt von dem grösseren oder geringeren Gehalt an Kalksalzen ab. Auch im Organismus der Pflanzen und Thiere kommt es vor, und die Muschelschalen, die Knochen der Wirbelthiere etc. bestehen zum grösseren Theile aus Calciumsalzen.

Die Darstellung des Calciummetalls geschieht durch Zerlegung des geschmolzenen Chlorcalciums mittelst des galvanischen Stroms. Es ist ein weisses, stark glänzendes, sprödes Metall, welches an trockener Luft beständig ist, an feuchter dagegen sich schnell mit einem Ueberzug von Calciumhydrat bedeckt. Es zersetzt das Wasser wie das Natrium. Sein specifisches Gewicht ist 1.6. Es schmilzt bei Rothgluth und verbrennt alsdann mit gelbem Licht. In Chlor-, Brom- oder Joddampf verbrennt es.

Verbindungen des Calciums.

Calciumchlorid, Chlorealcium, CaCl_2 , wird durch Zersetzen des Calciumcarbonats mittelst Salzsäure erhalten und krystallisirt aus wässriger Lösung mit $6\text{H}_2\text{O}(\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O})$, in grossen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen, die bei 29° in ihrem Krystallwasser schmelzen, im luftleeren Raum 4 Mol. Wasser verlieren, aber erst über 200° die letzten beiden Mol. H_2O abgeben und wasserfrei werden und dann eine poröse, weisse Masse bilden. Diese schmilzt in der Rothgluth (bei 720°) und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, krystallinischen Masse. Das wasserfreie Chlorcalcium zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, zerfliesst an der Luft

und wird zur Entfernung von Feuchtigkeit aus Gasen benutzt. Es löst sich auch in Alkohol und giebt mit Alkohol eine krystallisirte Verbindung, in welcher neben einem Mol. CaCl_2 zwei Mol. Alkohol enthalten sind. Das Chlorcalcium besitzt einen scharfen, salzigen Geschmack. Seine wässrige Lösung ist neutral, reagirt nicht auf Lakmusfarbe. Das wasserfreie Chlorcalcium absorbirt Ammoniakgas mit grosser Begierde und erzeugt eine Verbindung $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$. Beim Auflösen des krystallisirten, wasserhaltigen Salzes in Wasser tritt eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung ein, die beim Mischen von Schnee und Chlorcalcium bis -48° gehen kann. Man kann es daher zu stark wirkenden Kältemischungen benutzen.

Das Brom- und Jodcalcium, CaBr_2 und CaJ_2 , sind ebenfalls zerfliessliche Salze, dem Chlorid ähnlich.

Calciumfluorid, Fluorcalcium, CaF_2 , kommt in der Natur als Flussspath entweder in grossen Krystallen (Würfeln und regulären Octaëdern) oder in derben Massen vor, ist eigentlich farblos, meist aber durch geringe Beimengungen ausserordentlich verschiedenfach gefärbt. In sehr geringer Menge kommt es in der Asche der Pflanzen, in den Knochen, dem Schmelz der Zähne etc. vor. Man erhält es künstlich als weisses, körniges Pulver, wenn man eine Calciumsalzlösung mit Fluornatrium versetzt. Es ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei heller Rothgluth und wird durch starke Säuren (Schwefelsäure) zersetzt.

Der Flussspath besitzt die Eigenschaft, beim Erwärmen leuchtend zu werden. Man wendet ihn bei der Verhüttung der Erze als Flussmittel an, daher sein Name.

Calciumoxyd, CaO , Kalk, gebrannter Kalk (*Calcaria usta*), wird in grossen Mengen durch starkes Glühen von Calciumcarbonat (Kalkstein) in eigenthümlichen Oefen, den Kalköfen, dargestellt. Es ist eine weisse amorphe Masse, geruchlos, von ätzendem Geschmack und alkalischer Reaction, ist unschmelzbar und daher durch die Hitze des Knallgasgebläses zum hellsten Weissglühen zu bringen (Drummond's Licht). An der Luft zieht es allmählig Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich in Calciumcarbonat.

Mit Wasser verbindet es sich unter sehr bedeutender Temperaturerhöhung (das Löschen des Kalks) zu Calciumhydrat.

Calciumhydrat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gelöschter Kalk, wird aus dem Calciumoxyd, dem gebrannten Kalk, durch Uebergiessen mit Wasser dargestellt. Es ist eine pulverige, weisse Masse, die mit Wasser einen dicken Brei giebt (Kalkmilch). In Wasser ist es schwer löslich, aber in kaltem Wasser (in ca. 700 Theilen) noch weit löslicher als in heissem (in ca. 1500 Theilen), so dass eine kalt gesättigte Lösung (Kalkwasser) sich durch Erhitzen trübt. In Zuckerlösungen löst sich Calciumhydrat in ziemlich bedeutenden Mengen auf. An der Luft zieht es schnell Kohlensäure an und verwandelt sich in Calciumcarbonat. In der Rothgluth geht das Hydrat wieder in Calciumoxyd über.

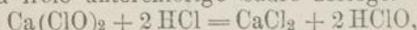
Der gelöschte Kalk dient zur Darstellung des Mörtels. Er besitzt nämlich die Eigenschaft, mit Wasser und Kieselsäureanhydrid (Sand) angerührt und der Luft ausgesetzt, allmählig zu erhärten, theils weil er Kohlensäure anzieht und sich wieder in Calciumcarbonat verwandelt, theils auch, weil er mit dem Sand ein Calciumsilicat bildet. Je älter der Mörtel, desto härter ist er. Die Beimengungen des zur Mörtelbereitung verwendeten gebrannten Kalks sind von grossem Einflusse auf die Beschaffenheit des Mörtels. So bläht ein ziemlich reiner Kalk mit Wasser angerührt sich stark auf und giebt einen zähen, fettig anzufühlenden Brei (fetter Kalk), während der namentlich mit Magnesiumoxyd verunreinigte Kalk mit Wasser angerührt sich nicht aufbläht und einen pulverigen Brei giebt (magerer Kalk). Nur der fette Kalk giebt einen guten Mörtel.

Enthält der Kalkstein viel Thon (Aluminiumsilicat), so wird er leicht todtgebrannt, d. h. er besitzt nach dem Brennen nicht die Fähigkeit sich mit Wasser zu löschen, Calciumhydrat zu bilden, weil alsdann durch das Brennen ein Calciumsilicat erzeugt wird. Gleichwohl wird häufig Kalkstein mit Thon und Sand gemeinschaftlich gebrannt; das daraus resultirende Product besitzt nämlich die Eigenschaft, mit Wasser angerührt (ohne sich zu löschen) zu erhärten und selbst unter Wasser hart zu bleiben. Man benutzt daher einen solchen Kalk als Mörtel zu Wasserbauten (hydraulischer Kalk, Cement).

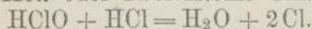
Calciumsuperoxyd, CaO_2 , wird durch Zusatz von Kalkwasser zu Wasserstoffsuperoxyd in Form krystallinischer, wasserhaltiger Blättchen gefällt. Es ist sehr unbeständig.

Unterchlorigsaures Calcium, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, ist in reinem Zustande nicht bekannt. Dagegen ist ein in grossem Maassstabe dargestelltes Gemenge von Calciumchlorid mit unter-

chlorigsaurem Calcium für die Gewerbe und die Medicin von hoher Wichtigkeit. Es ist der **Chlorkalk** oder Bleichkalk (*Calcaria chlorata*.) Man bereitet den Chlorkalk, indem man Chlorgas über trockenen gelöschten Kalk bei niedriger Temperatur leitet, wobei jedoch ein Theil des Calciumhydrats unverändert bleibt. Der Chlorkalk ist ein weisses, nach unterchloriger Säure riechendes, trockenes, körniges Pulver, von herbem, ätzendem Geschmack. Beim Behandeln mit Wasser löst sich Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium auf, während das Calciumhydrat zum grössten Theil ungelöst zurückbleibt. Die Lösung ist farblos, besitzt schwachen Chlorgeruch (eigentlich nach unterchloriger Säure), herben Geschmack und alkalische Reaction. Mit Salzsäure übergossen wird zunächst das unterchlorigsaure Calcium in Chlorcalcium und freie unterchlorige Säure zerlegt:

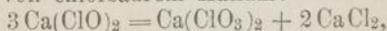


aber die unterchlorige Säure zersetzt sich sofort mit der Salzsäure in Chlor und Wasser, und zwar entsteht aus einem Mol. HClO ein Mol. oder zwei Atome Chlor:

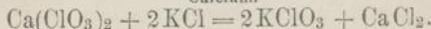


Es wirkt daher der Chlorkalk, wenn er mit Salzsäure übergossen wird, wie freies Chlor und wird zum Bleichen von Stoffen und zum Zerstören von Miasmen (zum Desinficiren) angewendet.

Beim Kochen seiner wässerigen Lösung verwandelt sich das unterchlorigsaure Calcium in chlorsaures Calcium und Chlorealcium, und es dient jetzt der Chlorkalk auch zur Darstellung von chlorsaurem Kalium:



chlorsaures
Calcium.



Der Chlorkalk des Handels enthält wechselnde Mengen von unterchlorigsaurem Calcium, und zwar um so weniger, je älter er wird. Er wird nämlich durch die Kohlensäure der Luft allmählig zersetzt. Da die in ihm enthaltene unterchlorige Säure bei ihrem Freiwerden wie Chlor wirkt, so wird der Chlorkalk auf seinen Gehalt an wirksamem Chlor geprüft. Die Prüfung besteht entweder darin, dass man untersucht, wie viel Eisenoxydsalz (Eisenvitriol) durch eine bestimmte Menge Chlorkalk in Eisenoxydsalz übergeführt zu werden vermag (Vorschrift der Pharmacopöe), oder indem man eine bestimmte Quantität Chlorkalk mit Salzsäure versetzt, das

entstandene Chlor in eine Lösung von Jodkalium durch Erhitzen übertreibt, die Menge des frei gewordenen Jods mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium bestimmt und auf Chlor berechnet. Je 127 Theile frei gewordenen Jods entsprechen 35.5 Theilen wirksamen Chlors.

Der Chlorkalk muss an kühlen und vor Licht geschützten Orten aufbewahrt werden, weil sonst durch freiwillige Zersetzung desselben (Sauerstoffentwicklung) Explosionen entstehen könnten.

Guter Chlorkalk muss mindestens 25 Proc. wirksames Chlor enthalten.

Schwefelsaures Calcium, Calciumsulfat, CaSO_4 . Das Calciumsulfat kommt in der Natur in grossen Mengen vor:

1) wasserfrei in rhombischen Krystallen als Anhydrit, 2) mit zwei Mol. H_2O als Gips, entweder in grossen Krystallen (Marienglas, Frauneneis) oder körnig krystallinisch (Alabaster), oder dicht, undeutlich krystallisirt (Gipsstein). Das Calciumsulfat kommt ferner in allen Brunnenwässern und in der Ackererde vor. Man erhält es künstlich und zwar mit $2\text{H}_2\text{O}$, als weissen, körnig krystallinischen Niederschlag, wenn man nicht zu verdünnte Calciumsalzlösungen mit Schwefelsäure oder einem leicht löslichen Sulfat versetzt. Es ist in Wasser schwer löslich, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 400 Theilen, bei 100° in etwa 460 Theilen, also in der Hitze etwas weniger als bei gewöhnlicher Temperatur. In Kochsalzlösung, in heisser Salzsäure und Salpetersäure ist es leichter löslich. Kohlensaure Alkalien zersetzen das Calciumsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur in Calciumcarbonat und schwefelsaure Alkalien. Beim Erhitzen auf $110-120^\circ$ verliert der Gips sein Krystallwasser, verwandelt sich in wasserfreies Salz (gebrannter Gips, *Calcaria sulfurica usta*), und nimmt beim Zusammentreffen mit Wasser dasselbe wieder auf. Dabei besitzt er die schätzbare Eigenschaft, wenn er durch nicht allzuhohe Temperatur entwässert worden ist, mit Wasser angerührt einen fettigen Brei zu liefern, der in eine Form gegossen die feinsten Zwischenräume ausfüllt und nach kurzer Zeit, ohne sich zusammenzuziehen, zu einer harten Masse erstarrt. Darauf beruht seine Verwendbarkeit zur Darstellung von Abgüssen jeglicher Form und zu Gipsverbänden. Ist dagegen der Gips zu hoch (auf über 200°) erhitzt worden, so vermag er nur sehr langsam Krystallwasser aufzunehmen

und erhärtet nicht mehr mit Wasser (ist todtegebrannt). (Der Anhydrit verbindet sich überhaupt nicht mehr mit Wasser.) Rührt man entwässerten Gips statt mit Wasser mit einer Leimlösung an, so erstarrt er viel langsamer und liefert ein marmorähnliches Product (Stuck). Solche Marmorimitationen benutzt man zu Mauerbekleidungen.

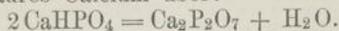
Wird Calciumsulfat mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° digerirt, so erhält man das primäre oder saure Calciumsulfat, $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$, als ein körniges Pulver, das durch Wasser in Gips und Schwefelsäure zerlegt wird.

Schwefligsaures Calcium, Calciumsulfid, $\text{CaSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein schwer in Wasser, leicht in schwefeliger Säure löslicher Niederschlag. Durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Kalkmilch bis zur Sättigung erhält man den in den Gewerben benutzten sog. doppelt schwefligsauren Kalk.

Salpetersaures Calcium, Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, bildet sich häufig an feuchten Mauern, namentlich Viehställen (Mauersalpeter) und in den Salpetergärten. Es ist eine weisse, in Wasser und Alkohol lösliche, an der Luft zerfliessliche, krystallinische Masse, welche $4\text{H}_2\text{O}$ enthält.

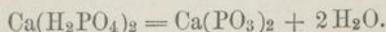
Phosphorsaures Calcium, Calciumphosphat, 1) tertiäres oder neutrales, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, kommt in der Natur als Apatit (in Verbindung mit Chlorcalcium und Fluorcalcium) in hexagonalen Krystallen, als Phosphorit amorph vor. Ferner ist es in der Ackererde enthalten, gelangt aus dieser in den Pflanzen- und Thierorganismus und ist daher ein Bestandtheil der Pflanzenaschen, der Knochen, der Fischschuppen u. s. w. Auch in den Excrementen ist es enthalten, kommt daher im Guano und den Koproolithen vor. Es kann künstlich auf Zusatz von gewöhnlichem Natriumphosphat (Na_2HPO_4), dem man Ammoniak hinzugefügt hat, zu irgend einem löslichen Calciumsalz erhalten werden. Alsdann bildet es einen amorphen, gallertartigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure (durch welche er in saures Phosphat übergeführt wird) leicht löslich, auch in Salzlösungen und kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich ist. Aus seiner Lösung in Säuren wird das Calciumphosphat durch Ammoniak wieder vollständig gefällt. In trockenem Zustande bildet es eine weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose erdige Masse.

2) secundäres Calciumphosphat, $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (*Calcaria phosphorica*), kommt in der Natur in geringer Menge vor und kann erhalten werden, wenn mit etwas Essigsäure versetzte Natriumphosphatlösung mit Chlorcalciumlösung vermischt wird. Es scheidet sich in mikroskopisch kleinen Kryställchen aus, die wie das tertiäre Salz in Wasser unlöslich, in Säuren löslich sind. Durch Glühen geht es in pyrophosphorsaures Calcium über:



3) primäres Calciumphosphat, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, wird durch Eindampfen des in Salzsäure gelösten tertiären oder secundären Phosphats in kleinen, an der Luft zerfliesslichen, in Wasser leicht löslichen Blättchen erhalten. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung wird es in secundäres Phosphat, welches sich abscheidet, und freie Phosphorsäure zerlegt.

In der Rothgluth wird es in metaphosphorsaures Calcium übergeführt:

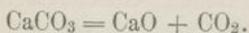


Das sogenannte Superphosphat, welches als Düngmittel Anwendung findet, ist mit Schwefelsäure zersetztes neutrales Calciumphosphat, also ein Gemenge von primärem Calciumphosphat mit Gips.

Kohlensaures Calcium, Calciumcarbonat, CaCO_3 (*Calcaria carbonica*). Das Calciumcarbonat kommt ausserordentlich verbreitet in der Natur vor. In grossen Rhomboëdern oder hexagonalen Formen krystallisirt bildet es den Kalkspath (Isländischer Doppelspath), in rhombischen Säulen krystallisirt den Aragonit. Es ist also dimorph. Ferner kommt es in kleinen in einander gewachsenen Krystallen, körnig, vor und bildet den Marmor, dann nicht deutlich krystallisirt, dicht, in ganzen Gebirgsmassen, und bildet den (meist durch fremde Beimengungen verunreinigten) Kalkstein. Das Calciumcarbonat ist ferner in der Ackererde und im Brunnenwasser enthalten. Im Wasser ist es nur durch die in demselben nie fehlende freie Kohlensäure (als primäres Salz) gelöst und scheidet sich daher beim Verdunsten der Kohlensäure ab. Auf diese Weise, durch Ausscheidung aus wässriger Lösung, entstehen der Sprudelstein (Karlsbad) Kalktuff, Tropfstein oder Stalaktit, der Kalksinter etc. Im Organismus der Pflanzen und Thiere ist Cal-

ciumcarbonat enthalten, es findet sich daher in der Pflanzenasche, macht einen bedeutenden Bestandtheil der Knochen aus, und die Schalen der Weichthiere (Muscheln etc.), die Eierschalen bestehen aus fast reinem Calciumcarbonat. Solche Schalen von mikroskopisch kleinen Muscheln haben sich an manchen Seeküsten zu ganzen Felsmassen aufgehäuft und bilden die Kreidefelsen. Die Kreide ist also nichts anderes als Calciumcarbonat.

Auf chemischem Wege wird das Calciumcarbonat erhalten, wenn zu einer Calciumsalzlösung ein kohlen-saures Alkali gesetzt wird, und bildet dann einen weissen, amorphen Niederschlag, der bald krystallinisch wird und, wenn er bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt worden ist, unter dem Mikroskop die Form des Kalkspaths, bei Siedehitze dagegen die des Aragonits zeigt. Es ist in reinem Wasser fast völlig unlöslich, in kohlen-säurehaltigem etwas löslich, ist geruch- und geschmacklos, durch Säuren unter Kohlen-säure-entwicklung, daher unter starkem Aufbrausen, zersetzbar. In Hellrothgluth verliert es Kohlen-säure und geht in Calciumoxyd über:



Darauf beruht das Brennen des Kalks.

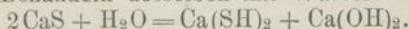
Kieselsaures Calcium, Calciumsilicat, CaSiO_3 , kommt in der Natur als Wollastonit vor. Ausserdem kommt Calciumsilicat neben anderen Silicaten in ausserordentlich vielen Mineralien vor.

Das Glas ist ein Gemenge von Calciumsilicat und Natrium-silicat oder Kaliumsilicat, nebst freiem Kieselsäureanhydrid. Das gewöhnliche Glas (zu Fenstern, Spiegeln, Geräthen) enthält fast immer Natrium-silicat, es ist leichter schmelzbar als das Kalium-calciumglas. Das Glas wird durch Zusammenschmelzen von Quarz mit gebranntem Kalk und Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat dargestellt. Je reiner die verwendeten Materialien waren, desto reiner, weisser ist das Glas. Für das ordinäre Glas werden aber unreine, fast immer eisenhaltige Materialien verwendet, dadurch wird das Glas grün gefärbt. Durch einen Zusatz von Braunstein (wodurch Mangansilicat entsteht und das Glas violett gefärbt wird), wird sowohl das Eisenoxydsilicat, welches das Glas sehr stark grün färbt, zu Eisenoxydsilicat, welches das Glas nur schwach gelb zu färben im Stande ist, oxydirt, als auch die von nicht zersetztem Eisenoxydsilicat herrührende grüne Farbe aufgehoben (violett und grün sind Complementärfarben und heben einander auf). Für optische Zwecke und zur Imitation von Edelsteinen ersetzt man

das Calcium durch Blei, indem man Mennige oder Bleiweiss (s. später) zusetzt. Man erhält dadurch ein sehr glänzendes, das Licht stark brechendes, leicht schmelzbares Glas (Krystallglas, Flintglas).

Schwefelcalcium, Calciumsulfid, CaS, entsteht durch Glühen von Calciumsulfat im Wasserstoffstrome oder mit Kohle. Es ist eine gelblich-weiße Masse, welche die Eigenschaft besitzt, im Dunkeln einige Zeit zu leuchten, nachdem sie dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen ist.

Calciumsulfhydrat, Ca(SH)₂, entsteht aus dem Calciumsulfid beim Behandeln desselben mit Wasser:



Es besitzt die Eigenschaft, die Haare in eine gallertartige Masse zu verwandeln.

In den Gasfabriken entsteht durch die Destillation schwefelkieshaltiger Steinkohlen Schwefelwasserstoff. Um diesen zu entfernen wird in vielen Gasfabriken das Leuchtgas über gelöschten Kalk geleitet, und es entsteht Calciumsulfhydrat. Diese Masse (Gaskalk) wird in der Gerberei zum Entwollen von Schaffellen benutzt. Dieselbe Wirkung besitzt eine Mischung von gelöschtem Kalk und Auripigment (As₂S₃), welche im Orient unter dem Namen Rhusma zur Entfernung des Barthaars benutzt wird:



Wird ein inniges Gemenge von Kalk und Schwefel im bedeckten Tiegel geglüht, so erhält man eine graue Masse, Kalkschwefelleber, welche ein Gemenge von Calciumsulfat, Calciumsulfid und Calciumpolysulfiden ist. Ebenso erhält man durch Kochen von gelöschtem Kalk mit Schwefel eine tiefgelbe Flüssigkeit, ein Gemenge von unterschwefligsaurem Calcium und Calciumpolysulfiden. Beide werden durch Säuren zersetzt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff scheidet sich Schwefel in höchst fein vertheiltem Zustande und daher fast weiss aus, der in der Medicin unter dem Namen *Sulfur præcipitatum, lac sulfuris* Anwendung findet. Man erhält jedoch diesen fast weissen gefällten Schwefel nur dann, wenn man die Säure (Salzsäure), in die gelbe Flüssigkeit der Schwefelleber giesst. Setzt man umgekehrt die gelbe Flüssigkeit zur überschüssigen Säure, so erhält man das gelbe, flüssige Wasserstoffsulfid.

Strontium Sr.

Atomgewicht 87.5

Das Strontium kommt in der Natur als Carbonat (Strontianit, nach der Stadt Strontian in Schottland benannt) und als Sulfat (Coelestin, wegen seiner meist bläulichen Färbung so genannt) vor.

Das Metall wird wie das Calcium dargestellt, ist messinggelb, zersetzt das Wasser und besitzt das specifische Gewicht 2.5.

Von Verbindungen des Strontiums sind zu erwähnen:

Strontiumchlorid, SrCl_2 , durch Zersetzen des Strontiumcarbonats mittelst Salzsäure dargestellt, krystallisirt mit $6\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich löslich. An feuchter Luft zerfliesst es.

Strontiumoxyd, SrO , durch Glühen des Strontiumnitrats zu erhalten, ist eine grauweisse unschmelzbare Masse, die durch Wasser unter starker Erhitzung in Strontiumhydrat übergeführt wird. Das Strontiumhydrat $\text{Sr}(\text{OH})_2$ krystallisirt aus heissem Wasser mit $8\text{H}_2\text{O}$ in durchsichtigen an der Luft verwitternden quadratischen Krystallen, die in 50 Th. kalten, in 2.5 Th. kochenden Wassers löslich sind.

Strontiumsulfat, SrSO_4 , kommt als Coelestin in der Natur vor und wird auf Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung irgend eines Strontiumsalzes als weisser, in Wasser fast vollständig unlöslicher Niederschlag erhalten.

Strontiumnitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, durch Umsetzung zwischen Strontiumchlorid und Natriumnitrat zu erhalten, krystallisirt in der Wärme in Octaëdern, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und wird in der Feuerwerkerei zur Darstellung der Rothfeuer benutzt.

Strontiumcarbonat, SrCO_3 , kommt in der Natur vor und wird auf Zusatz eines löslichen kohlen sauren Salzes zur Lösung eines Strontiumsalzes als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Beim Glühen wird es, aber schwieriger als das Calciumcarbonat, unter Entweichen von Kohlensäure zu Strontiumoxyd zersetzt.

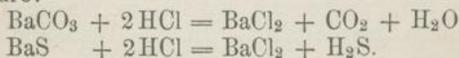
Barium Ba.

Atomgew. 137.

Das Barium kommt wie das Strontium als Carbonat (Witherit) und als Sulfat (Schwerspath) in der Natur vor. Das Metall wird wie das Calcium dargestellt, ist hellgelb gefärbt und zersetzt das Wasser.

Von seinen Verbindungen sind zu erwähnen:

Bariumchlorid, BaCl_2 (*Barium chloratum*), welches mit 2 Mol. H_2O in grossen rhombischen, nicht zerfliesslichen und nicht verwitternden Tafeln krystallisirt. Es ist in zwei Theilen Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, und wirkt giftig. Seine Darstellung geschieht entweder durch Auflösen des Witherits (Bariumcarbonat) oder des (durch Glühen des Schwerspaths mit Kohle zu erhaltenden) Bariumsulfids BaS in Salzsäure:



Bariumoxyd, BaO , wird durch Glühen des salpetersauren Bariums erhalten, ist eine grauweisse amorphe Masse und verwandelt sich durch Wasser unter sehr starker Erwärmung in

Bariumhydrat, Ba(OH)_2 , welches mit 8 Mol. H_2O in grossen Blättern krystallisirt, in 20 Theilen kalten, 3 Theilen kochenden Wassers löslich ist und in seiner wässerigen Lösung Kohlensäure aus der Luft anzieht und allmählig als Carbonat aus der Lösung sich ausscheidet. Das krystallisirte Bariumhydrat verwittert an der Luft, indem es 7 H_2O verliert, wird beim Erhitzen wasserfrei, schmilzt in gelinder Glühhitze, kann aber auch durch sehr heftiges Glühen nicht in Bariumoxyd zurückverwandelt werden.

Leitet man über schwach glühendes Bariumoxyd atmosphärische Luft oder Sauerstoff, so nimmt das Oxyd noch ein Atom Sauerstoff auf und verwandelt sich in

Bariumsuperoxyd, BaO_2 , ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches von verdünnten Säuren unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 87)

$\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$,
zersetzt wird. In starker Rothgluth giebt es wieder ein Atom Sauerstoff ab und geht in Bariumoxyd über.

Bariumsulfat, BaSO_4 , kommt in der Natur als Schwer-

spath in rhombischen Säulen krystallisirt vor und wird auf Zusatz von Schwefelsäure oder eines löslichen Sulfats zur Lösung eines Bariumsalzes als weisses, in Wasser völlig unlösliches Pulver erhalten. Durch Glühen mit Kohle wird es in Schwefelbarium verwandelt. Das gefällte Bariumsulfat wird unter dem Namen Permanentweiss, Blanc fix, als Deckfarbe angewendet.

Bariumnitrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, aus Bariumcarbonat oder Bariumsulfid mit Salpetersäure zu erhalten, krystallisirt in Octaëdern, ist erst in 12 Th. kalten Wassers, viel schwerer in salpetersäurehaltigem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich und dient in der Feuerwerkerei zur Darstellung von Grünfeuer.

Bariumcarbonat, BaCO_3 , kommt in der Natur vor und wird auf Zusatz eines löslichen kohlen-sauren Salzes zur Lösung eines Bariumsalzes als weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag erhalten. In der Weissgluth wird es nur zum Theil in Bariumoxyd und Kohlensäure zersetzt.

Charakteristik der alkalischen Erden.

Die alkalischen Erdmetalle verbinden sich wie die Alkalimetalle mit Begierde mit Sauerstoff und zersetzen das Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Die Energie mit der sie das Wasser zersetzen, steigt mit zunehmendem Atomgewicht. Ihre Hydrate sind starke Basen, wie die Alkalien, jedoch schwer löslich in Wasser (Bariumhydrat am leichtesten, Calciumhydrat am schwersten.) (Durch Glühen wird Bariumhydrat nicht verändert, Strontiumhydrat verwandelt sich zum Theil, Calciumhydrat vollständig in das Oxyd). Ihre Carbonate werden durch starke Hitze in Kohlensäure und die Oxyde zerlegt (beim Bariumcarbonat geschieht dies unvollständig). Wir sehen demnach, dass das Barium den Alkalimetallen am nächsten, das Calcium am wenigsten nahe steht, während das Strontium in seinen Eigenschaften zwischen Ba und Ca in der Mitte steht. Dagegen unterscheiden sie sich noch von den Alkalien dadurch, dass ihre Carbonate unlöslich, ihre Sulfate entweder unlöslich (BaSO_4), oder doch schwer löslich (CaSO_4) in Wasser sind. Die Hydrate ziehen aus der Luft begierig Kohlensäure an, zerfliessen jedoch nicht.

Erkennung der alkalischen Erden in ihren Verbindungen.

1) Die Carbonate der Alkalien erzeugen in den Salzlösungen dieser drei Elemente einen weissen, amorphen Niederschlag.

2) Schwefelsäure oder lösliche Sulfate erzeugen ebenfalls eine weisse Fällung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in zu verdünnten Kalksalzlösungen keine Fällung entsteht, weil das erzeugte Calciumsulfat nur schwerlöslich, nicht unlöslich in Wasser ist.

3) Ammoniumoxalat (eine organische Verbindung) erzeugt ebenfalls eine weisse Fällung in den Salzlösungen aller drei Elemente. Das aus Calciumsalzen entstehende Calciumoxalat ist in freier Essigsäure und Oxalsäure unlöslich.

4) Kieselfluorwasserstoffsäure und Kaliumchromat (s. bei Chrom) erzeugen in Bariumsalzlösungen Niederschläge, erstere einen weissen (kieselfluorwasserstoffsaures Barium), letzteres einen gelb gefärbten (Bariumchromat).

5) Die nicht leuchtende Flamme des Bunsen'schen Brenners wird durch Calciumverbindungen gelbroth, durch Strontiumverbindungen roth, durch Bariumverbindungen grün gefärbt. Ausserdem können die drei Elemente noch durch die Spectralanalyse von einander unterschieden werden.

Magnesium Mg.

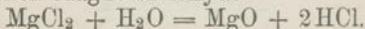
Atomgewicht 24.

Das Magnesium kommt in der Natur vorzüglich als Carbonat (Magnesit) vor und bildet mit Calciumcarbonat verbunden ganze Gebirgsmassen, den Dolomit. Dann kommt es als Silicat in sehr vielen Mineralien vor, von denen der Talk, Speckstein, Meerschäum, hervorzuheben sind. Als Chlorid, Sulfat und Nitrat kommt es in den sog. Bitterwässern vor, denen es den bitteren Geschmack verleiht, weshalb es selbst Bittererde genannt worden ist. Endlich ist es ein selten fehlender Begleiter des Calciums.

Das Magnesiummetall wird durch Glühen von Magnesiumchlorid mit Natrium dargestellt. Es ist ein silberweisses, stark glänzendes, an der Luft allmählig matt werdendes Metall, welches sich hämmern, feilen, zu dünnem Blech auswalzen und zu Draht ausziehen lässt. Sein spec. Gew. ist 1.75. Es zersetzt das Wasser nicht, selbst in der Hitze findet kaum eine Einwirkung statt, weil das Magnesiumhydrat, welches bei dieser Reaction entsteht, in Wasser unlöslich ist und das Magnesium als schützende Decke umgiebt. In verdünnten Säuren dagegen löst es sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Beim Erhitzen bis zur Rothgluth verbrennt es mit stark glänzendem violetten Licht. Ebenso verbrennt es im Chlorgas, Brom-, Jod- und Schwefeldampf.

Die Verbindungen des Magnesiums besitzen, so weit sie in Wasser löslich sind, stark bitteren Geschmack und wirken abführend. In chemischer Beziehung weichen die meisten zu sehr von den Verbindungen der alkalischen Erden ab, als dass das Magnesium zu diesen gezählt werden könnte. Andererseits sind manche Magnesiumverbindungen den entsprechenden Calciumverbindungen sehr ähnlich, so dass das Calcium als Uebergangsglied von der Gruppe der alkalischen Erden zu der des Magnesiums betrachtet werden muss.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, findet sich in vielen Mineralquellen, krystallisirt wie das Calciumchlorid mit $6H_2O$ und wird durch Zersetzen des Magnesiumcarbonats mit Salzsäure dargestellt. Es ist dem Chlorcalcium isomorph und wie dieses zerfliesslich. Von seinem Krystallwasser lässt sich das Chlormagnesium durch Erhitzen nicht ohne Zersetzung zu erlösen befreien. Es entweicht nämlich dabei Salzsäure und man erhält schliesslich Magnesiumoxyd:



Dagegen erhält man leicht wasserfreies Magnesiumchlorid, wenn man der Lösung desselben Ammoniumchlorid hinzufügt. Es bildet sich eine Doppelverbindung von Magnesiumchlorid mit Ammoniumchlorid $MgCl_2 + NH_4Cl + 6H_2O$, welche beim Erhitzen zuerst das Krystallwasser, und bei ca. 460° auch das Chlorammonium verliert und wasserfreies Chlormagnesium zurücklässt. Das wasserfreie Chlormagnesium wird zur Darstellung des Magnesiummetalls benutzt.

Wie mit Chlorammonium bildet das Magnesiumchlorid auch

mit Chlorkalium ein Doppelsalz: $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$, welches unter dem Namen Carnallit, und ebenso mit Chlorcalcium: $2MgCl_2 + CaCl_2 + 12H_2O$, welches unter dem Namen Tachhydrit in Stassfurth in beträchtlicher Quantität vorkommt.

Das Magnesiumchlorid verbindet sich mit Magnesiumoxyd in verschiedenen Verhältnissen zu sog. Oxychloriden. Rührt man Magnesiumoxyd mit einer conc. Lösung von Magnesiumchlorid zusammen, so erhält man eine plastische, schnell erhärtende Masse.

Magnesiumoxyd, MgO , Bittererde, *Magnesia*, *Magnesia usta*, wird durch Glühen des sog. basisch kohlen-sauren Magnesiums dargestellt und ist ein weisses, lockeres, un-schmelzbares, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. Mit Wasser vereinigt es sich ohne bedeutende Temperaturerhöhung allmählig zu Magnesiumhydrat $Mg(OH)_2$.

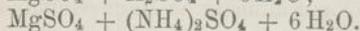
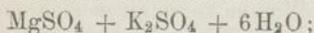
Das **Magnesiumhydrat**, $Mg(OH)_2$, entsteht auch als weisse, amorphe Fällung beim Vermischen von Magnesiumsalzlösungen mit Kalilauge oder Natronlauge. Es ist in reinem Wasser so gut wie unlöslich, ist jedoch im Stande rothes Lakmuspapier zu bläuen. In Salmiaklösung ist es dagegen leicht löslich. An der Luft zieht es Kohlensäure an, und beim Erhitzen verwandelt es sich in Magnesiumoxyd.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, ist der in der Natur vorkommende Magnesit. Dagegen erhält man kein reines Magnesiumcarbonat, sondern nur ein Gemenge von Magnesiumcarbonat mit Magnesiumhydrat, wenn man eine Lösung irgend einer Magnesiumverbindung mit Kalium- oder Natriumcarbonat versetzt. Der entstehende Niederschlag, welcher weiss, amorph und voluminös ist, heisst basisch kohlen-saures Magnesium, *Magnesia alba*, und wechselt in seiner Zusammensetzung je nach der Art der Darstellung. Er wird so locker als möglich darzustellen gesucht und ist ein wichtiges Arzneimittel.

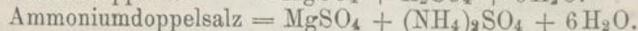
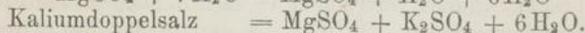
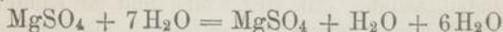
Lässt man das durch Kalium- oder Natriumcarbonat erzeugte basische Magnesiumcarbonat mit dem Fällungsmittel mehrere Tage lang zusammen, so verwandelt es sich in neutrales Magnesiumcarbonat, $MgCO_3 + 3H_2O$, welches jedoch schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure verliert und in basisches Salz sich zurückverwandelt.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 7H_2O$, Bittersalz, *Magnesia sulfurica*, wird durch Auflösen von Magnesiumcarbonat in verdünnter Schwefelsäure erhalten. In der Natur kommt es im Meerwasser, in vielen Mineralquellen (Bitterwässer),

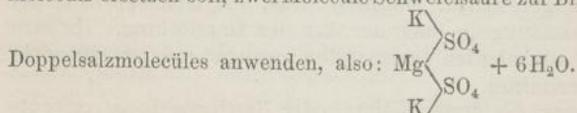
endlich bei Stassfurth als Kieserit (mit wechselnden Mengen Krystallwasser) vor. Es krystallisirt in farblosen, vierseitigen, rhombischen Prismen mit 7 Mol. H_2O und ist in Wasser leicht löslich (bei 0° in ca. 2 Theilen, bei 100° in weniger als einem Theile). Es besitzt einen unangenehm bitteren und salzigen Geschmack. Beim Erhitzen auf 150° verliert es 6 Mol. Wasser, das letzte Mol. aber erst über 250° , so dass dieses letzte Molecül fester gebunden ist, als das übrige Krystallwasser. Das Magnesiumsulfat verbindet sich auch mit den Sulfaten der Alkalien zu Doppelsalzen, z. B. mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat:



Die Doppelsalze des Magnesiumsulfats, welche stets 6 Mol. Krystallwasser enthalten, verlieren alle 6 Mol. leicht bei 150° , so dass man annehmen kann, es sei bei ihnen ein Mol. Wasser des Magnesiumsulfats durch Alkalisulfat vertreten:



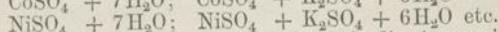
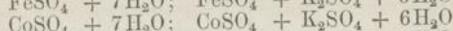
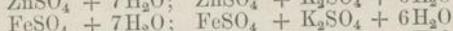
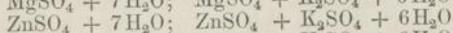
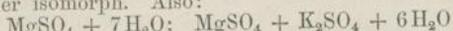
Diese Doppelsalze haben wir schon in der Einleitung zu den Metallen (s. S. 190) kurz angedeutet. Wir könnten uns ihre Constitution gerade so denken, wie die des Kaliumnatriumsulfats, $KNaSO_4$ (s. S. 213), dass also die beiden H der Schwefelsäure durch verschiedene Metalle ersetzt sind. Aber freilich müssen wir, da das Magnesiumatom zweiwerthig ist und es nur ein H des Schwefelsäuremolecüls ersetzen soll, zwei Molecüle Schwefelsäure zur Bildung eines



In den beiden Schwefelsäuremolecülen ist je ein H durch K und das andere H durch die äquivalente Menge Magnesium ($\frac{1}{2}$ Mg) ersetzt.

Die Eigenthümlichkeit des Magnesiumsulfats, von seinen 7 Mol. Krystallwasser ein Mol. erst bei höherer Temperatur zu verlieren als die übrigen sechs, und ebenso seine Fähigkeit, Doppelsalze mit den Alkalisulfaten zu erzeugen, werden wir bei den Sulfaten vieler anderer Metalle wiederfinden, namentlich bei dem Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan etc. Das Magnesiumsulfat ist sowohl in seiner Zusammensetzung den Sulfaten dieser Metalle ähnlich,

als auch in seiner Krystallform (isomorph), und ebenso sind die Doppelsalze dieser Elemente einander analog zusammengesetzt und mit einander isomorph. Also:



Ausser den Kaliumdoppelsalzen sind natürlich die Ammoniumdoppelsalze aller dieser Metalle bekannt und einander entsprechend zusammengesetzt.

Magnesiumphosphat, $\text{MgHPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Vermischen einer Lösung von Magnesiumsulfat mit Natriumphosphat als einen in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag. Dagegen erhält man eine in Wasser so gut wie unlösliche Verbindung, wenn ausserdem noch Ammoniak hinzugefügt wird. Der Niederschlag hat alsdann die Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, ist also ein tertiäres Phosphat, in welchem 2H der Phosphorsäure durch Mg, das dritte durch NH_4 ersetzt ist. Dieses Salz, das **Ammoniummagnesiumphosphat**, scheidet sich aus faulendem Harn ab und findet sich im Guano, zuweilen auch im Thierkörper als Hauptbestandtheil der Darm- und Harnsteine. Beim Erhitzen verliert es zuerst Wasser, dann Ammoniak und verwandelt sich in Magnesiumpyrophosphat.

Die meisten Verbindungen des Magnesiums sind, auch wenn sie in Wasser unlöslich sind, in Salmiaklösung löslich. Wenn zu einer Lösung von Magnesiumsulfat Chlorammonium und darauf z. B. Natriumcarbonat gesetzt wird, so erhält man keine Fällung von basischem Magnesiumcarbonat. Eine Ausnahme davon macht das Ammonium-Magnesiumphosphat, und dieses Salz ist daher die charakteristischste Verbindung des Magnesiums.

Der Phosphorsäure analog verhält sich die Arsensäure. Setzt man zu einer Lösung eines arsensauren Salzes eine Magnesiumsalzlösung, so erhält man das schwer lösliche secundäre arsensaure Magnesium, $\text{MgHAsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, fügt man jedoch noch Ammoniak hinzu, so entsteht das arsensaure Ammonium-Magnesium, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches in Wasser so gut wie unlöslich ist.

Charakteristik und Erkennung des Magnesiums und seiner Verbindungen.

Das Magnesiummetall unterscheidet sich von den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden dadurch, dass es das

Wasser in der Kälte gar nicht zersetzt, sondern erst in der Hitze, und dass sein Hydrat sowohl wie sein Carbonat leicht in das Oxyd übergeht. Ferner ist es durch die Leichtlöslichkeit seines Sulfats in Wasser von den alkalischen Erden streng geschieden. Dagegen steht es letzteren nahe durch den Isomorphismus (und die Unlöslichkeit) seines Carbonats, des Magnesits, welcher wie Kalkspath in Rhomboëdern krystallisirt und mit Kalkspath gemeinschaftlich den Dolomit liefert. Ferner krystallisirt das Magnesiumchlorid mit $6\text{H}_2\text{O}$ wie Calciumchlorid und ist wie dieses zerfliesslich.

In seinen Verbindungen wird es leicht durch die folgenden Reactionen erkannt.

1) Die Lösungen der Alkalihydrate bringen in Magnesiumsalzlösungen einen weissen amorphen Niederschlag von Magnesiumhydrat hervor. Hat man zu der Magnesiumsalzlösung vorher Salmiaklösung hinzugefügt, so entsteht keine Fällung.

2) Die Carbonate der Alkalien bringen in Magnesiumsalzen eine weisse amorphe Fällung von basischem Magnesiumcarbonat hervor, die bei Gegenwart von Salmiak in der Lösung nicht erscheint.

3) Auf Zusatz von Natriumphosphat oder Natriumarseniat entsteht selbst bei Gegenwart von Salmiak, wenn man Ammoniak vorher hinzugefügt hat, eine weisse, krystallinische Fällung von Magnesium-Ammoniumphosphat oder -arseniat.

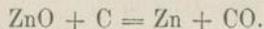
Zink Zn.

Atomgewicht 65.

Das Zink kommt in der Natur als Zinkcarbonat (edler Galmei), als Zinksilicat (Kieselzinkerz, Kieselgalmei) und als Zinksulfid (Zinkblende), vor. Es wird hauptsächlich als Metall verwendet und daher im Grossen dargestellt, verhüttet. Die Zinkerze enthalten fast alle eine geringe Menge Cadmium.

Die Verhüttung des Zinks geschieht in der Weise, dass man das Erz (gewöhnlich edler Galmei, seltener die beiden anderen) an der Luft glüht, röstet, und so Zinkoxyd her-

stellt. Dieses wird alsdann gemahlen und mit Kohle gemischt in eigenthümlich geformten Gefässen zur Weissgluth erhitzt, wobei das Zink destillirt und in einer Vorlage sich verdichtet:



Zuerst destillirt das im Zinkerz enthaltene Cadmium nebst etwas Zink, welches sich durch die in den Gefässen enthaltene Luft theilweise wieder oxydirt und als feiner Staub in die Vorlage kommt. Dieser wird getrennt aufgefangen und aus ihm das Cadmium gewonnen (siehe S. 251). Man legt alsdann eine zweite Vorlage vor, in welche das Zink hineindestillirt, darin allmähig schmilzt und aus derselben in grosse viereckige Platten gegossen wird.

Das Zink ist ein bläulich weisses, auf dem Bruch grosskrystallinisches Metall, bei gewöhnlicher Temperatur spröde, bei 100° dehnbar, und bei 200° wieder spröde. Seine Verarbeitung (namentlich zu grösseren Gefässen und zu Platten) geschieht daher bei über 100°. Sein spec. Gew. ist 7.1. Es schmilzt bei 412° und destillirt bei ca. 1000°. An der Luft wird seine Oberfläche bald matt, die entstandene Oxydschicht schützt jedoch das Zink vor weiterer Oxydation. An der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt fängt es Feuer und verbrennt mit glänzender Flamme zu Zinkoxyd. In der Hitze zersetzt das Zink langsam das Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Selbst von verdünnten Säuren wird es leicht gelöst, und zwar von Salzsäure und Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff, von Salpetersäure hingegen ohne Wasserstoffentwicklung, da der entstehende Wasserstoff die Salpetersäure (bis zu Ammoniak) reducirt. Auch in kochender Kali- und Natronlauge löst sich das Zink unter Wasserstoffentwicklung auf.

Verbindungen des Zinks.

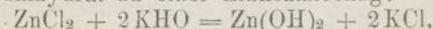
Zinkchlorid, ZnCl_2 , *Zincum chloratum*, wird durch Auflösen von Zink in Salzsäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Es ist eine weisse, in Wasser sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Masse, die auch in Alkohol löslich ist. Es wirkt stark ätzend.

Analog dem Magnesiumchlorid vereinigt auch das Zinkchlorid sich mit Zinkoxyd zu Oxychloriden und giebt, wenn in eine conc.

Zinkchloridlösung Zinkoxyd eingerührt wird, eine plastische, schnell erhärtende Masse, welche in der Zahnheilkunde zu Plomben verwendet wird.

Zinkoxyd, ZnO , entsteht beim Verbrennen des Zinks an der Luft, oder beim Glühen des basischen Zinkcarbonats und ist ein weisses, beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss werdendes Pulver. Es ist feuerbeständig, unschmelzbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Es dient in der Technik mit trocknenden Oelen verrieben als weisse Deckfarbe und heisst Zinkweiss.

Zinkhydrat, $Zn(OH)_2$, entsteht auf Zusatz von Kalium- oder Natriumhydrat zu einer Zinksalzlösung:



und ist ein weisser, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag. Beim Erhitzen verliert das Zinkhydrat leicht ein Molecül Wasser und geht in Zinkoxyd über.

Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$, *Zincum sulfuricum*, weisser Vitriol, wird entweder durch Rösten der Zinkblende (ZnS) und Auslaugen des Röstproducts mit Wasser, oder durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung erhalten. Es krystallisirt in denselben Formen wie das Bittersalz mit 7 Mol. Wasser, von denen es 6 Mol. bei 100° verliert. Es löst sich leicht in Wasser (in $2\frac{1}{2}$ Theilen bei gew. Temp.) und schmilzt beim Erhitzen in seinem eigenen Krystallwasser. Es ist geruchlos, von säuerlichem, metallischem Geschmack und röthet Lakmus.

Mit den Alkalisulfaten bildet es schön krystallisirende Doppelsalze, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten (vergl. Magnesiumsulfat).

Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, kommt als Galmei in der Natur vor. Auf Zusatz von Natriumcarbonat zu einer Zinksalzlösung entsteht eine weisse Fällung, welche eine Verbindung von Zinkcarbonat mit Zinkhydrat ist (basisches Zinkcarbonat, $2ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2$).

Zinksulfid, ZnS , kommt als Zinkblende in der Natur vor und wird auch auf Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu einer neutralen Zinksalzlösung als weisser Niederschlag erhalten, der in Säuren (Essigsäure ausgenommen) unter Zersetzung leicht löslich ist:



Die weisse Farbe des gefällten Zinksulfids ist für Zink charakteristisch, da kein anderes Element ein in Wasser unlösliches weisses Sulfid bildet.

Charakteristik des Zinks und seiner Verbindungen.

Das Zink steht in jeder Beziehung dem Magnesium sehr nahe. Wie dieses zersetzt es als Metall das Wasser auch in der Hitze nur schwierig und löst sich leicht in Säuren auf. Sein Chlorid ist wie das Magnesiumchlorid an der Luft zerfliesslich, sein Hydrat geht in der Hitze leicht in Oxyd über, sein Carbonat ist isomorph mit dem Magnesit, und durch kohlen saure Alkalien wird es in Form von basischem Carbonat gefällt. Endlich verhält sich noch sein Sulfat genau wie das Magnesiumsulfat nach jeder Richtung hin.

In seinen Verbindungen wird das Zink durch folgende Reactionen erkannt:

1) Die Alkalihydrate bringen in Zinksalzlösungen eine weisse Fällung (Zinkhydrat) hervor, die in einem Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder löst.

2) Die Carbonate der Alkalien bringen eine weisse Fällung von basischem Zinkcarbonat hervor.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt in neutralen oder alkalischen Lösungen von Zinksalzen eine weisse Fällung von Zinksulfid, die in Essigsäure unlöslich, in anderen Säuren unter Zersetzung leicht löslich ist. In sauren Lösungen (ausgenommen sind die essigsauren) entsteht daher durch Schwefelwasserstoff keine Fällung.

Auf den Organismus wirken die Zinkverbindungen adstringirend, ätzend und in grösseren Gaben brechen erregend.

Cadmium Cd.

Atomgewicht 112.

Das Cadmium kommt in geringer Menge in den Zink-erzen vor und ist, da es leichter destillirt als das Zink, in den ersten Destillationsproducten des Zinks enthalten.

Es ist ein weisses, sehr dehnbares Metall, vom spec. Gew. 8.7, das an der Luft sich nicht verändert, bei 315° schmilzt, bei 860° destillirt, beim Erhitzen an der Luft zu

Cadmiumoxyd verbrennt und in selbst verdünnten Säuren sich auflöst.

Von Verbindungen des Cadmiums sind erwähnenswerth:

Cadmiumoxyd, CdO , ein braunes, nicht schmelzbares und nicht flüchtiges Pulver;

Cadmiumhydrat, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ein weisser Niederschlag, der auf Zusatz von Kalium- oder Natriumhydrat zu einer Cadmiumsalzlösung entsteht;

Cadmiumsulfat, CdSO_4 , *Cadmium sulfuricum*, welches in farblosen, prismatischen, an der Luft verwitternden Krystallen mit $2\frac{2}{3}$ Mol. Wasser krystallisirt ($3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$) und in Wasser leicht löslich ist.

Das Cadmiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalien Doppelsalze, welche die Zusammensetzung: $\text{CdSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ etc. besitzen und sowohl ihrer Zusammensetzung als ihrer krystallographischen Form wegen analog den Magnesium- und Zinkdoppelsalzen sind. Dadurch gehört das Cadmium zur Magnesiumgruppe.

Cadmiumsulfid, CdS , welches auf Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu einem Cadmiumsalze entsteht, ist gelb (wie Arsensulfid), in verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirteren dagegen unter Zersetzung löslich, in Ammoniumsulfid vollkommen unlöslich (Unterscheidung von Arsensulfid). Das Cadmiumsulfid wird als gelbe Malerfarbe benutzt.

Das Cadmium bildet mit anderen leicht schmelzbaren Metallen (Zinn, Wismuth, Blei) sehr leicht schmelzbare Legirungen, So wird eine Legirung von 8 Th. Blei, 15 Th. Wismuth, 4 Th. Zinn und 3 Th. Cadmium schon bei 65° flüssig (Wood'sches Metall).

Charakteristik des Cadmiums und seiner Verbindungen.

Das Cadmium gehört zu den leicht flüchtigen Metallen. Es siedet bei ca. 860° , und man hat es deshalb auch im Dampfzustande wägen können. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist zu 56 gefunden worden, also halb so gross, wie man es hätte erwarten sollen. Demnach ist sein Moleculargewicht = $2 \times 56 = 112$, d. h. gleich seinem Atomgewicht, oder: ein Molecül Cadmium besteht aus nur einem

Atom. Diese Unregelmässigkeit der Moleculargrösse werden wir beim Quecksilber wiederfinden, und es ist höchst wahrscheinlich, dass alle Metalle dieser Gruppe vom Magnesium bis zum Nickel dieselbe theilen.

In seinen Verbindungen unterscheidet sich das Cadmium vom Zink vorzüglich dadurch, dass sein Sulfat nicht mit 7 Mol. H_2O krystallisirt, obwohl die Doppelsalze, die es als Sulfat bildet, regelmässig zusammengesetzt sind ($CdSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$), und dass sein Sulfid in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Reactionen der Cadmiumverbindungen:

1) Kalium- und Natriumhydrat bringen in den Cadmiumsalzlösungen eine weisse Fällung von Cadmiumhydrat hervor, die im Ueberschuss des Fällungsmittels sich nicht löst.

2) Ammoniak bringt ebenfalls eine weisse Fällung von Cadmiumhydrat hervor, die sich jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöst.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt selbst in sauren Lösungen der Cadmiumsalze eine gelbe Fällung von Schwefelcadmium, das sich in Ammoniumsulfid gar nicht, in concentrirten Säuren leicht löst.

4) Durch Cyankaliumlösung entsteht in Cadmiumsalzlösungen eine weisse Fällung, die sich in überschüssigem Cyankalium leicht auflöst. Aus einer solchen Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff alles Cadmium als Cadmiumsulfid gefällt (s. bei Kupfer).

Beryllium Be.

Atomgewicht 9.4.

Das Beryllium kommt selten in der Natur, hauptsächlich im Beryll (Aluminium-Beryllium-Silicat, dessen grün gefärbte Varietät Smaragd, dessen bläulich grüne Aquamarin genannt wird) vor. Das Metall wird durch Glühen des Berylliumchlorids mit Natrium dargestellt, ist weiss, verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verbrennt jedoch in fein vertheiltem Zustande beim Glühen an der Luft mit grossem Glanze.

Von Berylliumverbindungen sind zu erwähnen:

Berylliumchlorid, $BeCl_2$, durch Glühen eines Gemenges

von Berylliumoxyd und Kohle im Chlorstrom zu erhalten, krystallisirt in farblosen, sehr zerfliesslichen Nadeln. Durch Auflösen des Oxyds in Salzsäure erhält man es mit $4\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt, welches beim Erhitzen sich zersetzt und Berylliumoxyd wieder liefert:



Berylliumoxyd, BeO , wird direct aus dem Beryll erhalten und stellt ein lockeres, weisses Pulver dar.

Berylliumhydrat, $\text{Be}(\text{OH})_2$, ist ein weisser, durch Ammoniak in Beryllsalzlösung erzeugter Niederschlag.

Berylliumsulfat, $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, farblose Quadratoctaëder. Krystallisirt aus saurer Lösung mit $7\text{H}_2\text{O}$ in monosymmetrischen Krystallen und liefert Doppelsalze mit Kalium- etc. Sulfat von der Zusammensetzung $\text{BeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Charakteristisch für die Berylliumsalze ist, dass

1) Kalium- und Natriumhydrat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag von Berylliumhydrat erzeugen,

2) Ammoniak denselben Niederschlag erzeugt, aber im Ueberschuss hinzugefügt, ihn nicht zu lösen vermag, endlich

3) Ammoniumcarbonat eine Fällung von Berylliumcarbonat hervorruft, die sich in überschüssig zugesetztem Ammoniumcarbonat leicht löst.

Blei Pb.

Atomgewicht 207.

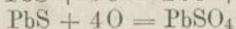
Das Blei kommt in der Natur vorzüglich in Verbindung mit Schwefel, als Bleiglanz, vor, seltener als Carbonat (Weissbleierz PbCO_3), als Phosphat (Grünbleierz $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$), als Chromat (Rothbleierz PbCrO_4), und als Molybdat (Gelbbleierz PbMoO_4). Die Darstellung des metallischen Bleis geschieht nur aus dem Bleiglanz, und zwar nach zwei Methoden. Entweder wird derselbe mit Eisenabfällen in Oefen niedergeschmolzen, wodurch Eisensulfid und Bleimetall entsteht:



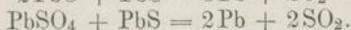
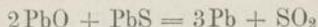
das ist die sog. Niederschlagarbeit.

(Es muss nämlich berücksichtigt werden, dass 56 Gewichtstheile Eisen, d. h. je ein Atom, 207 Gewichtstheile Blei, d. h. ebenfalls je ein Atom, aus dem Bleiglanz zu reduciren vermögen.)

Oder man röstet den Bleiglanz zum Theil, verwandelt auf diese Weise einen Theil des Bleisulfids in Bleioxyd (unter Entweichen von Schwefligsäureanhydrid) und in Bleisulfat:



und schmelzt darauf bei Luftabschluss die halbgeröstete Masse, wobei sowohl das Bleioxyd als auch das Bleisulfat auf das noch unzersetzte Bleisulfid einwirken und unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid metallisches Blei erzeugt wird:



Diese Operation nennt man die Röstarbeit. Da meistens der Bleiglanz geringe Mengen von Silbersulfid enthält, welches bei der Bleigewinnung als metallisches Silber in das Blei eingeht, so wird dieses, um das Silber zu gewinnen, oxydirt, verbrannt, und das so erhaltene Bleioxyd (Glätte) zur Wiedergewinnung des Bleies durch Glühen mit Kohle in metallisches Blei zurückverwandelt.

Das Blei ist ein bläulich graues, auf einer frischen Schnittfläche stark glänzendes, sehr weiches und dehnbares Metall. An der Luft verliert es seinen Glanz und wird mattgrau. Auf Papier erzeugt es einen grauen Strich. Sein spec. Gew. ist 11.4. Es schmilzt bei 325°, bedeckt sich im geschmolzenen Zustande mit einer grauen Haut (Bleiasche, wahrscheinlich eine niedrigere Oxydationsstufe) und verbrennt, noch höher erhitzt, zu gelbem Bleioxyd.

Mit reinem Wasser in Berührung oxydirt sich das Blei langsam, wenn zugleich die Luft Zutritt hat, zu Bleihydrat, welches sich in geringer Menge im Wasser auflöst. Dagegen löst es sich nicht auf, wenn im Wasser selbst kleine Quantitäten von Salzen, wie in dem gewöhnlichen Wasser, aufgelöst sind. Es ist diese Eigenschaft wohl zu beachten, wenn Bleiröhren zur Leitung von Wasser benutzt werden sollen.

Salzsäure und Schwefelsäure wirken wenig auf Blei ein, Salpetersäure löst es jedoch mit Leichtigkeit auf.

Aus seinen Verbindungen wird es durch Zink und Eisen metallisch gefällt (Bleibaum).

Von den Verbindungen des Bleies sind zu erwähnen:

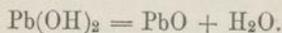
Bleichlorid, PbCl_2 , welches als weisser Niederschlag erhalten wird, wenn concentrirtere Lösungen eines Bleisalzes und eines leicht löslichen Chlorids mit einander gemischt

werden. In kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, krystallisirt es aus der heissen Lösung in farblosen glänzenden Prismen. In der Rothgluth schmilzt es und erstarrt zu einer weissen, hornartigen Masse.

Bleijodid, PbJ_2 , wird wie das Chlorid erhalten und ist diesem sehr ähnlich, nur ist es goldgelb gefärbt und noch viel schwerer in Wasser löslich, aus welchem es aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten in stark glänzenden, gelben, hexagonalen Blättern herauskrystallisirt.

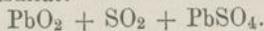
Bleioxyd, PbO , Glätte, *Lithargyrum*, *Massicot*, wird durch Verbrennen von Blei an der Luft dargestellt und bei der Scheidung des Silbers vom Blei in grossen Quantitäten gewonnen. Es wird auch durch Erhitzen von Bleinitrat erhalten und stellt ein gelbes oder rothgelbes Pulver dar, das beim Erhitzen schmilzt und zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Aus der Luft zieht es allmählig Kohlensäure an.

Bleihydrat, $Pb(OH)_2$, wird als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, wenn die Lösung eines Bleisalzes mit einem Alkali versetzt wird. Es ist in Kali- und Natronlauge löslich, auch in geringer Quantität in reinem Wasser, und zieht aus der Luft schnell Kohlensäure an, sich in Carbonat verwandelnd. Beim Erhitzen verliert es Wasser und geht in Bleioxyd über:

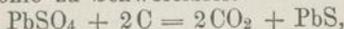


Wird Bleioxyd längere Zeit an der Luft auf 300 - 400° erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine lebhaft roth gefärbte Substanz, welche **Mennige**, *Minium*, heisst und gewöhnlich die Zusammensetzung Pb_3O_4 besitzt. Ueber 400° erhitzt verliert die Mennige wieder Sauerstoff und geht in Glätte über. Die Mennige ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd, $PbO_2(Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2)$, und zerfällt durch Salpetersäure in diese beiden Bestandtheile. Uebergiesst man nämlich Mennige mit lauwarmer, mässig concentrirter Salpetersäure, so wird ein Theil (Bleioxyd) gelöst, während ein schwarzbraunes, amorphes, in Salpetersäure unlösliches Pulver, das Bleisuperoxyd, PbO_2 , zurückbleibt. Das Bleisuperoxyd wird von Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung in Bleichlorid, von Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung in Bleisulfat

zersetzt. In der Glühhitze verliert es die Hälfte seines Sauerstoffs und geht in Bleioxyd über. Mit Schwefligsäureanhydrid verbindet es sich unter energischer Wärmeentwicklung zu Bleisulfat:



Bleisulfat, PbSO_4 , kommt in der Natur krystallisirt als Bleivitriol vor (dem Schwerspath, BaSO_4 , isomorph). Es wird als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn eine Bleisalzlösung mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat versetzt wird. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, auch in verdünnter Schwefelsäure. Durch Glühen an der Luft wird es nicht verändert, dagegen wird es beim Glühen mit Kohle zu Schwefelblei:



beim Glühen mit Schwefelblei zu metallischem Blei (Darstellungsmethode des Bleies) reducirt:



Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, durch Auflösen von Blei in verdünnter Salpetersäure und Abdampfen der Lösung zu erhalten, krystallisirt in regulären, in Wasser leicht löslichen Krystallen. In der Rothgluth schmilzt es und zersetzt sich dabei in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd.

Bleicarbonat, PbCO_3 , kommt als Weissbleierz in der Natur vor. Es entsteht auf Zusatz von Bleinitratlösung zu Ammoniumcarbonat. Ein basisches Bleicarbonat wird im Grossen dargestellt und hat den Namen **Bleiweiss**, *Cerussa*. Entweder löst man so viel Bleioxyd als möglich in Essigsäure auf und leitet durch die Lösung Kohlensäure hindurch, wobei das Bleiweiss als feinkrystallinisches Pulver niederfällt und die darüberstehende Flüssigkeit, welche noch alle Essigsäure enthält, wieder zum Auflösen von Bleioxyd benutzt werden kann (französische Methode), oder man rührt Bleioxyd mit ca. 1% Essigsäure und Wasser zu einem Brei und leitet durch diesen Kohlensäure hindurch (englische Methode), oder endlich, man legt zu Spiralen aufgerollte Bleiplatten mit etwas Essig in Töpfe oder Kästen, setzt diese in Lohe und lässt sie vier Wochen hindurch stehen (holländische Methode).

Die Dämpfe des Essigs lösen alsdann unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft das Blei allmähig auf, zugleich aber wirkt die

durch die Verwesung der organischen Stoffe auftretende Kohlensäure ein und erzeugt Bleiweiss. Die Bleiplatten überziehen sich bei diesem Verfahren mit einer Schicht von Bleiweiss, das bei Unterbrechung des Processes vom Blei leicht abgeklopft werden kann.

Nach allen drei Methoden ist der chemische Process derselbe. Man erzeugt sog. basisch essigsäures Blei (s. org. Chem.) und zerlegt dieses durch Kohlensäure.

Bleisulfid, PbS , kommt als Bleiglanz vielfach in der Natur vor. Man erhält es auch als schwarzen amorphen Niederschlag auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einer Bleisalzlösung. Das gefällte Bleisulfid ist in verdünnten Säuren unlöslich, durch concentrirte Säuren wird es zersetzt. Durch Salpetersäure, selbst verdünnte, wird es leicht zu Bleinitrat und freiem Schwefel oxydirt.

Legirungen des Bleies. Das Blei erlangt, wenn es mit 20—25 % Antimon zusammengeschmolzen wird, eine grössere Härte. Eine solche Legirung heisst Hartblei oder Letternmetall und wird zur Darstellung der Buchdruckertypen benutzt. Mit Zinn (zu gleichen Theilen) legirt bildet es wegen der leichteren Schmelzbarkeit der Legirung das Schnellloth. (Blei schmilzt bei 325° , Zinn bei 228° , die Legirung beider bei 186°).

Charakteristik des Bleies und seiner Verbindungen.

Das Blei unterscheidet sich wesentlich von den bis jetzt abgehandelten Metallen derselben Gruppe. Abgesehen davon, dass es als Metall Säuren gegenüber grössere Beständigkeit zeigt (es wird von Salzsäure und Schwefelsäure kaum angegriffen), ist sein Chlorid schwer, sein Sulfat in Wasser unlöslich. Ferner besitzt sein Sulfat kein Krystallwasser, ist also nicht analog zusammengesetzt und auch nicht isomorph mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe. Ja das in der Natur vorkommende krystallisirte Sulfat, der Bleivitriol, ist isomorph dem Schwerspath, $BaSO_4$, und damit zugleich den Sulfaten der Calciumgruppe.

In seinen Verbindungen wird das Blei durch folgende Reactionen erkannt:

1) Kali- und Natronlauge erzeugen eine weisse Fällung von Bleihydrat, das im Ueberschusse der beiden Fällungsmittel löslich ist.

2) Ammoniak erzeugt eine weisse Fällung von Bleihydrat, das im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt eine schwarze Fällung von Bleisulfid, das in alkalischen Sulfiden und in verdünnten Säuren unlöslich ist. In Salpetersäure ist es jedoch leicht löslich. Es bildet sich Bleinitrat (neben freiem Schwefel).

4) Schwefelsäure erzeugt eine weisse Fällung von Bleisulfat, das in Säuren unlöslich ist.

5) Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure erzeugen in nicht zu verdünnten Bleisalzlösungen weisse oder gelbe Fällungen.

6) Zink und Eisen reduciren Bleisalzlösungen zu metallischem Blei (Bleibaum).

Die Bleiverbindungen sind starke Gifte. Die löslichen Salze haben einen süsslichen, adstringirenden Geschmack.

Wir haben bis jetzt in der Magnesiumgruppe nur Elemente kennen gelernt, welche lediglich zweiwerthig sind (nur das Blei ist in seinem Superoxyd PbO_2 auch vierwerthig). Allein auch die wenigen (Mg, Zn, Cd, Be, Pb) haben nur wenig Aehnlichkeiten mit einander. Das Bleichlorid als wasserfreies, schwerlösliches, und das Bleisulfat als wasserfreies, unlösliches Salz unterscheiden sich wesentlich von den Chloriden und Sulfaten der übrigen Metalle. Die Affinität zum Sauerstoff nimmt etwas ab, Magnesium und Zink verbrennen an der Luft mit intensivem Lichtglanz ziemlich leicht, das Blei schon viel schwerer. Die Hydrate werden durch Hitze in die Oxyde übergeführt, aber Magnesiumhydrat erst in der Rothgluth, das Bleihydrat schon bei mässigem Erhitzen. Es bilden demnach die bis jetzt abgehandelten Metalle gleichsam eine Kette, deren einzelne Glieder zu einander überleiten, so das Lithium und das Barium von den Alkalien zu den alkalischen Erden, das Calcium und das Magnesium von den alkalischen Erden zu den eigentlichen Metallen (s. S. 242).

Wir gelangen jetzt zu einer kleinen Metallgruppe, Kupfer, Quecksilber, Silber, deren erstes Glied in seinen

Oxydverbindungen viele Analogien zeigt mit denen der Magnesiumgruppe, die aber sämmtlich einwerthig auftreten und dann unter einander ziemlich nahe verwandt sind. Aber mit Ausnahme des Silbers können sie auch zwei Affinitäten äussern, und das Kupfer thut dies in hervorragenderem Maasse. In diesen ihren sog. Oxydverbindungen treten sie in die Reihe der Magnesiumgruppe, weshalb sie hier dem Blei folgen mögen.

Kupfer Cu.

Atomgewicht 63.4.

Das Kupfer kommt gediegen in Würfeln oder Octaedern krystallisirt vor, ferner als Oxydul (Rothkupfererz), als basisches Carbonat (Kupferlasur und Malachit), als Sulfür (Kupferglanz), als Sulfür mit Eisensulfid (Buntkupfererz, Kupferkies), endlich mit Schwefel, Arsen und Antimon verbunden in den Fahlerzen.

Die Darstellung des Kupfers aus seinen Sauerstoffverbindungen geschieht durch Glühen mit Kohle. Dagegen ist die Darstellung des Metalls aus den Kiesen complicirt. Man röstet das gepochte Erz zum Theil und schmelzt es mit Kohle und einem Zusatz von Silicaten (Zuschläge) nieder. Es wird nämlich durch das Rösten und Niederschmelzen zuerst das Schwefeleisen in Eisenoxyd verwandelt, welches in den geschmolzenen Silicaten sich löst und als Schlacke vom Kupfersulfid getrennt wird. Die Operation des Röstens und Niederschmelzens wird mehrere Male wiederholt. Es bildet sich durch das abwechselnde Oxydiren (Rösten) und Reduciren zuerst ein Gemenge von metallischem Kupfer mit Schwefelkupfer, der Kupferstein, der bei wiederholter Operation immer reicher an Kupfermetall wird, bis schliesslich ein Rohkupfer, Schwarzkupfer, entsteht, das beim abermaligen Einschmelzen das Garkupfer liefert.

Das Kupfer ist ein gelbrothes, in sehr dünnen Blättchen mit grüner Farbe durchscheinendes, sehr dehnbares und zähes Metall, das an trockener Luft sich kaum verändert, nur etwas matt wird, an feuchter Luft dagegen mit einer grünen Schicht sich bedeckt (basisches Kupfercarbonat, Grünspan), beim Erhitzen unter Bildung von Kupferoxyd schwarz wird und bei Hellrothgluth, ca. 1000°, schmilzt. Sein spec. Gew. ist 8.9. Es wird von Salzsäure kaum angegriffen, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid auf,

am leichtesten jedoch ist es in Salpetersäure, selbst verdünnter, löslich. Bei Luftzutritt löst es sich auch in Ammoniak unter Sauerstoffabsorption auf.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen. In der einen Reihe, deren Glieder den Verbindungen der bis jetzt erwähnten zweiwerthigen Metalle entspricht, verbindet sich ein Atom Kupfer mit zwei Atomen eines einwerthigen oder einem Atom eines zweiwerthigen Elements, z. B. CuCl_2 , CuO etc. In der zweiten Reihe jedoch ist ein Kupferatom mit einem Atom eines einwerthigen Elements verbunden, und zwei Kupferatome mit einem Atom eines zweiwerthigen Elements, z. B. CuCl , CuJ , Cu_2O , Cu_2S . In dieser Verbindungsreihe zeigt das Kupfer grosse Aehnlichkeit mit dem Silber in seinen entsprechenden Verbindungen. Die Verbindungen des zweiwerthigen Kupfers werden Kupferoxydulverbindungen, die des einwerthigen Oxydulverbindungen genannt; folglich

CuCl_2 Kupferchlorid;	CuCl Kupferchlorür;
CuO Kupferoxyd;	Cu_2O Kupferoxydul;
CuS Kupfersulfid;	Cu_2S Kupfersulfür.

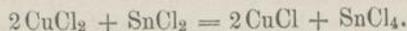
Die Kupferoxydulverbindungen kann man jedoch auch so auffassen, dass zwei Kupferatome zusammentreten, sich gegenseitig mit je einer Affinität binden, um so ein ebenfalls zweiwerthiges Doppelatom zu liefern:



es würden alsdann die Kupferoxydulverbindungen zu schreiben sein: Cu_2Cl_2 Kupferchlorür, Cu_2J_2 Kupferjodür, Cu_2O Kupferoxydul, Cu_2S Kupfersulfür etc.

Man hat auch, wie beim Zinn (s. S. 178) die Kupferoxydulverbindungen als Cuproverbindungen (z. B. Cu_2SO_3 Cuprosulfit) und die Kupferoxydverbindungen als Cupriverbindungen (z. B. CuSO_4 Cuprisulfat) bezeichnet.

Kupferchlorür, CuCl (oder Cu_2Cl_2). Es wird erhalten durch Glühen von Kupfer in einem Strom Salzsäuregas, oder durch Kochen von Kupferchlorid mit metallischem Kupfer, oder durch Versetzen einer Kupferchloridlösung mit Zinnchlorür:

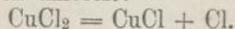


Endlich erhält man es, und so wird es gewöhnlich dargestellt, durch Sättigen eines Gemisches von Kochsalz (1 Theil) und Kupfersulfat ($2\frac{1}{2}$ Theile) in concentrirter Lösung mit Schwefligsäureanhydrid.

Es stellt ein farbloses, krystallinisches Pulver dar, das beim Erhitzen schmilzt, unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Ammoniak und unterschwefligsaurem Natrium ist, sich durch den Sauerstoff der Luft schnell oxydirt und dadurch grün färbt. Im Sonnenlicht färbt es sich bei Luftabschluss erst violett, dann braun.

Seine Lösung absorbirt manche gasförmigen Kohlenstoffverbindungen (namentlich Kohlenoxyd) in reichlicher Menge.

Kupferchlorid, CuCl_2 , wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in grünen rhombischen Krystallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen verliert es das Krystallwasser und verwandelt sich in ein gelbbraunes, an feuchter Luft zerfließliches Pulver, das in der Rothgluth die Hälfte seines Chlors abgiebt und in Kupferchlorür sich umsetzt:



Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es gut krystallisirende Doppelsalze.

Kupferjodür, CuJ (oder Cu_2J_2), ist die einzige Jodverbindung des Kupfers (Kupferjodid ist nicht bekannt), und stellt ein farbloses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

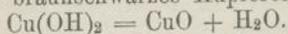
Kupferoxydul, Cu_2O , kommt in der Natur in regulären Octaëdern krystallisirt als Rothkupfererz vor. Es wird dargestellt durch Erwärmen einer überschüssige Natronlauge enthaltenden Kupfersulfatlösung mit Traubenzucker, ist alsdann ein schweres rothes, krystallinisches Pulver, welches an der Luft sich nicht verändert, in Wasser unlöslich, in Ammoniak löslich ist. Salzsäure verwandelt es in Kupferchlorür. Andere Säuren zersetzen es unter Erzeugung eines Cuprisalzes und Abscheidung von metallischem Kupfer.

Kupferoxydulhydrat, **Cuprohydrat**, wird auf Zusatz von Natronlauge zu Kupferchlorürlösung als ein gelber, an der Luft schnell sich oxydirender Niederschlag erhalten.

Kupferoxyd, CuO , wird durch Glühen von Kupfer an der Luft oder durch Glühen von Kupfernitrat erhalten. Es

ist ein braunschwarzes, an der Luft selbst in der Hitze sich nicht veränderndes Pulver. Beim Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffströme wird es leicht zu metallischem Kupfer reducirt, weshalb es bei der Analyse organischer Körper Anwendung findet.

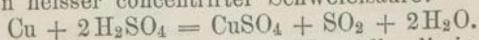
Kupferoxydhydrat, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, wird durch Fällen eines Cuprisalzes mit kalter Natronlauge als blaue, voluminöse Fällung erhalten, die beim Kochen in der Flüssigkeit unter Wasserverlust in braunschwarzes Kupferoxyd übergeht:



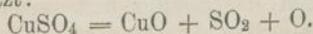
Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat lösen sich in wässrigem Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche Cellulose (Papier, Baumwolle) aufzulösen vermag.

Von den Sauerstoff enthaltenden Salzen des Kupfers sind fast nur die Glieder der Cuprreihe bekannt. Sie sind in wasserfreiem Zustande meist farblos, mit Krystallwassergehalt jedoch blau oder grün gefärbt. Sie lösen sich alle in Ammoniak mit tiefblauer Farbe auf.

Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, *Cuprum sulfuricum*, Kupfervitriol. Durch Rösten von Schwefelkupfer im Grossen dargestellt ist der Kupfervitriol meist mit Eisensulfat verunreinigt und kann nur durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Rein wird er erhalten durch Auflösen von Kupfer in heisser concentrirter Schwefelsäure:



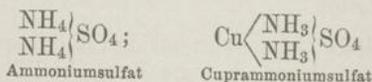
Er bildet blaue, asymmetrische Krystalle, die in $2\frac{1}{2}$ Theilen kalten, in $\frac{1}{2}$ Theile kochenden Wassers löslich sind, bei 100° 4 Mol. ihres Krystallwassers verlieren, das fünfte jedoch erst über 200° und ein vollkommen farbloses Pulver geben. Er besitzt einen ätzenden, stark zusammenziehenden, metallischen Geschmack, verwittert langsam an trockener Luft, so dass die Krystalle matt werden, und wird beim starken Glühen in Kupferoxyd, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff zersetzt:



Das wasserfreie Kupfersulfat zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an und färbt sich blau, weshalb es zum Entwässern mancher Substanzen, z. B. des Alkohols, benutzt werden kann.

Wenn der Kupfervitriol auch nur 5 Mol. Krystallwasser enthält, so liefert er doch mit den Sulfaten der Alkalien schön krystallisirende Doppelsalze, die mit den analogen Magnesiumverbindungen (s. S. 246) isomorph sind und 6 Mol. Krystallwasser enthalten, z. B. $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. In gleicher Weise krystallisirt er zusammen mit den Sulfaten der anderen Metalle der Magnesiumgruppe, wenn man Gemenge von Kupfervitriol mit diesen Sulfaten aus ihrer Lösung krystallisiren lässt. Die Krystalle enthalten alsdann beliebige Mengen der beiden Salze. Ist in solchen isomorphen Mischungen der Kupfervitriol vorherrschend, so sind die Krystalle asymmetrisch (wie Kupfervitriol selbst) und enthalten 5 Mol. H_2O . Ist dagegen das andere Salz (z. B. Magnesiumsulfat) vorherrschend, so sind die Krystalle monosymmetrisch, und enthalten 7 Mol. H_2O .

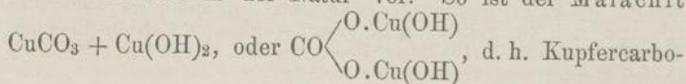
Wird Kupfervitriol in Ammoniakflüssigkeit gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich ein tiefblaues Krystallpulver ab, welches die Zusammensetzung $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt und in der Medicin unter dem Namen *Cuprum sulfuricum ammoniatum* Anwendung findet. Dieses Salz verliert beim Erhitzen auf 150° 2 Mol. NH_3 und H_2O und wird grün. Das resultirende Salz hat die Zusammensetzung $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3$ und kann als Ammoniumsulfat aufgefasst werden, in welchem 2 H zweier NH_4 durch ein Cu-Atom ersetzt sind, weshalb es Cuprammoniumsulfat heisst:



Wasserfreies Kupfersulfat absorbirt mit grosser Begierde trockenes Ammoniak und liefert eine tiefblaue Verbindung $\text{CuSO}_4 + 5\text{NH}_3$.

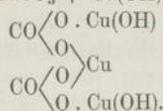
Kupferniträt, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, dargestellt durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure, krystallisirt bei erhöhter Temperatur mit $3\text{H}_2\text{O}$, bei niedriger Temperatur mit $6\text{H}_2\text{O}$ in dunkelblauen Krystallen, die durch Erhitzen sich zersetzen und reines Kupferoxyd zurücklassen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich.

Kupfercarbonat, CuCO_3 , ist unbekannt. Basische Carbonate kommen in der Natur vor. So ist der Malachit



nat, in welchem vom Kupferhydrat $\text{Cu} \begin{matrix} \text{(OH)} \\ \text{(OH)} \end{matrix}$ nur ein OH durch den Kohlensäurerest ausgetauscht ist. Mit dem Malachit gleiche Zusammensetzung besitzt der grüne Niederschlag, der durch Natriumcarbonat in Kupfersalzlösungen erzeugt wird.

Der ebenfalls in der Natur vorkommende **Kupferlasur** besitzt die Zusammensetzung $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$ oder



Arsenigsaures Kupfer, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$, wird als ein schön grüner Niederschlag erhalten, wenn Lösungen eines arsenigsauren Salzes und eines Kupfersalzes mit einander gemischt werden. Es wird im Grossen dargestellt, indem 3 Theile Kaliumcarbonat und 1 Theil Arsenigsäureanhydrid in Wasser gelöst und in eine kochende Lösung von 3 Theilen Kupfervitriol in 40 Theilen Wasser gegossen werden. Unter dem Namen „Scheelsches Grün“ war es früher eine geschätzte grüne Farbe, ist aber wegen seiner grossen Schädlichkeit verworfen worden.

Kupfersulfid, CuS , wird als braunschwarzes, amorphes Pulver erhalten, wenn in eine Kupfersalzlösung Schwefelwasserstoff geleitet wird. Es oxydirt sich, namentlich wenn es feucht ist, leicht an der Luft. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es unlöslich, durch Salpetersäure wird es leicht zu Nitrat und freiem Schwefel oxydirt. In gelbem Schwefelammonium ist es etwas löslich. Bei Luftabschluss, oder besser im Wasserstoffgas geglüht, geht es unter Verlust der Hälfte seines Schwefels in Sulfür über. In der Natur kommt hauptsächlich das Kupfersulfür, Cu_2S , als Kupferglanz in rhombischen Krystallen vor.

Auch eine Wasserstoffverbindung des Kupfers ist bekannt. Wenn man nämlich eine concentrirte Kupfersulfatlösung zu einer Lösung von unterphosphoriger Säure setzt und gelinde erwärmt, so scheidet sich ein gelber, bald braun werdender Niederschlag ab, Kupferwasserstoff, Cu_2H , der schon bei 60° in seine Bestandtheile, Kupfer und Wasserstoff, zerfällt.

Ebenso wichtig für die Gewerbe wie das Kupfer selbst sind seine Legirungen. Das Kupfer kann zwar durch Hämmern verarbeitet werden, weil es sehr zähe und dehnbar ist, aber es lässt sich nicht giessen, weil das geschmolzene Kupfer beim Erstarren sich unregelmässig zusammenzieht und blasig wird. Durch Zusammenschmelzen mit Zink oder Zinn erhält man aber solche giessbare Legirungen, die ausserdem wegen ihrer schönen, dem Golde ähnlichen Farben geschätzt sind.

Eine Legirung von 2—3 Theilen Kupfer mit 1 Theil Zink ist das Messing, das bei geringerem Gehalt an Zink mehr roth (rothes Messing), bei grösserem Zinkgehalt mehr weiss (weisses Messing) aussieht. So ist die Legirung von 70 Theilen Zink und 30 Theilen Kupfer fast silberweiss.

Eine Legirung von 85 Theilen Kupfer mit 15 Theilen Zink heisst Tombak, welches wegen seiner goldähnlichen Farbe zur unächtigen Vergoldung verwendet wird.

Die Legirungen des Kupfers mit Zinn sind sehr hart, und heissen je nach der Mischung der beiden Metalle

Bronce (70 Proc. Cu. 30 Proc. Sn),

Kanonenmetall (90 Proc. Cu, 10 Proc. Sn),

Glockenmetall (80 Proc. Cu, 20 Proc. Sn),

Spiegelmetall ($66\frac{2}{3}$ Proc. Cu, $33\frac{1}{3}$ Proc. Sn).

Eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel (s. bei Nickel) ist das Neusilber.

Charakteristik des Kupfers und seiner Verbindungen.

Das Kupfer schliesst sich in seinen Oxydverbindungen mehr als das Blei der Magnesiumgruppe an. Sein Sulfat krystallisirt zwar nur mit 5 Mol. H_2O , ist deshalb den Sulfaten dieser Gruppe nicht analog zusammengesetzt und daher mit ihnen nicht isomorph, aber es bildet die charakteristischen Doppelsulfate und krystallisirt ihnen gemeinschaftlich aus einer Lösung, welche ein Gemenge beider Salze enthält. Dagegen besitzen die Kupferoxydulverbindungen, so weit sie bekannt sind, viele Aehnlichkeit mit denen des Silbers.

Wegen seiner vorzüglichen Eigenschaften (Haltbarkeit

an der Luft, Zähigkeit, Härte etc.) findet es sowohl als Metall für sich, als auch mit anderen Metallen legirt, in den Gewerben zahlreiche Anwendung.

Alle Kupferverbindungen, mit Ausnahme der Schwefelverbindungen, sind in Ammoniak löslich, und zwar die Cupriverbindungen mit tief blauer Farbe. Diese Eigenschaft ist die charakteristischste für die Kupfersalze.

Die Kupferoxydsalze sind, wenn sie wasserfrei sind, fast stets farblos, wenn sie jedoch wasserhaltig sind, immer gefärbt, und zwar entweder grün oder blau.

In seinen Oxydverbindungen wird das Kupfer durch folgende Reactionen erkannt:

1) Kali- und Natronlauge erzeugen einen blauen voluminösen Niederschlag von Kupferhydrat, der beim Kochen braunschwarz wird, in Kupferoxyd sich verwandelt.

2) Ammoniak erzeugt anfangs einen grünlichen Niederschlag, der in einem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels mit intensiv blauer Farbe löslich ist.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt braunschwarzes Sulfid, das in verdünnten Säuren unlöslich, durch Salpetersäure leicht oxydirt wird.

4) Ferrocyankalium (s. bei Eisen) erzeugt eine braunrothe Fällung von Ferrocyankupfer.

5) Zink und Eisen reduciren das Kupfer aus seinen Salzlösungen.

6) Flüchtige Kupferverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme grün oder blau.

Quecksilber Hg.

Atomgewicht 200. Moleculargewicht 200.

Das Quecksilber kommt nicht sehr verbreitet vor. In geringer Menge findet es sich gediegen als kleine Tröpfchen in den Gesteinsmassen eingesprengt, ferner als Chlorür (Hornquecksilber). Sein häufigstes Vorkommen aber ist als Sulfid (Zinnober), aus dem es ausschliesslich gewonnen wird.

Seine Darstellung ist sehr einfach. Man erhitzt entweder den Zinnober für sich bei Luftzutritt, wobei er zu Schwefelsäureanhydrid und Quecksilber oxydirt wird, oder

man glüht ihn mit Kalk, wobei Calciumsulfid und Calciumoxysulfid und Quecksilber entstehen. Die Dämpfe des Quecksilbers leitet man durch Kammern, in denen sie sich verdichten.

Das im Handel vorkommende Quecksilber ist fast nie ganz rein, sondern enthält geringe Mengen anderer Metalle, von denen es am besten durch abermalige Destillation oder durch häufiges Schütteln mit verdünnter Salpetersäure zu befreien ist.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall. Es besitzt eine silberweisse Farbe, starken Metallglanz, hat das specifische Gewicht 13.59, wird bei -40° fest und siedet bei 360° . Doch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es, wenn auch in sehr geringem Maasse. Da jedoch gerade die Quecksilberdämpfe äusserst giftig wirken, so ist Vorsicht beim Arbeiten mit Quecksilber geboten. Mit Wasserdämpfen ist es ein wenig flüchtig. Das Quecksilber dehnt sich beim Erwärmen ziemlich stark aus, und zwar bis 100° ganz regelmässig (um 0.018 seines Volumens für 100°). Es haftet nicht an Glas, benetzt Glas nicht, aber wenn es nicht rein ist, adhärirt es etwas, zieht beim Ausgiessen aus einem Gefäss einen Schweif. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich selbst an feuchter Luft nicht (unreines Quecksilber überzieht sich mit einer grauen Haut). Wenn es jedoch längere Zeit auf eine seinem Siedepunkte nahe Temperatur erhitzt wird, so oxydirt es sich zu Oxyd.

Das Quecksilber heisst in der Medicin *Hydrargyrum* oder *Mercurius*, die verschiedenen Formen, in denen es verwendet wird, und namentlich die verschiedenen Verbindungen desselben haben einfache, seit alten Zeiten eingeführte Namen.

Wird Quecksilber mit Wasser oder für sich stark geschüttelt, so verwandelt es sich in ein graues Pulver, welches aus sehr kleinen Kügelchen besteht und durch die zwischen den Kügelchen lagernde Schicht von Wasser oder Luft am Zusammenfliessen gehindert wird. Dieses Pulver heisst *Aethiops per se*. Leichter lässt es sich in so feine Kügelchen zertheilen, wenn es mit Fett zusammengerieben wird, die so erhaltene Masse heisst Quecksilbersalbe, *Unguentum Hydrargyri cinereum* oder *Unguentum neapolitanum*.

Von Salzsäure wird es nicht angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Hitze gelöst, am leichtesten ist es in Salpetersäure löslich. Durch die meisten Metalle,

ebenso durch andere reducirende Stoffe, wie Schwefligsäureanhydrid, Zinnchlorür etc., wird es aus seinen Verbindungen in Form eines sehr feinen, grauen Pulvers (kleine Tröpfchen) reducirt.

Das Quecksilber bildet wie das Kupfer zwei Reihen von Verbindungen, von denen es in der einen einwerthig auftritt, in der zweiten dagegen zweiwerthig. Die erstere heisst Oxydulreihe oder Mercuroreihe, die andere Oxydreihe oder Mercurireihe.

Auch beim Quecksilber (wie beim Kupfer) kann man jedoch annehmen, dass selbst in der Oxydulreihe ein Atom Hg als zweiwerthiges Element fungirt, dass aber zwei Atome sich gegenseitig mit einer Affinität binden, so dass das so entstehende Doppelatom ebenfalls nur zweiwerthig ist: $\overline{\text{Hg}} + \overline{\text{Hg}} = \overline{\text{Hg}}\overline{\text{Hg}} = \text{Hg}_2$.

Wir haben demnach:

HgCl (oder Hg_2Cl_2) Quecksilberchlorür; HgCl_2 Quecksilberchlorid; HgNO_3 (oder $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) Quecksilberoxydulnitrat; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ Quecksilberoxydnitrat; Hg_2O Quecksilberoxydul; HgO Quecksilberoxyd etc.

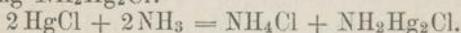
Durch Oxydationsmittel werden die Oxydulverbindungen in Oxydverbindungen, durch Reductionsmittel oder durch metallisches Quecksilber die Oxydverbindungen in Oxydulverbindungen übergeführt.

Quecksilberchlorür, HgCl (oder Hg_2Cl_2), *Calomel*, *Hydrargyrum chloratum mite*, *Mercurius dulcis*. Das Quecksilberchlorür wird erhalten, wenn ein lösliches Mercurosalz mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid versetzt wird und ist dann ein weisser, pulveriger, amorpher Niederschlag. Es wird ferner erhalten, wenn Quecksilberchlorid mit metallischem Quecksilber innig vermischt und in einer Flasche durch allmähiges Erhitzen sublimirt wird. So dargestellt ist es eine faserig krystallinische, durchscheinende Masse vom spec. Gew. 7.2, die beim Ritzen einen gelben Strich zeigt.

Das Quecksilberchlorür ist eine geruch- und geschmacklose, in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlösliche Substanz, die am Licht allmähig in Folge einer geringen Zersetzung (Quecksilberabscheidung) sich grau färbt. Beim Erhitzen sublimirt es ohne zu schmelzen. Durch concentrirte Säuren wird es unter Abscheidung von Quecksilber in Mer-

curisalz zersetzt. Ebenso verwandelt es sich in Quecksilberchlorid, wenn es bei Gegenwart von Luft mit Wasser und noch leichter mit Lösungen der Chloralkalien gekocht wird. Diese langsame Zersetzung in Chlorid scheint seine Wirkung auf den Organismus zu bedingen.

Wird Calomel mit Ammoniak übergossen, so wird es augenblicklich schwarz, und es entsteht neben Salmiak eine Verbindung $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$:



Diese Verbindung kann als Ammoniumchlorid betrachtet werden, in welchem 2H durch das Doppelatom Hg_2 ausgetauscht sind. Es heisst daher Mercurioammoniumchlorid.

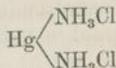
Quecksilberchlorid, HgCl_2 , Sublimat, *Hydrargyrum bichloratum corrosivum*. Das Quecksilberchlorid wird durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser und Abdampfen der Lösung erhalten. Im Grossen wird es durch Sublimation eines Gemenges von Mercurisulfat mit Kochsalz dargestellt. Das Quecksilberchlorid krystallisirt in grossen rhombischen Prismen, die bei 270° schmelzen und bei 300° destilliren. Sein spec. Gew. ist 5.4. Es ist in 16 Theilen kalten, in 2 Theilen kochenden Wassers, dagegen schon in $2\frac{1}{2}$ Theilen kalten, in $1\frac{1}{2}$ Theilen kochenden Alkohols und in 4 Theilen Aethers löslich. Es ist sehr giftig und verhindert die Fäulniss organischer Substanzen, wirkt antiseptisch. Es besitzt einen scharfen, metallischen Geschmack. Seine wässrige Lösung reagirt sauer, zersetzt sich am Licht allmählig und scheidet Calomel aus. Reducirend wirkende Stoffe entziehen ihm Chlor und verwandeln es in Calomel, so Schwefligsäureanhydrid, phosphorige Säure, Zinnchlorür etc.

Es bildet leicht Doppelsalze, namentlich mit anderen Metallchloriden, z. B. $\text{HgCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HgCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ etc.

Wird Quecksilberchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so entsteht ein schwerer weisser Niederschlag, welcher beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzt, desgleichen bei anhaltendem Auswaschen mit kaltem Wasser oder rasch durch heisses Wasser. Er hat die Zusammensetzung NH_2HgCl , kann demnach als Ammoniumchlorid betrachtet werden, in welchem 2H durch das zweiertheilige Hg ersetzt sind. Er heisst Mercuriammonium-

chlorid, weisser unschmelzbarer Präcipitat, *Hydrargyrum praecipitatum album*, *Mercurius praecipitatus albus*.

Eine Doppelverbindung dieses Salzes mit Ammoniumchlorid $\text{NH}_2\text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$, welche auch als ein Doppelmolecül von zwei Mol. Ammoniumchlorid aufgefasst werden kann, in denen 2H durch Hg ersetzt sind:



Ammoniumchlorid Mercuridiammoniumchlorid.

und durch Fällung eines Gemisches von Quecksilberchlorid und Salmiaklösung mit Natriumcarbonat erhalten wird, war früher officinell. Es ist ein weisses beim Erhitzen schmelzbares Pulver und heisst daher weisser schmelzbarer Präcipitat.

Quecksilberjodür, HgJ (oder Hg_2J_2), *Hydrargyrum jodatum flavum*, entsteht auf vorsichtigen Zusatz von Jodkalium zu Mercuronitratlösung. (Ein Ueberschuss von Jodkalium zersetzt es zu Jodid und metallischem Quecksilber.) Es wird dargestellt durch Zusammenreiben von 8 Theilen Quecksilber mit 5 Theilen Jod. Es ist ein in Wasser fast, in Alkohol völlig unlösliches, gelblich grünes Pulver. Es zersetzt sich am Licht in Jodid und in metallisches Quecksilber.

Quecksilberjodid, HgJ_2 , *Hydrargyrum bijodatum rubrum*. Es kann wie das Jodür durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod erhalten werden, wird jedoch leichter dargestellt durch Zusatz einer Jodkaliumlösung zu einer Sublimatlösung. Es ist alsdann ein im ersten Augenblick gelber, sehr schnell roth werdender Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Jodkalium und Quecksilberchlorid löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt es in rothen Quadratoctaëdern. Beim Erhitzen auf 150° wird es plötzlich gelb, schmilzt bei 238° zu einer gelben Flüssigkeit und sublimirt in gelben rhombischen Nadeln, welche bei gew. Temp. leicht, schon durch eine kleine Erschütterung, durch Berührung mit einer spitzen Nadel, unter Wärmeentwicklung in die rothe quadratische Modification übergehen. Das Quecksilberjodid ist also dimorph, bei gew. Temp. quadratisch und dann roth gefärbt, in höherer Temperatur (über 150°) rhombisch, und dann gelb gefärbt. Das Quecksilberjodid bildet mit den Jodiden der Alkalien Doppelsalze.

Quecksilberoxydul, Hg_2O , ist ein schwarzer, pulveriger,

amorpher Niederschlag, der auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zur Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes erhalten wird. Am Licht und beim Erwärmen zersetzt es sich in Oxyd und metallisches Quecksilber.

Quecksilberoxyd, HgO , *Hydrargyrum oxydatum*, wird erhalten: 1) durch anhaltendes Erhitzen von Quecksilber auf eine seinem Siedepunkte nahe Temperatur (*Mercurius praecipitatus ruber per se*).

2) durch vorsichtiges Erhitzen von Quecksilbernitrat unter Zusatz von metallischem Quecksilber (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*). In beiden Fällen ist es ein rothes, krystallinisches Pulver, oder bildet glänzende rothe Schuppen von 11.2 spec. Gew.

Das Quecksilberoxyd wird jedoch auch erhalten, wenn zu einer Lösung von Quecksilberchlorid Natronlauge gesetzt wird. Alsdann ist es ein gelbes, amorphes Pulver (*Hydrargyrum oxydatum via humida paratum*).

Das rothe und das gelbe Quecksilberoxyd färben sich bei vorsichtigem Erhitzen schwarz und werden beim Erkalten gelbroth. Auf ca 400° erhitzt zersetzt sich das Quecksilberoxyd in seine Bestandtheile, in Quecksilber und in Sauerstoff. Das Zerfallen des Quecksilberoxyds bei hoher Temperatur in seine Bestandtheile hat zur Entdeckung des Sauerstoffs geführt. (Vgl. S. 73.) In Säuren ist es leicht löslich. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu der gelben Verbindung $\text{NHg}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$, welche bei 100° unter Wasserabgabe in $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$ übergeht und bei weiterem Erhitzen heftig explodirt.

Quecksilberoxydulnitrat, **Mercuronitrat**, HgNO_3 oder $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, *Hydrargyrum nitricum oxydulatum*, wird erhalten, wenn überschüssiges Quecksilber mit nicht zu concentrirter Salpetersäure in der Kälte in Berührung gelassen wird. Es bildet farblose, tafelförmige Krystalle, welche ein Mol. H_2O enthalten. Diese sind in reinem Wasser nicht vollständig löslich, sondern zersetzen sich dabei in ein saures Salz, welches in Lösung geht, und ein hellgelbes basisches Salz, $\text{Hg}_2\left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{array} \right.$, welches ungelöst bleibt. Dagegen löst es sich in salpetersäurehaltigem Wasser auf. In einer solchen Lösung oxydirt es sich jedoch allmählig zu Mercurinitrat, und um dies zu vermeiden setzt man zu seiner Lösung metallisches

Quecksilber hinzu, das jede Spur von gebildetem Mercurinitrat sofort wieder in Mercuronitrat zurückverwandelt. Wird eine Lösung von Mercuronitrat mit einer nicht genügenden Menge sehr verdünnten Ammoniaks versetzt, so erhält man einen schwarzen, stickstoffhaltigen, am Lichte sich zersetzenden Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung: *Mercurius solubilis Hahnemanni*.

Das **Mercurinitrat**, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, durch Erhitzen von Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure zu erhalten, bildet mit $\frac{1}{2}$ H_2O grosse zerfliessliche Krystalle. Seine Lösung färbt die Haut dunkelroth. Es bildet leicht basische Salze.

Das **Mercurisulfat**, HgSO_4 , durch Erhitzen von Quecksilber mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erhalten, ist eine farblose Masse, die durch Wasser sich zersetzt und ein citronengelbes Pulver, ein basisches Sulfat liefert, von der Zusammensetzung $\text{HgSO}_4 + 2 \text{HgO}$, *Turpethum minerale*.

Mit den Sulfaten der Alkalien bildet das Mercurisulfat Doppelsalze, welche 6 Mol. H_2O enthalten: z. B. $\text{HgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, und den Doppelsulfaten des Magnesiums, Zinks etc. isomorph sind.

Quecksilbersulfür, Hg_2S , ist nicht bekannt. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Mercurosalz bildet sich stets ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilbersulfid.

Quecksilbersulfid, HgS , kommt in der Natur als Zinnober vor und ist das ausschliessliche Material zur Darstellung des Quecksilbers. Künstlich erhält man es: 1) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Mercurisalzlösung als schwarzen, amorphen Niederschlag, der bei Luftabschluss erhitzt sich nicht zersetzt, sondern sublimirt und dann dunkelrothe, faserig krystallinische, dem natürlichen Zinnober ähnliche Massen bildet. 2) durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefelblumen. So bereitet ist es gleichfalls ein schwarzes, schweres Pulver (*Hydrargyrum sulfuratum nigrum*, *Aethiops mineralis*). 3) durch Zusammenreiben von Quecksilber (300 Theile) mit Schwefelblumen (114 Theile) und Erwärmen der Masse mit verdünnter Kalilauge (75 Th. KHO und 450 Th. H_2O) 8—12 Stunden lang auf $45-50^\circ$. Man erhält es dann als lebhaft rothes Pulver (*Hydrargyrum sul-*

furatum rubrum). Das rothe Quecksilbersulfid erhält man auch aus dem schwarzen beim längeren Digeriren desselben mit gelbem Schwefelammonium. Es heisst künstlicher Zinnober und ist eine geschätzte Malerfarbe.

Sowohl das schwarze wie das rothe Sulfid sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure, Salpetersäure und werden nur von Königswasser oxydirt. An der Luft erhitzt verbrennen sie mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und metallischem Quecksilber.

Die Legirungen des Quecksilbers heissen Amalgame. Mit den Metallen der Alkalien vereinigt sich das Quecksilber schon bei wenig erhöhter Temperatur unter heftiger Reaction. Bei geringem Gehalt an Kali sind diese Amalgame butterweich, bei grösserem Gehalt (über 3 Proc.) fest und schön krystallisirend. Von den anderen Metallen vereinigt sich die Mehrzahl schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilber. Gold, Silber, Zinn, Zink, Blei, Wismuth lösen sich mit Leichtigkeit in Quecksilber auf und liefern die entsprechenden Amalgame (Goldamalgam, Silberamalgam etc.). Das Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel.

Charakteristik des Quecksilbers und seiner Verbindungen.

Das Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es hat zu Sauerstoff keine grosse Verwandtschaft mehr und schliesst sich deshalb schon den edeln Metallen an, jedoch verbindet es sich noch direct mit demselben (wenn man es mehrere Wochen hindurch bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur erhält), wird aber durch stärkeres Erhitzen (über 400°) von demselben wieder getrennt. Es wirkt auf den Organismus heftig ein, ist sowohl für sich als auch in seinen Verbindungen ein starkes Gift, zugleich aber ein sehr geschätztes Heilmittel.

Die unlöslichen Quecksilberverbindungen wirken in kleinen Gaben abführend, die löslichen Erbrechen erregend und Entzündungen im Magen hervorrufend. Bei längerem Gebrauch bewirken sie Speichelfluss, dann eine eigenthümliche Dyscrasie, endlich den Tod.

Das Quecksilber besitzt als Dampf das specifische Gewicht 100, sein Moleculargewicht ist daher = 200 oder: ein Molecul Quecksilber besteht aus nur einem Atom Quecksilber. Diese Ausnahme macht, wie mit Sicherheit bekannt ist, noch das Cadmium, und wie mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, die grosse Mehrzahl der zweiwerthigen Metalle. Es ist vorläufig unmöglich, eine Erklärung für diese Eigenthümlichkeit zu geben.

In seinen Verbindungen besitzt es das Bestreben Doppelsalze zu erzeugen, und es ist deshalb eine sehr grosse Anzahl von Doppelsalzen, die meist gut krystallisiren, von ihm bekannt. Ferner zeigen seine Salze die Neigung, sich durch Wasser in basische Salze zu zerlegen, welche als unlösliche Stoffe sich ausscheiden, weshalb dieselben in reinem Wasser meist nicht vollständig löslich sind.

Seine Zugehörigkeit zu der Magnesiumgruppe documentirt es in seinen Oxydverbindungen durch die Analogie in der Zusammensetzung und durch den Isomorphismus seiner Doppelsulfate mit denen dieser ganzen Gruppe. In seinen Oxydulverbindungen dagegen stellt es sich mehr noch als das Kupfer an die Seite des Silbers.

Zur Erkennung des Quecksilbers in seinen Verbindungen dienen folgende Reactionen:

A. Mercurverbindungen:

- 1) Kali- und Natronlauge erzeugen einen schwarzen Niederschlag von Oxydul.
- 2) Ammoniak erzeugt einen schwarzen Niederschlag (Mercurammoniumverbindung).
- 3) Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag (Gemenge von Quecksilbersulfid und Schwefel).
- 4) Salzsäure erzeugt einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

B. Mercuriverbindungen.

- 1) Kali- und Natronlauge erzeugen einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd.
- 2) Ammoniak erzeugt einen weissen Niederschlag (Mercuriammoniumverbindung).

3) Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfid.

4) Salzsäure erzeugt keine Fällung; dagegen wird in Quecksilberchloridlösung oder in einer mit Salzsäure versetzten Lösung eines anderen Mercurisalzes durch Schwefligsäureanhydrid, durch phosphorige Säure und durch Zinnchlorür weisses Quecksilberchlorür gefällt.

5) Zink, Eisen, Zinn reduciren Quecksilber aus seinen beiden Verbindungsreihen.

Die Mercuroverbindungen gehen durch Oxydation (Salpetersäure, Chlor bei Gegenwart von Wasser, zuweilen schon durch freiwilliges Zerfallen und Erzeugung von metallischem Quecksilber) in Mercuriverbindungen über. Diese werden dagegen durch reducirende Agentien in Mercuroverbindungen zurückverwandelt.

Silber Ag.

Atomgewicht 108.

Das Silber kommt theils als Metall (gediegenes Silber), theils als Schwefelsilber (Silberglanz), am häufigsten aber in Verbindung mit Schwefel und Arsen oder Antimon, gemengt mit einer grösseren Anzahl anderer Metallverbindungen (Rothgiltigerz, Fahlerz, Silberkupferglanz), ferner häufig als geringe Beimengung im Schwefelblei, und endlich, jedoch selten, als Chlorsilber (Hornsilber), auch als Brom- und Jodsilber in der Natur vor.

Das Silber wird aus seinen Erzen je nach der Zusammensetzung derselben auf verschiedene Weise gewonnen. Sobald es frei von anderen Metallen oder Metallverbindungen vorkommt, ist seine Gewinnung höchst einfach. So braucht das gediegene Silber nur eingeschmolzen zu werden, um von allen Verunreinigungen befreit zu werden. Der Silberglanz braucht nur geröstet und dann eingeschmolzen zu werden.

Dagegen erfordern die anderen silberhaltigen Erze eine verwickelte Behandlung. Die Fahlerze und die ihnen ähnlichen Erze werden zerkleinert, mit Kochsalz gemischt und geröstet. Dadurch werden die in den Erzen enthaltenen Metallsulfide in Metalloxyde übergeführt (zum Theil auch in Sulfate), nur das Silber wird durch das hinzugesetzte Kochsalz in Silberchlorid verwandelt. Hierauf

wird die geröstete Masse mit metallischem Eisen (Eisenfeilspähnen) gemengt. Dies geschieht dadurch, dass das abermals zerkleinerte Röstgut mit Wasser angerührt und mit den Eisenspähen in grossen Fässern, die sich um ihre Achse drehen, zusammengerrührt wird. Durch das metallische Eisen wird das Silberchlorid in metallisches Silber übergeführt:



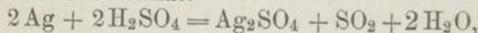
Um nun das so reducirte Silbermetall von der grossen Menge der anderen Stoffe zu trennen, wird die ganze Masse mit Quecksilber gut durchgeschüttelt. Das Silber löst sich in dem Quecksilber zu einer flüssigen Verbindung (Silberamalgam), welche man durch Absetzenlassen von den festen Bestandtheilen trennt und aus dieser durch Hitze das Quecksilber abdestillirt und das Silber alsdann rein zurückbehält.

Das im Bleiglanz enthaltene Silber wird erst gewonnen, nachdem der Bleiglanz in metallisches Blei übergeführt worden ist. Das silberhaltige Blei wird, wenn es ziemlich silberreich ist, auf etwas vertieften Herden, die aus sehr porösem Material gefertigt sind (Treibherde) geschmolzen, wodurch das Blei sich zu Bleioxyd (Glätte) oxydirt. Die Glätte wird entfernt, um die Oxydation ununterbrochen fortschreiten zu lassen. Schliesslich bleibt das Silber mit rein metallischer, höchst glänzender Oberfläche zurück (Silberblick). Diese Operation nennt man das Abtreiben des Silbers. Ist das Blei arm an Silber, so wird es geschmolzen und langsam erkalten gelassen, bis es zum Theil krystallisirt. Es scheidet sich dabei nur fast silberfreies Blei aus, während das silberhaltige flüssig bleibt. Auf diese Weise sammelt sich alles Silber in wenig Blei an, welches dann abgetrieben wird. Man nennt diese Operation das Pattinsoniren. Oder man schmelzt das silberarme Blei mit Zink, wobei das Zink alles Silber aus dem Blei aufnimmt und sich nicht mit dem geschmolzenen Blei mischt, sondern auf demselben schwimmt. Man lässt langsam erkalten, bis eben die Zinkschicht erhärtet ist und hebt sie von dem geschmolzenen Blei ab. Das silberhaltige Zink wird darauf destillirt, wobei das Silber zurückbleibt.

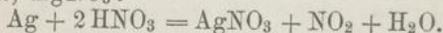
Das in den Gewerben vorkommende Silber (Münzen, Geräte) ist nie rein, sondern enthält stets Kupfer und zuweilen geringe Mengen anderer Metalle. Man stellt aus diesem unreinen Silber das reine dar, indem man es in Salpetersäure auflöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei nur das Silber als Chlorsilber gefällt wird, und den Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit Natriumcarbonat zusammenschmelzt. Das Chlorsilber verwandelt sich zuerst in Silbercarbonat, und dieses wird durch die Hitze zersetzt zu metallischem Silber. Man kann es auch in der Weise erhalten, dass man das Chlorsilber mit Zink und

Salzsäure versetzt, wobei es sich in schwammigem Zustande abscheidet.

Das Silber ist ein weisses, an der Luft sich nicht veränderndes Metall, hat das spec. Gew. 10,5, schmilzt bei etwa 1000° und destillirt in der Hitze des Knallgasgebläses. Es ist sehr dehnbar und geschmeidig, ist der beste Wärme- und Elektricitätsleiter. Zu dünnsten Blättchen ausgeschlagen dient es als Blattsilber (*argentum foliatum*) zum Versilbern. Es verbindet sich weder bei gewöhnlicher, noch bei hoher Temperatur mit Sauerstoff, aber das geschmolzene Silber löst bis zu seinem zwanzigfachen Volumen Sauerstoff aus der Luft auf (ohne sich mit ihm zu verbinden), und entlässt ihn wieder im Momente des Erstarrens. Durch das Entweichen des Sauerstoffs in kleinen Bläschen werden Silbertheilchen fortgeschleudert, was man das Spratzen des Silbers nennt. In schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre schwärzt es sich an der Oberfläche durch Bildung von Schwefelsilber. Es verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod, wird von Salzsäure, selbst von heisser concentrirter, kaum angegriffen, löst sich dagegen in heisser concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Silbersulfat:



und in Salpetersäure selbst in der Kälte unter Bildung von Silbernitrat, AgNO_3 :



Durch viele Metalle, wie Kupfer, Eisen, Zink wird das Silber aus seinen Salzen metallisch niedergeschlagen.

In seinen Verbindungen erscheint das Silber stets als einwerthiges Metall und besitzt in denselben viele Aehnlichkeit mit den Oxydulverbindungen des Kupfers und Quecksilbers. Man bezeichnet diese Verbindungen, da keine Verwechselung möglich ist, gewöhnlich als Oxydverbindungen (nicht Oxydulverb.), also AgCl , Silberchlorid, Ag_2O Silberoxyd etc.

Verbindungen des Silbers.

Silberchlorid, Chlorsilber, AgCl , kommt in der Natur als Hornsilber in regulären Octaëdern krystallisirt vor (am Harz, in Freiberg, Mexico, Peru). Künstlich erhält man es durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Salzsäure

oder einem löslichen Chloride in Form eines weissen, amorphen, käsigen sich zusammenballenden Niederschlages, der unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, in concentrirter Salzsäure und Kochsalzlösung etwas, in Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium leicht löslich ist. Aus seiner Lösung in Ammoniak krystallisirt das Chlorsilber beim Verdunsten des Ammoniaks in grossen Octaëdern.

Am Licht schwärzt sich das Chlorsilber nach sehr kurzer Zeit in Folge geringer Zersetzung. (Es bildet sich wahrscheinlich Silberchlorür.) Es schmilzt bei 457° zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden hornartigen, mit dem Messer schneidbaren Masse erstarrt.

Silberbromid, Bromsilber, AgBr, kommt in geringer Menge in Mexico vor. Es wird aus jedem löslichen Silbersalze durch Bromwasserstoffsäure oder ein lösliches Bromid als ein dem Chlorsilber ähnlicher, aber etwas gelblich gefärbter Niederschlag erhalten. Es ist in Ammoniak viel schwieriger löslich, als das Chlorsilber, gleicht diesem aber in allen seinen anderen Eigenschaften. Es schmilzt bei 434° . Durch Chlor wird es in der Hitze in Chlorsilber übergeführt.

Silberjodid, Jodsilber, AgJ, wird durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Jodkalium als hellgelber, amorpher Niederschlag erhalten. Krystallisirt erhält man es, wenn man überschüssiges Silber mit concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelt, wobei das Silber unter heftiger Wasserstoffentwicklung sich zum Theil löst und nach einiger Zeit in hexagonalen Prismen als Jodsilber abscheidet. Es gleicht den beiden vorhergehenden Verbindungen, ist jedoch in Ammoniak so gut wie unlöslich. Durch Brom wird es in Bromsilber, durch Chlor in Chlorsilber übergeführt. Dagegen wird sowohl Chlorsilber als Bromsilber durch Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium in Jodsilber (und Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure oder die entsprechenden Kaliumsalze) verwandelt. Am Licht schwärzt es sich viel langsamer als das Chlor- und Bromsilber. Es schmilzt bei 530° .

Einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt erlangt es die Fähigkeit, fein zertheiltes metallisches Silber als festhaftende Schicht auf sich niederzuschlagen. Darauf beruht seine Anwendung in der Photographie.

Silberfluorid, Fluorsilber, AgF , erhalten durch Auflösen von Silberoxyd in Flusssäure, ist ein mit $2\text{H}_2\text{O}$ krystallisirendes, in Wasser ($\frac{1}{2}$ Theil) sehr leicht lösliches, an der Luft zerfliessliches Salz.

Silbercyanid, AgCN , wird durch Zusatz von Cyankalium zu einer Silbersalzlösung als weisser, käsiger, an der Luft sich nicht schwärzender Niederschlag erhalten. Es löst sich leicht in Ammoniak und in Cyankalium, mit welchem es ein Doppelsalz bildet: $\text{KCy} \cdot \text{AgCy}$. Diese Doppelverbindung wird zum Versilbern anderer Metalle benutzt, da aus ihr durch den elektrischen Strom das Silber sich metallisch als fest haftende, regelmässig sich ablagernde Schicht ausscheidet (galvanische Versilberung).

Silberoxyd, Ag_2O . Durch Versetzen einer Lösung von Silbernitrat mit Kaliumhydrat oder Natriumhydrat entsteht ein schwarzbrauner, amorpher Niederschlag, welcher nicht Silberhydrat, AgHO , ist, sondern Silberoxyd. Das Silberoxyd ist bei Gegenwart von Wasser eine starke Basis. Es zerfällt beim Erhitzen auf 250° in Silber und Sauerstoff, ebenso wird es beim Erhitzen im Wasserstoffstrom schon bei 100° zersetzt. Das Silberhydrat, AgHO , ist nicht bekannt. Das feuchte Silberoxyd jedoch, d. h. Ag_2O bei Gegenwart von Wasser, verhält sich in seiner Wirkung auf andere Stoffe meist wie ein echtes Hydrat.

Silbersuperoxyd, Ag_2O_2 (vielleicht AgO?), entsteht, wenn über Silber oder Silberoxyd ozonisirter Sauerstoff geleitet, oder wenn eine Lösung von Silbernitrat durch den elektrischen Strom zerlegt wird, wobei es sich am positiven Pol abscheidet. Es bildet kleine, schwarze, glänzende Octaëder. Schon bei 100° zerlegt es sich in Silberoxyd und Sauerstoff. Mit Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht bewirkt es eine stürmische Sauerstoffentwicklung, wobei das Wasserstoffsuperoxyd zu Wasser, es selbst aber zu metallischem Silber reducirt wird.

Schwefelsaures Silber, Silbersulfat, Ag_2SO_4 wird durch Auflösen von Silber in heisser concentrirter Schwefelsäure erhalten. Es bildet kleine, glänzende, rhombische Krystalle, die in kaltem Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich sind. Es ist dem wasserfreien Natriumsulfat isomorph.

Salpetersaures Silber, Silbernitrat, AgNO_3 (*Argentum nitricum, lapis infernalis, Höllenstein*), wird durch Auflösen von Silber in Salpetersäure erhalten. Es bildet farblose, rhombische Tafeln, welche geruchlos, aber von stark ätzendem und metallischem Geschmack sind, bei ca. 200° zu einer hellgrünen Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Es ist in Wasser sehr leicht (in

1 Theil bei gew. Temp.), auch in Alkohol (in 4 Theilen) löslich. In reinem Zustande schwärzt es sich am Licht nicht, dagegen sehr rasch bei Berührung mit organischen Stoffen. Es färbt daher die Haut schwarz. Es wirkt stark ätzend und ist sehr giftig. Es schmilzt bei 224° ; über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verwandelt es sich zunächst unter Sauerstoffabgabe in salpetrigsaures Silber, bei weiterem Erhitzen aber zerfällt es ganz in Sauerstoff, Stickstoff, welche entweichen, und metallisches Silber. In der Medicin wird es entweder als krystallisirtes Salz, oder geschmolzen und in dünne Stängelchen gegossen (der eigentliche Höllenstein) verwendet. Seine Wirkung, sowohl als eigentliches Medicament (vornehmlich gegen Nervenkrankheiten), wie auch als Aetzmittel beruht darauf, dass sich das Silber mit den Eiweissstoffen zu eigenthümlichen Verbindungen vereinigt.

Salpetrigsaures Silber, AgNO_2 , wird aus einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber durch salpetrigsaures Kalium gefällt und ist ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, in Wasser schwer lösliches Salz.

Phosphorsaures Silber, Ag_3PO_4 , wird als ein gelber, amorpher Niederschlag, **pyrophosphorsaures Silber**, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, und **metaphosphorsaures Silber**, AgPO_3 , als weisse, amorphe Niederschläge aus Silbernitratlösung durch die entsprechenden Natriumsalze erhalten. Sie sind in Wasser unlöslich, in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich.

Arsensaures Silber, Ag_3AsO_4 , ist ein rother, arsenigsaures Silber, Ag_3AsO_3 , ein gelber Niederschlag.

Schwefelsilber, **Silbersulfid**, Ag_2S , kommt als Silberglanz in der Natur vor und kann künstlich entweder durch Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Silbernitratlösung erhalten werden. Das natürliche Schwefelsilber ist in regulären Octäedern krystallisirt, das künstliche amorph. Beide sind schwarz. Es ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure schwer und unter Zersetzung löslich, in Ammoniak unlöslich.

Trockenes Chlorsilber absorbirt reichlich (nahezu 18 Proc.) Ammoniakgas, welches es schon bei 35° entlässt. Man kann daher den durch Ammoniak entstehenden Körper als leicht zerfallende Verbindung $2\text{AgCl} + 3\text{NH}_3$ auffassen.

Wird frisch gefälltes Silberoxyd mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergossen und durch gelindes Erwärmen verdunstet, so erhält man schwarze Krystalle, wahrscheinlich $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$, welche

in trockenem Zustande bei der leisesten Berührung unter heftiger Explosion sich zersetzen. Diese Verbindung heisst daher Knallsilber.

Zu den silbernen Geräthen und zu Münzen nimmt man nie reines Silber, weil dasselbe zu weich ist, sondern eine Legirung mit Kupfer. Der Gehalt an Silber, das den Werth der Geräthe bedingt, wechselt in verschiedenen Ländern, ist aber meist gesetzlich geregelt. Bei uns verwendet man zu Geräthen eine Legirung von 75 Proc. Silber und 25 Proc. Kupfer und bezeichnet dieselbe als 12löthiges Silber, d. h. in einer Mark = 16 Loth sind 12 Loth reines Silber enthalten. Zu Münzen (Thaler, Mark etc.) wird eine Legirung von $\frac{900}{1000}$ Silber und $\frac{100}{1000}$ Kupfer verwendet.

Charakteristik des Silbers und seiner Verbindungen.

Das Silber bildet mit dem Quecksilber und dem Kupfer eine kleine Gruppe, in welcher das Kupfer das Anfangsglied, das Silber das Endglied ist, während das Quecksilber in der Mitte steht. Das Kupfer tritt nur in sehr wenigen Verbindungen einwerthig auf, und auch in diesen hat es ein grosses Bestreben in die zweite Verbindungsreihe überzugehen; das Quecksilber dagegen tritt gleichmässig als ein- und zweiwerthiges Element auf, mit gleicher Leichtigkeit lässt sich von ihm eine Oxydul- oder eine Oxydverbindung herstellen. Das Silber endlich tritt nur einwerthig auf (vielleicht mit einziger Ausnahme des Superoxydes (AgO_2)). Das Kupfer vereinigt sich noch ziemlich leicht mit Sauerstoff, und seine beiden Oxyde (Cu_2O , CuO) werden beim Glühen nicht in ihre Bestandtheile zerlegt. Das Quecksilber vereinigt sich zwar auch noch mit Sauerstoff, aber schon viel schwieriger, und seine beiden Oxyde (Hg_2O , HgO) werden bei über 400° in Sauerstoff und Metall zersetzt. Das Silber vereinigt sich bei keiner Temperatur mehr mit Sauerstoff. Vom Kupfer ist noch ein Hydrat CuOH , das freilich leicht in das Oxydul übergeht, bekannt, vom Quecksilber und Silber nicht. Die Verbindungen der drei Elemente mit den Halogenen (natürlich nur diejenigen, in denen Cu und Hg einwerthig sind) sind in Wasser unlöslich. Freilich sind die meisten Silberverbindungen in Wasser schwer löslich oder ganz unlöslich (das Nitrat ist leicht löslich).

Ueber die Zugehörigkeit des Kupfers und des Quecksilbers in ihren Oxydverbindungen zur Magnesiumgruppe ist bereits oben gesprochen worden.

Charakteristisch für das Silber ist, dass sich seine Verbindungen sämmtlich mit Ausnahme des Sulfids in Ammoniak lösen.

Erkennung des Silbers in seinen Verbindungen.

In löslichen Silberverbindungen bringt Salzsäure (oder lösliche Chloride) einen weissen, käsigen, am Licht violett sich färbenden Niederschlag von Silberchlorid hervor, der in Wasser und Säuren unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist.

Die bis jetzt abgehandelten Metalle hatten, vielleicht mit einziger Ausnahme des Bleies, höchstens zwei Affinitäten. Dagegen besitzt die in sich fester geschlossene sog. Eisengruppe, Eisen, (Aluminium), Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel, mindestens zwei Affinitäten und reiht sich in diesen ihren Verbindungen wieder enger an die des Magnesiums an. Ausserdem können sie jedoch auch vierwerthig, drei von ihnen (Eisen, Mangan, Chrom) sechswerthig und das Mangan sogar siebenwerthig auftreten. Unter einander besitzen diese Metalle in jeder dieser Verbindungsreihen ganz hervorstechende Aehnlichkeiten, die nach Besprechung der einzelnen Elemente beleuchtet werden sollen.

Eisen Fe.

Atomgewicht 56.

Das Eisen ist ausserordentlich verbreitet auf der Erde. In geringer Menge kommt es überall vor. Metallisch, gediegen, findet es sich nur in Meteoriten, d. h. in Gesteinsmassen, die aus dem Himmelsraum auf die Erde gefallen sind.

Das Eisen hat in der Hitze eine zu grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und zum Schwefel, als dass es in der früheren Periode der Erde, in welcher diese glühend war, hätte metallisch bleiben können.

Das Meteoreisen kommt zwar verbreitet, aber stets in geringer Menge vor. Es enthält immer Nickel und Mangan. Dagegen findet sich das Eisen in grösster Menge in sehr verschiedenartigen Verbindungen und bildet zuweilen ganze Gebirgsmassen.

So kommt es mit Sauerstoff verbunden vor 1) als Eisenoxyd, Fe_2O_3 (Eisenglanz, Rotheisenstein), 2) als Eisenoxydhydrat

und Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Brauneisenstein), 3) als Eisenoxydoxydul, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Magneteisenstein), ferner als Carbonat, FeCO_3 (Spatheisenstein), als Phosphat (Raseneisenstein), als Bisulfid (Schwefelkies, Markassit), endlich mit Arsen (Arsenkies), mit Kupfer und Schwefel (Buntkupfererz), und in geringerer Menge in sehr vielen Silicaten. Die Ackerkrume enthält stets etwas Eisenverbindungen, und im Pflanzen- und Thierorganismus ist es ein unentbehrlicher Bestandtheil. Namentlich das Blut ist reich an Eisen, obwohl die Gesamtmenge des Blutes eines erwachsenen Mannes nicht mehr als ca. $3\frac{1}{2}$ Gramm Eisen enthält.

Zur Darstellung des metallischen Eisens aus den Erzen werden hauptsächlich die Sauerstoffverbindungen (Rotheisenstein, Brauneisenstein, Magneteisenstein) und das Carbonat (Spatheisenstein) verwendet. Die betreffenden Erze werden genügend vorbereitet durch Kohle reducirt.

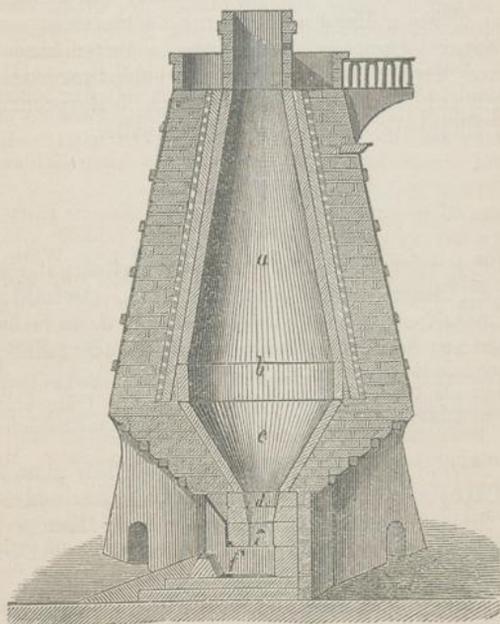


Fig. 27.

Da das Eisen erst in sehr hoher Temperatur aus seinen Sauerstoffverbindungen reducirt wird, man also eine lebhaftere Verbrennung unterhalten muss, was nur durch einen starken Luftzug geschehen kann, so würde die Luft das noch glühende Eisen oxydiren, wenn es nicht durch irgend welche Mittel vor dem Zutritt derselben geschützt würde. Diesen Schutz giebt man dem Eisen dadurch, dass man es sich mit einer Decke leicht schmelzbaren Silicats umhüllen lässt, dass man eine sog. Schlacke erzeugt. Die Eisenerze sind gewöhnlich durch Gangart verunreinigt, meist durch Thon oder Sand, die beide unschmelzbar sind, man setzt daher Stoffe zu, die die Schmelzbarkeit bewirken, gewöhnlich Kalkstein, und nennt diese Stoffe Zuschläge. Die Oefen, in denen das Eisen aus seinen Erzen gewonnen wird, besitzen eine eigenthümliche Form; wegen ihrer Höhe (30–50') heissen sie Hochöfen. Ihre Form zeigt Fig 27.

Die Erze werden erst an der Luft geglüht, um sie porös zu machen, dann zerkleinert, mit Zuschlägen vermengt in mit Steinkohlencoaks abwechselnden Schichten durch die Oeffnung des Hochofens, durch die Gicht, hineingeworfen. Von dort sinken sie allmählig in den weitesten Theil des Ofens (*b*), den Schacht, werden glühend, sinken in immer heissere Stellen des Ofens, bis sie bei *c* (Rast) durch die Kohle reducirt werden. Von dort gelangt das Eisen, welches jetzt schon von geschmolzener Schlacke umgeben ist, in den heissesten Theil des Ofens, nach *d* (Gestell), wo es schmilzt und herabfließt, bei *f* (Herd) sich mit der Schlacke sammelt und alle 12–24 Stunden in viereckige Formen abgezogen wird. Bei *e* münden Oeffnungen in den Ofen (Düsen), durch welche ein Strom heisser Luft durch mächtige Gebläse in den Ofen hineingepresst wird.

In dem Maasse nun, wie das bei *d* geschmolzene Eisen abfließt, sinkt von *c* das reducirt Eisen nach *d*, vom Schacht *a* nach *c* und endlich von der Gicht in den Schacht. Auf diese Weise hat man nur nöthig, in die Gicht stets die Schichten Erz und Kohle einzuschütten, um den Gang im Ofen zu unterhalten.

Das so erhaltene metallische Eisen ist aber durchaus kein reines Eisen, sondern enthält namentlich Kohlenstoff (3–5 Proc.), ausserdem geringe Mengen Silicium, Schwefel und Phosphor. Es heisst Roheisen. Durch seinen Kohlenstoffgehalt erlangt es die Fähigkeit, leichter zu schmelzen und in geschmolzenem Zustande in Formen, deren feinste Falten es beim Erkalten ausfüllt, gegossen werden zu können, und heisst darum auch Gusseisen. Man unterscheidet zwei Arten von Roheisen, graues und weisses. Das graue Roheisen entsteht bei langsamer Erkaltung des geschmolzenen Eisens. Dabei scheidet sich ein Theil des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs als schwarze Graphitblättchen aus und ertheilt dem Eisen eine dunkelgraue Farbe. Das graue Roheisen eignet sich namentlich zu Gusswaaren.

Das weisse Roheisen entsteht bei rascher Abkühlung des geschmolzenen Eisens. Es bleibt der Kohlenstoff mit dem Eisen

chemisch verbunden. Aber auch bei langsamer Abkühlung bildet sich weisses Roheisen, wenn dasselbe erheblichere Mengen Mangan enthält. Das weisse manganhaltige Roheisen eignet sich vorzüglich zur Erzeugung von Stahl. Es zeichnet sich durch seine grossblättrig krystallinische Structur aus und heisst Spiegeleisen.

Wenn man Roheisen in Salzsäure auflöst, so entsteht ein höchst unangenehmer Geruch, der daher rührt, dass der mit dem Eisen chemisch verbundene Kohlenstoff mit dem sich entwickelnden Wasserstoff sich verbindet zu sog. Kohlenwasserstoffen. Weisses Roheisen löst sich vollständig in Salzsäure, dagegen scheidet sich der im grauen Roheisen enthaltene Graphit als solcher ab.

Aus dem Roheisen werden durch Kohleentziehung (Entkohlung) die beiden werthvollen Eisengattungen, Schmiedeeisen und Stahl dargestellt. Alle drei Eisensorten unterscheiden sich nämlich hauptsächlich durch ihren verschiedenen Kohlenstoffgehalt. Das Schmiedeeisen ist das reinste und auch kohlenfreieste Eisen, sein

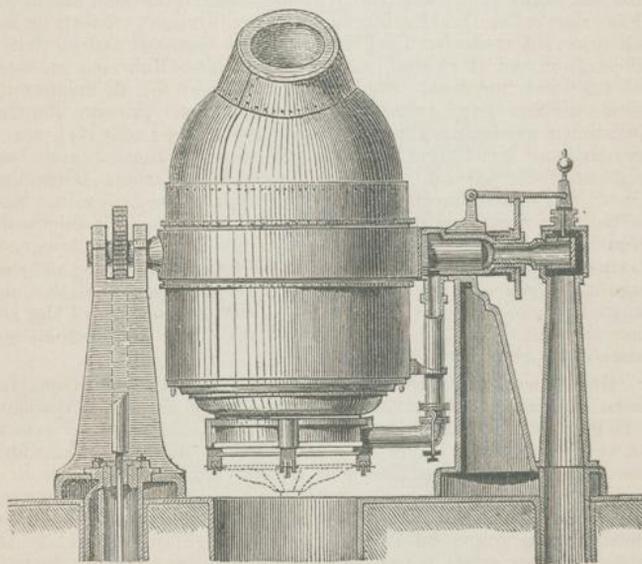


Fig. 28.

Kohlenstoffgehalt beträgt höchstens $\frac{1}{2}$ Proc. Dann folgt der Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Proc., endlich das Gusseisen mit $1\frac{1}{2}$ bis 5 Proc. Kohle.

Das Schmiedeeisen wird dargestellt, indem das Roheisen auf einem Herd geschmolzen und Luft darüber geleitet wird. Dadurch verbrennt zuerst der Kohlenstoff, ferner die anderen in geringerer Menge im Eisen enthaltenen Verunreinigungen, Silicium, Phosphor und Schwefel. Diese Operation wird Frischprocess genannt. Oder man schmelzt das Roheisen in Flammöfen unter Zusatz von Eisenoxyd und rührt die Masse mit Krücken um, bis sie teigig geworden ist (Puddelprocess).

Der Stahl wird entweder aus Schmiedeeisen durch Zusammenglühen mit Kohle dargestellt, indem Schmiedeeisenstäbe in Thonkästen, welche Kohlepulver, Holzasche und Kochsalz enthalten, eine Woche lang geglüht werden. Dabei wird aber die äussere Schicht sehr kohlereich, während die innere unverändertes Schmiedeeisen bleibt. Es werden deshalb mehrere so behandelte Stäbe unter dem Hammer zusammengeschweisst und nach den verschiedensten Richtungen hin durchgearbeitet. Ein solcher Stahl heisst Cementstahl. Jetzt wird der Stahl direct aus dem Roheisen dargestellt nach einem von Bessemer erfundenen Verfahren. In birnenförmige Gefässe (Fig. 28), welche aus schmiedeeisernen Platten zusammengesetzt und mit feuerfestem Thon gefüttert sind, wird geschmolzenes Roheisen gegossen und Luft durchgepresst. Dadurch verbrennen die Beimengungen des Eisens mit einer zuerst kleinen, dann sehr grossen Flamme (Eruptionsperiode), die allmähig wieder kleiner wird. Es verbrennen nämlich auch hier zuerst Schwefel, Phosphor, Silicium und dann Kohlenstoff, die jedes die Flamme eigenthümlich färben. Betrachtet man diese Flamme durch einen Spectralapparat, so beobachtet man die hellen Linien eines jeden Elements, schliesslich des Kohlenstoffs allein. Ein Arbeiter beobachtet nun die aus der Birne aufsteigende Flamme durch den Spectralapparat, und sobald die für Kohlenstoff charakteristischen grünen Linien des Spectrums verschwinden und ein continuirliches Spectrum sich zu bilden beginnt, wird das Gefäss abgestellt und der nun fertige flüssige Stahl in Formen gegossen. Er heisst Bessemerstahl.

Das Schmiedeeisen ist hellgrau, hat das spec. Gew. 7.7, nimmt eine hohe Politur an, ist sehr dehnbar und zähe, erweicht in Hellrothgluth und lässt sich schweissen, schmilzt aber erst in hellster Weissgluth. Wenn es gehämmert ist, hat es ein körniges, wenn es gewalzt ist, ein faseriges Gefüge. Faseriges Schmiedeeisen ist widerstandsfähiger gegen Bruch, als körniges und daher geschätzter. Wenn aber ein solches Schmiedeeisen sehr häufigen Erschütterungen ausgesetzt ist, wie das zu Hängebrücken und Eisenbahnaxen verwendete Eisen, so geht es aus dem faserigen Zustand allmähig in den körnigen über und bricht.

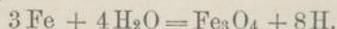
Der Stahl ist hellgrau und feinkörnig, hat das spec. Gew. 7.6—7.8, lässt sich schweissen und ist sehr biegsam. Wenn er aber zur Rothgluth erhitzt und dann rasch abgekühlt wird, so wird er sehr hart und spröde (Löschen des Stahls). Seine Härte und Sprödigkeit können in jedem beliebigen Grade ihm wieder genommen

werden durch abermaliges Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur und langsames Erkaltenlassen (Anlassen des Stahls), und zwar nehmen beide Eigenschaften um so mehr ab, je höher er zum zweiten Male erhitzt worden ist. War der gehärtete Stahl polirt worden, so nimmt er beim Anlassen durch oberflächliche Oxydation eine je nach der Temperatur wechselnde Farbe an (Anlaufen des Stahls).

Das Gusseisen ist auch nach langsamem Erkalten hart und spröde. Es ist dunkelgrau gefärbt und schmilzt von allen Eisengattungen am leichtesten.

Chemisch reines Eisen stellt man dar durch Reduction von reinem Eisenoxyd oder Eisenchlorür oder oxalsaurem Eisen mittelst Wasserstoff (*Ferrum hydrogenio reductum*). Dabei erhält man, wenn die Reductionstemperatur unter Rothgluth war, ein schwarzes Pulver von so grosser Feinheit, dass es, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, glühend wird und zu Eisenoxyd verbrennt (pyrophorisches Eisen). Es ist daher nöthig, die Reduction des Eisenoxyds durch Wasserstoff bei sehr hoher Temperatur sich vollziehen zu lassen. Das reine Eisen ist fast silberweiss, höchst politurfähig, sehr weich, aber nicht so zähe wie das Schmiedeeisen. Sein spec. Gewicht ist 7.78. Es schmilzt erst in der höchsten Weissgluth.

Das Eisen bleibt an trockener Luft unverändert, aber an feuchter Luft rostet es. Dabei verwandelt es sich durch den Einfluss des Sauerstoffs, der Kohlensäure und der Feuchtigkeit der Luft zuerst in Eisencarbonat, welches jedoch sofort sich höher oxydirt und in Eisenoxydhydrat übergeht. An der Luft erhitzt, überzieht es sich mit einer Schicht von Oxyduloxyd, welche beim Hämmern desselben abspringt (Hammerschlag). In der Rothgluth zersetzt Eisen das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Eisenoxyduloxyd:



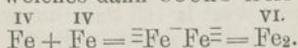
Das Eisen wird bei Berührung mit einem Magneten selbst magnetisch, weiches Eisen schneller als Stahl. Entfernt man den Magneten wieder, so verliert weiches Eisen sofort seinen Magnetismus, Stahl bleibt magnetisch. Der Magnetismus nimmt ab mit steigender Temperatur, und glühendes Eisen ist unempfindlich gegen den Magneten.

Als Arzneimittel wird auch höchst fein gepulverte

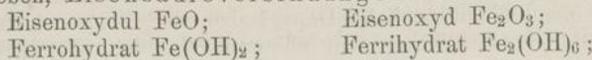
Schmiedeeisenfeile unter dem Namen *Ferrum pulveratum* oder *Limatura ferri* benutzt. Dieses Eisenpulver ist ein graues, schweres, schwach glänzendes Pulver, welches vor Luft und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden muss.

In Salzsäure und Schwefelsäure ist das Eisen unter Wasserstoffentwicklung leicht löslich. Zugleich entstehen, wenn das Eisen kohlehaltig war, Kohlenwasserstoffe, die dem Wasserstoff einen übeln Geruch verleihen. In concentrirter Salpetersäure ist das Eisen unter stürmischer Stickstoffoxydentwicklung löslich. Wenn man aber eine Eisenplatte in Berührung mit einem Platindraht in concentrirte Salpetersäure taucht, oder wenn man die Eisenplatte vorher für einen Augenblick in Salpetersäure taucht, schnell herauszieht und abwäscht, so wird sie vollständig unempfindlich gegen Salpetersäure, wird gar nicht durch dieselbe angegriffen (Passivität des Eisens).

Das Eisen tritt in drei Verbindungsreihen auf. In der einen erscheint es als zweiwerthiges Metall und schliesst sich als solches den Metallen der Magnesiumgruppe an, mit welcher es alsdann sehr grosse Aehnlichkeit zeigt. In der zweiten Verbindungsreihe dagegen tritt es vierwerthig auf. Allein stets sind alsdann zwei Eisenatome mit je einer Affinität an einander gebunden, so dass es immer als Doppelatom erscheint, welches dann sechs freie Valenzen besitzt:



In der dritten Reihe endlich, welche jedoch sehr unbeständig ist, erscheint es sogar (als einfaches Atom) mit sechs Valenzen und bildet eine Säure, die Eisensäure, deren Kaliumsalz die Zusammensetzung K_2FeO_4 besitzt, wie schwefelsaures Kalium K_2SO_4 , mit dem es wahrscheinlich isomorph ist. Man bezeichnet nun die Verbindungen des Eisens, in denen dasselbe zweiwerthig ist, als Eisenoxydulverbindungen, Ferroverbindungen, diejenigen dagegen, in denen es als sechswerthiges Doppelatom erscheint, als Eisenoxydverbindungen, Ferriverbindungen. Die Verbindungen der letzten Reihe heissen, wie bereits angegeben, Eisensäureverbindungen. Demnach sind



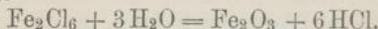
Eisenchlorür FeCl_2 ;
 Ferrosulfat FeSO_4 ;

Eisenchlorid Fe_2Cl_6 ;
 Ferrisulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ etc.

Verbindungen des Eisens.

Eisenchlorür, FeCl_2 , wird wasserfrei erhalten durch Ueberleiten von Salzsäuregas über erhitztes Eisen und stellt dann eine weisse, schmelzbare, in Rothgluth in sechsseitigen Blättchen sublimirende Masse dar. Durch Auflösen von Eisen in wässriger Salzsäure und Abdampfen der Lösung bei Vermeidung des Luftzutritts erhält man die Verbindung $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in hellgrünen, zerfliesslichen, monosymmetrischen Prismen (*Ferrum chloratum*), die nicht ohne Zersetzung von ihrem Wassergehalt befreit werden können. Das Eisenchlorür oxydirt sich leicht an der Luft. Mit Chloralkalium und Chlorammonium bildet es Doppelverbindungen.

Eisenchlorid, Fe_2Cl_6 , wird wasserfrei durch mässiges Erhitzen von Eisen in einem Chlorstrom erhalten und stellt braune, grünschillernde, metallglänzende, sechsseitige Blättchen dar. Durch Auflösen von Eisen in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure und Abdampfen der Lösung bis zum spec. Gew. 1.67 erhält man eine gelbe, krystallinische Masse, *Ferrum sesquichloratum*, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, welche zerfliesslich und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Durch weiteres Eindampfen bis zur Syrupconsistenz erhält man das Salz $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ in gelbrothen rhombischen, sehr zerfliesslichen Tafeln. Beim Erhitzen zersetzt es sich zum Theil, indem neben Wasser Salzsäure entweicht, dann sublimirt wasserfreies Eisenchlorid, und es bleibt Eisenoxyd zurück:



Die Lösung des Eisenchlorids löst frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in grosser Menge auf. Das Eisenchlorid bildet viele Doppelsalze mit anderen Chloriden.

Eisenjodür, FeJ_2 . Eisenfeile (3 Th.) mit Wasser und Jod (8 Th.) erwärmt, liefert nach dem Verdampfen des überschüssigen Wassers $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (*Ferrum jodatium*), eine hellgrüne Krystallmasse.

Eisencyanür und **Eisencyanid** sind nicht bekannt, dagegen kennt man eigenthümliche Doppelsalze der beiden Cyanverbindungen des Eisens mit anderen Cyaniden, in denen

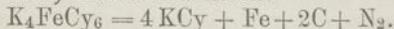
das Eisen durch die gewöhnlichen Erkennungsmittel gar nicht entdeckt werden kann, die deshalb auch kaum als eigentliche Doppelverbindungen betrachtet werden dürfen (vergl. org. Chemie).

Das Eisencyanür, welchem die Zusammensetzung FeCy_2 zukommen müsste, verbindet sich nämlich mit 4 Mol. Cyankalium, $\text{FeCy}_2 + 4\text{KCy}$ zu Kaliumeisencyanür, welches mit Salzsäure versetzt, eine eigenthümliche Säure $\text{FeCy}_2 + 4\text{HCy}$ liefert, die nicht nach Blausäure riecht und auch die für Blausäure charakteristischen Reactionen nicht zeigt. Diese Säure muss daher als eigenthümliche Säure aufgefasst werden. Um dies auch durch die Schrift anzudeuten, schreibt man die beiden eben erwähnten Verbindungen nicht $\text{FeCy}_2 + 4\text{KCy}$ und $\text{FeCy}_2 + 4\text{HCy}$, sondern K_4FeCy_6 , H_4FeCy_6 , und nennt sie Ferrocyankalium, Ferrocyanwasserstoffsäure. Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist demnach eine vierbasische Säure, deren vier Wasserstoffatome nicht nur durch ein und dasselbe Metall, sondern auch durch zwei verschiedene Metalle ausgetauscht werden können.

Wie das Eisencyanür mit vier Mol. Cyankalium oder anderen Cyaniden solche eigenartige Verbindungen zu liefern im Stande ist, so vermag das Eisencyanid, dem die Zusammensetzung Fe_2Cy_6 zukommen müsste, wenn es in isolirtem Zustande existirte, mit 6 Mol. Cyankalium oder anderen Cyanmetallen ähnliche Verbindungen zu liefern, z. B. $\text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 6\text{KCy}$. Auch diese Verbindungen werden durch Salzsäure oder Schwefelsäure derart zersetzt, dass eine eigenthümliche Säure $\text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 6\text{HCy}$ entsteht, die gleichfalls durchaus nichts mit der Blausäure gemein hat. Man nennt diese Verbindungen Ferricyanverbindungen und schreibt sie analog den Ferrocyanverbindungen. Also: Ferricyankalium, $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, Ferricyanwasserstoffsäure, $\text{H}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$.

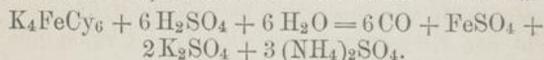
Ferrocyankalium, K_4FeCy_6 , *Kalium ferrocyanatum*, Gelbes Blutlaugensalz, entsteht, wenn Eisen oder Eisenverbindungen mit Cyankaliumlösung behandelt werden. Im Grossen wird es dargestellt, indem man Abfälle thierischer Stoffe, wie Horn, Klauen, Lederabfälle, Fleisch, eingetrocknetes Blut etc. mit Pottasche und Eisen zusammen glüht. Dabei entsteht durch den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der thierischen Stoffe und durch die Pottasche Cyankalium,

während der Schwefel der thierischen Stoffe sich mit dem Eisen zu Schwefeleisen verbindet. Erst wenn die Masse mit Wasser behandelt wird, bildet sich durch die Einwirkung des Schwefeleisens auf das Cyankalium Ferrocyankalium, welches durch Abdampfen der Lösung gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Es krystallisirt in gelben quadratischen Säulen mit 3 Mol. Krystallwasser, ist in 3—4 Theilen kalten Wassers löslich, verliert bei 100° sein Krystallwasser und zersetzt sich in Rothglühhitze in Cyankalium, Stickstoff, Kohle und Eisen:



Beim Erwärmen mit mässig concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt, indem die Hälfte des Cyans als Blausäure entweicht und neben Kaliumsulfat eine in Wasser unlösliche Verbindung $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ zurückbleibt:

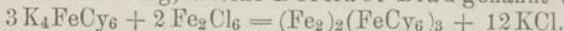
$2 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{HCy}$,
concentrirte Schwefelsäure zersetzt es dagegen in Kohlenoxyd, Kaliumsulfat, Eisensulfat und Ammoniumsulfat:



Durch concentrirte Salzsäure erhält man die Ferrocyanwasserstoffsäure, H_4FeCy_6 , eine in langen, gelblich weissen Prismen krystallisirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, an der Luft schnell durch Zersetzung blau werdende Säure.

Von den anderen Ferrocyanverbindungen erwähnen wir nur, dass die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind, die der anderen Metalle dagegen unlöslich. Das Ferrocyankupfer ist eine rothbraune Fällung, die für Kupfer charakteristisch ist, weshalb das gelbe Blutlaugensalz ein Mittel zur Erkennung von Kupfer in seinen Verbindungen bildet.

Setzt man Eisenchlorid oder ein lösliches Ferrisalz zu einer Lösung von Ferrocyankalium, so erhält man eine dunkelblaue, in sehr verdünnten Lösungen anfangs grün erscheinende Fällung, welche Berliner Blau genannt wird:

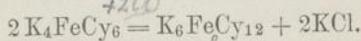


Das Berliner Blau $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ ist ein tiefblaues, hygroskopisches Pulver, das beim Zusammendrücken einen kupferähnlichen Glanz annimmt. Das Handelsproduct ist stets kaliumhaltig. Durch Kali- und Natronlauge wird es in Blutlaugensalz und

Eisenoxydhydrat zersetzt. Auf Zusatz eines Eisenoxydsalzes zu überschüssigem Ferrocyankalium entsteht ein tiefblauer Niederschlag, der in reinem Wasser mit blauer Farbe löslich, in salzhaltigem Wasser dagegen unlöslich ist, lösliches Berliner Blau $K_2Fe_2(FeCy_6)_2$.

Leitet man Chlor durch eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes, so erhält man eine braungelbe Lösung, welche beim Abdampfen

Ferricyankalium, $K_3Fe_2Cy_{12}$, oder Rotheres Blutlaugensalz liefert:



Es bildet rothe rhombische Säulen, die in Wasser leicht löslich sind, aber in wässriger Lösung am Licht sich bald zersetzen. Durch concentrirte Salzsäure erhält man daraus die Ferricyanwasserstoffsäure, $H_6Fe_2Cy_{12}$, in braunen Krystallnadeln, die ebenfalls in wässriger Lösung sich schnell zersetzen.

Auf Zusatz einer Eisenoxydulsalzlösung zur Lösung des rothen Blutlaugensalzes entsteht eine tiefblaue Fällung, welche dem Berliner Blau sehr ähnlich ist, $Fe_3Fe_2Cy_{12}$, und Turnbull's Blue genannt wird.

Durch Eisenoxydsalzlösungen entsteht in einer verdünnten Lösung des Ferricyankaliums keine Fällung, nur wird die Lösung dunkel gefärbt. Desgleichen bewirken Eisenoxydsalzlösungen in einer Lösung von Ferrocyankalium nur eine hellblaue Fällung, die leicht von der tiefblauen des Berliner Blaus unterschieden werden kann. Auf diese Weise kann man sehr leicht Eisenoxydulverbindungen von Eisenoxydverbindungen unterscheiden.

Eisenoxydul, FeO , ist ein schwer rein zu erhaltendes schwarzes Pulver.

Eisenoxydulhydrat, Ferrohydrat, $Fe(OH)_2$, wird auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu einer Eisenoxydulsalzlösung erhalten. Es ist ein weisser Niederschlag, der bei Luftzutritt durch Oxydation sich sehr bald grün, dann schwarz und endlich rothbraun färbt.

Eisenoxyd, Fe_2O_3 , kommt vielfach in der Natur vor und ist ein wichtiges Eisenerz. In krystallisirtem Zustande (hexagonal) heisst es Eisenglanz, in krystallinischem Rotheisenstein, Blutstein, rother Glaskopf, je nach der Art des Vorkommens. Künstlich wird es dargestellt durch Glühen

des Eisenoxydhydrats und ist dann ein dunkel rothbraunes Pulver. Es löst sich sehr schwierig in Säuren.

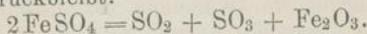
Eisenoxydhydrat, Ferrihydrat, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, *Ferrum oxydatum fuscum*, wird auf Zusatz von Ammoniak zu einer Eisenoxydsalzlösung als rothbrauner, voluminöser Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkalien unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser giebt das Ferrihydrat Wasser aus, wird dichter und hat dann die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$. Der in der Natur vorkommende Brauneisenstein ist eine Verbindung von Eisenoxyd und Ferrihydrat: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat ist in Eisenchlorid und essigsauerm Eisenoxyd in grosser Menge löslich. Eine solche Lösung lässt im Dialysator (vergl. bei Kieselsäure S. 173) fast alles Eisenchlorid oder essigsaurer Eisenoxyd diffundiren, und es bleibt eine wässrige Lösung von Eisenoxydhydrat zurück. Aus einer solchen Lösung fallen geringe Mengen von Alkalien, Säuren oder Salzen sofort alles Eisenoxydhydrat gallertartig heraus.

Eisenoxyduloxyd, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, kommt in der Natur in blauschwarzen Octaedern regulär krystallisirt als Magneteisenstein vor. Es bildet sich als schwarzgranes Pulver, wenn Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet wird. Auch der Hammerschlag besteht zum grössten Theil aus Eisenoxyduloxyd. Der Magneteisenstein bildet den natürlichen Magneten. Es ist auch ein dem Eisenoxyduloxyd entsprechendes Hydrat bekannt.

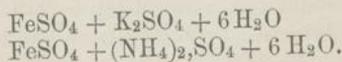
Eisensulfat, Ferrosulfat, *Ferrum sulfuricum*, Eisen-
vitriol, Grüner Vitriol, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, wird im Grossen durch Zersetzung von Schwefelkies dargestellt. Die Schwefelkiese werden angefeuchtet längere Zeit an der Luft liegen gelassen, wobei sie sich zu Eisensulfat oxydiren. Man laugt die Masse mit Wasser aus und lässt krystallisiren. Rein erhält man den Eisenvitriol durch Auflösen von Eisendraht in Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung bis zur Krystallisation. Das Eisensulfat krystallisirt in grossen, hellgrünen, monosymmetrischen Prismen mit 7 Mol. Krystallwasser, die an trockener Luft durch Verlust eines Theils ihres Krystallwassers verwittern, an feuchter Luft dagegen durch Sauerstoffabsorption sich oxydiren und mit einer gelben

Schicht (basischem Ferrisulfat) sich bedecken. Bei gew. Temp. ist es in $1\frac{1}{2}$ Theilen Wasser löslich, bei 100° in $\frac{1}{2}$ Theile. Die Krystalle verlieren bei 100° leicht 6 Molecüle Wasser, dagegen das siebente erst bei 300° , und das alsdann wasserfreie Salz bildet ein weisses Pulver, das an der Luft allmähig Feuchtigkeit anzieht und wieder grün wird. In der Rothgluth zersetzt es sich in Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid, welche entweichen, während Eisenoxyd zurückbleibt:



Darauf beruht die Darstellung der Nordhäuser oder rauchenden Schwefelsäure (s. S. 103).

Die verschiedenen feste Bindung der 7 Molecüle Krystallwasser und die Krystallform stellen das Eisensulfat neben die Sulfate des Magnesiums und Zinks. Noch deutlicher tritt diese Analogie hervor in den Doppelsalzen, welche der Eisenvitriol mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat bildet, die (wie die Doppelsalze jener Sulfate) die Zusammensetzung besitzen:



Diese Doppelsalze sind viel beständiger als das Eisensulfat selbst, sie verwittern nicht an trockener Luft und oxydiren sich nicht an feuchter. Zu chemisch analytischen Zwecken zieht man daher namentlich das Eisen-Ammoniumsulfat dem Eisenvitriol vor.

Man kann aber auch den Eisenvitriol selbst gegen die Einflüsse der Luft widerstandsfähiger machen, wenn man die Krystalle mit Alkohol abwäscht, oder noch besser das Eisensulfat durch Alkohol aus seiner Lösung fällt. Man erhält ein hellgrünes Krystallpulver, das sich an der Luft kaum oxydirt.

Vermischt man Mischungen von Magnesium-, Zink- und Eisensulfat, so erhält man Krystalle, welche je nach dem Verhältniss der einzelnen Sulfate zu einander in der Lösung alle drei Metalle in wechselnden Mengen enthalten. Ein solches Zusammenkrystallisiren verschiedener Stoffe ist ein gutes Erkennungsmittel für den Isomorphismus. Aber auch Kupfersulfat krystallisirt in beliebigen Verhältnissen mit dem Eisensulfat, wenn Lösungen beider Salze mit einander gemischt werden, obwohl der Kupfervitriol nur 5 Mol. Krystallwasser enthält. Eine solche isomorphe Krystallmischung

hat bei überschüssigem Eisenvitriol die Form des Eisenvitriols und auch die entsprechende Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{Cu})\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, (d. h. das Kupfersulfat enthält für seinen Theil ebenfalls 7 Mol. Krystallwasser) dagegen bei überschüssigem Kupfervitriol die Form dieses Salzes und 5 Mol H_2O , also $\text{Cu}(\text{Fe})\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, (vergl. Kupfersulfat S. 264).

Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, wird als weisse Masse erhalten, wenn eine Auflösung von Eisenoxyd in Schwefelsäure abgedampft wird. Es ist in Wasser nach längerer Berührung löslich, in concentrirter Schwefelsäure unlöslich. Eine an der Luft offen stehende Lösung von Eisenvitriol scheidet allmählig ein braungelbes Pulver aus, welches ein Gemenge verschiedener basischer Ferrisulfate ist.

Das Ferrisulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalien regulär krystallisirende Doppelsalze, die für die Metalle der Eisengruppe charakteristisch sind und deren ausgezeichnetster Vertreter das Aluminium-Kaliumsulfat ist. Die ganze Klasse dieser Doppelsalze heisst Alaune und besitzt folgende Zusammensetzung:

Eisenkaliumalaun: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Eisennatriumalaun: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

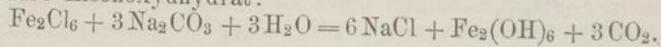
Eisenammoniumalaun: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Die Eisenalaune sind ziemlich unbeständig, die Charakteristik der Gruppe werden wir beim Aluminium kennen lernen.

Eisencarbonat, Ferrocarbonat, FeCO_3 , kommt in der Natur als Spatheisenstein in fast farblosen, hexagonalen Krystallen (isomorph dem Kalkspath, dem Magnesit, dem Zinkspath) vor. Auf Zusatz von Natriumcarbonat zu einer Eisenoxydulsalzlösung erhält man eine weisse, voluminöse Fällung, die wahrscheinlich Eisencarbonat ist, die sich jedoch sehr rasch unter Kohlensäureentwicklung zu Eisenoxhydrat oxydirt.

Das Eisencarbonat ist in reinem Wasser unlöslich, in kohlensäurehaltigem dagegen ein wenig löslich, und so ist es in manchen Mineralquellen, den sog. Eisen- oder Stahlwässern, enthalten.

Auf Zusatz von Natriumcarbonat zu einer Eisenoxydulsalzlösung erhält man sogleich unter Entwicklung von Kohlensäure Eisenoxhydrat:



Das sich bildende Ferricarbonat zersetzt sich also sofort.

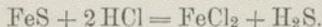
Ferrophosphat, *Ferrum phosphoricum*, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, kommt in der Natur unter dem Namen Vivianit vor. Es wird als ein weisser, amorpher Niederschlag erhalten, wenn gewöhnliches Natriumphosphat zu einer neutralen Eisenoxydulsalzlösung hinzugefügt wird. An der Luft oxydirt es sich schnell und wird blau. Das in der Medicin angewendete Eisenphosphat ist ein theilweis oxydirtes Salz, enthält Eisenoxyduloxyd.

Ferriphosphat, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ist ein durch Natriumphosphat in Eisenoxydsalzlösung hervorgebrachter gelblich-weisser Niederschlag, der in Wasser und Essigsäure unlöslich, in anderen Säuren leicht löslich ist.

Ferripyrophosphat, *Ferr. pyrophosphoricum*, $(\text{Fe}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, ist ein durch Natriumpyrophosphat in Eisenoxydsalzlösungen hervorgebrachter weisser Niederschlag. Dieses Salz in citronensaurem Ammoniak gelöst ist officinell.

Ferrosilicat ist ein grünes, **Ferrisilicat** ein gelbes Glas. Mit gewöhnlichem Glase zusammengesmolzen färben daher Eisenoxydulverbindungen dasselbe grün, Eisenoxydsalze hellgelb.

Eisensulfid, FeS . Eisen verbindet sich sehr leicht mit Schwefel. Eisenfeilspähne und Schwefelblumen innig gemengt vereinigen sich nach wenigen Tagen, wenn man sie unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Eisen und Schwefel zusammengesmolzen verbinden sich unter Feuererscheinung. So dargestellt bildet das Schwefeleisen eine grauschwarze, harte, spröde Masse, die durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung sich zersetzt und daher zur Darstellung von Schwefelwasserstoff benutzt wird:



Dasselbe Eisensulfid, FeS , entsteht auch, wenn eine Eisenoxydulsalzlösung oder auch eine Eisenoxydsalzlösung mit Schwefelammonium versetzt wird (in letzterem Falle unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel). Es ist alsdann ein sammetschwarzes Pulver, das in feuchtem Zustande sich schnell oxydirt (es absorbirt 4 Atome O und verwandelt sich in FeSO_4), in Säuren unter Zersetzung sehr leicht löslich ist und daher aus saurer Lösung nicht gefällt werden kann.

Eisenbisulfid, FeS_2 , kommt in der Natur regulär krystallisirt als Schwefelkies und in rhombischen Krystallen als Wasserkies, Markasit, vor. In starker Rothgluth entlässt das Eisenbisulfid einen Theil des Schwefels.

Es sind auch Verbindungen des Eisens mit Stickstoff, Fe_2N , mit Phosphor, FeP und Fe_2P , und mit Kohlenstoff, FeC_2 , bekannt.

Beim Zusammenschmelzen von Eisen mit Salpeter, beim Durchleiten eines starken Chlorstroms durch Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt ist, und endlich beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch concentrirte Kalilauge, wenn als positive Elektrode ein Eisenstab benutzt wird, entsteht eisensaures Kalium, K_2FeO_4 , welches tiefrothe Krystalle bildet, in Wasser mit tiefrother Farbe löslich ist, sich darin aber bald unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt. Die freie Eisensäure ist nicht bekannt.

Auf den Organismus wirken Eisenverbindungen in kleinen Gaben adstringirend und vermehren den Eisengehalt des Blutes.

Charakteristik des Eisens und seiner Verbindungen.

Das Eisen steht, soweit es als bivalentes Element Verbindungen eingeht (in seinen Oxydulverbindungen) vollständig innerhalb der Magnesiumgruppe und ist den ersten Gliedern dieser Gruppe weit ähnlicher als z. B. Cadmium, Blei. Es verbindet sich leicht mit Sauerstoff, zersetzt in der Glühhitze das Wasser, sein Sulfat besitzt 7 Mol. Krystallwasser, die Doppelsulfate mit den Sulfaten der Alkalien sind leicht darstellbar und sehr stabil. Dagegen tritt uns beim Eisen zum ersten Male ein Metall entgegen, welches ein sechswerthiges Doppelatom liefert, als solches die beständigsten Verbindungen bildet und so eine besondere Metallgruppe als erstes Glied eröffnet. Endlich tritt es als säurebildendes Element noch auf und steht, was Zusammensetzung und Krystallform der Salze (eisensaure Salze, Ferrate) betrifft, der Schwefelgruppe nahe. Diese Verbindungen sind jedoch wegen ihrer sehr leichten Zersetzbarkeit

wenig gekannt, wir werden analogen Salzen beim Chrom begegnen.

In ihren charakteristischen Reaktionen unterscheiden sich die Eisenoxydulverbindungen von den Eisenoxydverbindungen ganz wesentlich. Sie können leicht in einander übergeführt werden. Durch oxydirende Mittel (Salpetersäure, Chlor bei Gegenwart von Wasser etc. und allmählich schon durch den Sauerstoff der Luft) gehen die Oxydulverbindungen in Oxydverbindungen über, umgekehrt werden die Oxydverbindungen in Oxydulverbindungen übergeführt durch reducirende Mittel (Schwefligsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff, nascirenden Wasserstoff etc.). Eisensäureverbindungen brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden.

1) Kali- und Natronlauge und Ammoniak erzeugen in den Ferroverbindungen einen weissen, schnell grün werdenden Niederschlag von Ferrohydrat, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, in Ferriverbindungen einen rothbraunen, voluminösen Niederschlag von Ferrihydrat, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$.

2) Die Carbonate der Alkalien erzeugen in Ferrosalzen einen weissen, schnell sich oxydirenden und rothbraun werdenden Niederschlag, in Ferrisalzen nur Ferrihydrat, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$.

3) Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren Lösungen der Ferrosalze keine Fällung, in denen der Ferrisalze Abscheidung von Schwefel, wegen der Reduction derselben zu Ferrosalz. In neutralen Lösungen entsteht im ersteren Falle eine geringe Fällung von Eisensulfid, FeS .

4) Schwefelammonium erzeugt in den Salzen beider Reihen einen schwarzen Niederschlag von Eisensulfid, FeS .

5) Ferrocyankalium erzeugt in Ferrosalzen einen weissen, an der Luft schnell blau werdenden Niederschlag, in Ferrisalzen einen tiefblauen Niederschlag von Berliner Blau.

6) Ferricyankalium erzeugt in Ferrosalzen einen tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blue, in Ferrisalzen nur eine Braunfärbung, keine Fällung.

7) Sulfoeyankalium bewirkt in Ferrosalzen keine Veränderung, in Ferrisalzen eine tiefrothe Färbung.

8) Natriumphosphat erzeugt in Ferroverbindungen

eine weisse, an der Luft blau werdende Fällung, in Ferriverbindungen eine weisse Fällung.

9) Gerbstoff verändert Ferrosalze anfangs nicht, allmählig scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab. In Ferrisalzen dagegen entsteht sofort eine blauschwarze Fällung (Dinte).

Aber durch alle diese Reagentien kann das Eisen weder in dem gelben noch in dem rothen Blutlaugensalz nachgewiesen werden, vielmehr sind diese gerade durch Eisensalze am leichtesten zu erkennen, und zwar erzeugen in gelbem Blutlaugensalz Ferrisalze, in rothem Blutlaugensalz Ferrosalze eine tiefblaue Fällung.

Aluminium Al.

Atomgewicht 27.4.

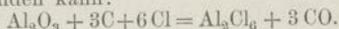
Das Aluminium kommt ebenso verbreitet wie das Eisen auf der Erde vor. Es findet sich nie gediegen, selten als Oxyd (Rubin, Saphir, Korund, Smirgel) und als Hydrat (Diaspor), häufig als Silicat (Thon), und namentlich mit anderen Metallsilicaten verbunden (Feldspath, Glimmer, welche die Hauptbestandtheile ganzer Gebirgsmassen bilden). Endlich kommt es noch als Fluorid mit Fluornatrium verbunden unter dem Namen Kryolith vor.

Das Aluminiummetall wird durch Glühen des Aluminiumchlorids oder besser der Doppelverbindung von Aluminiumchlorid-Natriumchlorid mit metallischem Natrium dargestellt. Das Aluminium ist ein fast silberweisses Metall, von hohem Glanz, sehr dehnbar und zähe, so dass es sich zu dünnem Blech auswalzen und zu feinem Draht ausziehen lässt. Sein spec. Gewicht ist 2.67, also sehr klein, viermal so klein als das des Silbers. In der Rothgluth schmilzt es. An der Luft hält es sich unverändert, selbst beim Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt oxydirt es sich nicht merklich. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen, von Schwefelsäure in der Hitze gelöst, dagegen löst es sich leicht unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure, in Kali- und in Natronlauge.

Vom Aluminium ist nur eine Reihe von Verbindungen bekannt, und zwar die der Eisenoxydreihe entsprechende. Das Aluminium tritt also nur als Doppelatom auf, Al_2 , und ist als solches sechswerthig.

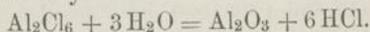
Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6 , wird entweder durch Erhitzen von Aluminium in einem Chlorstrome erhalten, oder durch starkes Glühen eines Gemenges von Aluminiumoxyd und Kohle in einem Chlorgasstrom.

Wenn auch das Aluminiumoxyd durch Kohle allein selbst in den höchsten Temperaturen nicht reducirt wird, so tritt diese Reduction doch ein, wenn zugleich das entstehende Aluminium mit Chlor sich verbinden kann:



Wir haben dieselbe Erscheinung schon beim Bor (S. 156) und beim Silicium S. 171) kennen gelernt.

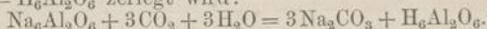
Das Aluminiumchlorid ist eine weisse, krystallinische, leicht sublimirende Masse, die an der Luft schnell zerflieset. Krystallwasserhaltiges Aluminiumchlorid, $Al_2Cl_6 + 12H_2O$, entsteht, wenn man Aluminiumhydrat in Salzsäure auflöst und die Lösung verdampft. Alsdann bildet es schnell zerfliessliche Krystalle, die von ihrem Krystallwasser nicht ohne Zersetzung befreit werden können. Beim Erhitzen geben dieselben nämlich Wasser und Salzsäure ab und hinterlassen Aluminiumoxyd:



Das Aluminiumchlorid bildet mit sehr vielen Chloriden Doppelverbindungen, von denen wir nur die mit Natriumchlorid, $Al_2Cl_6 + 2NaCl$, erwähnen, welche erhalten wird, wenn Aluminiumoxyd mit Kohle und Kochsalz gemengt und über das glühende Gemenge Chlor geleitet wird. Es ist schwerer flüchtig und nicht so leicht zerfliesslich als das Aluminiumchlorid selbst und dient jetzt allgemein zur Darstellung des Aluminiummetalls im Grossen.

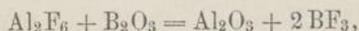
Aluminiumfluorid, Al_2F_6 , entsteht durch Einwirkung von Flusssäuregas auf stark erhitztes Aluminiumoxyd und ist ein in Rhomboëdern krystallisirender, in Wasser unlöslicher Körper. Eine Doppelverbindung mit Natriumfluorid, $Al_2F_6 + 6NaF$, ist der in mächtigen Lagern in Grönland vorkommende Kryolith. Der Kryolith wird durch Glühen mit Kalk zersetzt. Es entsteht Fluorcalcium (Flussspath CaF_2) und sog. Natriumaluminat (s. später), $Na_6Al_2O_6$, welches in Wasser löslich ist und seinerseits durch Ein-

leiten von Kohlensäure in Natriumcarbonat und Aluminiumhydrat $\text{Al}_2(\text{OH})_6 = \text{H}_6\text{Al}_2\text{O}_6$ zerlegt wird:



Darauf beruht eine Darstellungsmethode von Soda aus Kryolith im Grossen (s. S. 220).

Aluminiumoxyd, Thonerde, Al_2O_3 , kommt in der Natur in hexagonalen Prismen krystallisirt vor, entweder farblos (Korund) oder durch geringe Beimengungen (von Chrom- oder Kobaltverbindungen) roth oder blau gefärbt (Rubin und Saphir), oder endlich in unreinem Zustande, kieselsäure- und eisenhaltig (Smirgel). Dargestellt wird es durch Glühen von Aluminiumhydrat und ist dann ein weisses, amorphes Pulver, das im Knallgasgebläse schmilzt. Man kann es auch durch Glühen von Aluminiumfluorid mit Borsäureanhydrid bis zur Weissgluth krystallisirt erhalten. Dabei entsteht gasförmiges Borfluorid, welches entweicht:



während reines Aluminiumoxyd zurückbleibt.

Das krystallisirte Aluminiumoxyd ist nächst dem Diamanten der härteste Körper, weshalb der Smirgel als Pulver zum Schleifen von Glas vielfache Verwendung findet. Ferner ist das krystallisirte und auch das stark geglühte Aluminiumoxyd in Säuren vollständig unlöslich und kann nur durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat, KHSO_4 , oder mit Kaliumhydrat in lösliche Verbindungen übergeführt werden.

Aluminiumhydrat, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, *Alumina hydrata*, kommt als Hydrargyllit in der Natur vor. Es wird auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumcarbonat zu einer Aluminiumsalzlösung erhalten und ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, der in Säuren und in Kali- und Natronlauge leicht löslich ist, aber beim anhaltenden Kochen mit Wasser (24 Stunden lang), ohne seine Zusammensetzung zu ändern, die Eigenschaft der Leichtlöslichkeit verliert. Ein anderes Aluminiumhydrat, $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, kommt in der Natur unter dem Namen Diaspor vor.

Frisch gefälltes Aluminiumhydrat ist in Aluminiumchloridlösung leicht löslich. Eine solche Lösung lässt im Dialysator das Aluminiumchlorid diffundiren, und man erhält schliesslich eine wässerige Lösung von Aluminiumhydrat,

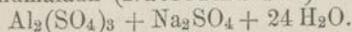
welche durch sehr geringe Mengen von Säuren oder Alkalien zum Coaguliren gebracht wird.

Das Aluminiumhydrat besitzt die eigenthümliche, für die Färberei ausserordentlich wichtige Eigenschaft, organische Farbstoffe aus ihrer Lösung als fest haftende, farbige Decke auf sich niederzuschlagen. Es wird daher als sog. Beizmittel beim Färben benutzt.

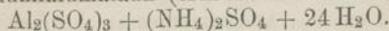
Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, kommt in der Natur (Haarsalz) vor. Es wird im Grossen dargestellt: entweder durch Auflösen des bei der Verarbeitung des Kryoliths gewonnenen Aluminiumhydrats in Schwefelsäure, oder durch Zersetzen des Thons (Aluminiumsilicat) mit Schwefelsäure. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden dünnen Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser, verliert dasselbe alsdann und wird schliesslich wasserfrei.

Das Aluminiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalien eine Reihe ausgezeichnet krystallisirender Doppelsalze, welche in der Technik seit langer Zeit vielfache Verwendung finden und deren eines, das Aluminiumsulfat-Kaliumsulfat (Alaun, *Alumen*) sogar dem Elemente (Aluminium) den Namen gegeben hat. Aber nicht nur das Aluminiumsulfat bildet diese Doppelsalze, sondern auch das Eisen, das Chrom und das Mangan. Man fasst alle diese Doppelsalze unter dem Namen Alaune zusammen und unterscheidet sie durch Vorsetzung der Namen der beiden in ihnen enthaltenen Metalle. Ihre Zusammensetzung ist: $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{A}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, wenn wir unter M ein Element der Eisengruppe, unter A ein Alkalimetall verstehen. Demnach ist:

Kaliumaluminiumalaun (Alaun) $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$,
Natriumaluminiumalaun (Natriumalaun)

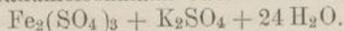


Ammoniumaluminiumalaun (Ammoniumalaun)



Bei den Aluminiumalaunen lässt man den Namen Aluminium fort und den Kaliumalaun selbst bezeichnet man als Alaun schlechtweg.

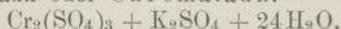
Ferner Kaliumeisenalaun oder Eisenalaun:



Natriumeisenaun: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

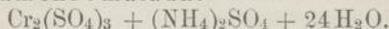
Ammoniumeisenaun: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Kaliumchromalaun oder Chromalaun:



Natriumchromalaun: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

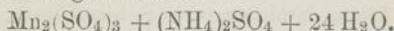
Ammoniumchromalaun:



Manganalaun: $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

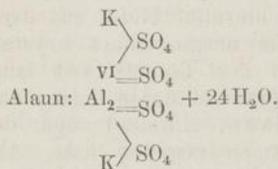
Natriummanganalaun: $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Ammoniummanganalaun:



Die zwei sehr selten vorkommenden alkalischen Metalle Rubidium und Cäsium können natürlich ebenfalls für Kalium etc. in den Alaunen enthalten sein. Ja sogar das Thallium, welches nicht zu den Alkalien gehört, kann das Alkalimetall vertreten.

Die Constitution dieser Salze ist folgende:



Wie die Sulfate vermögen auch die Seleniate solche Alaune zu bilden, welche mit den gewöhnlichen Alaunen isomorph sind.

Alle Alaune krystallisiren in regulären Octaëdern oder Würfeln und können in beliebigen Verhältnissen aus Gemischen ihrer Lösungen beim Verdunsten der Lösung mit einander krystallisiren.

Alaun, Kaliumaluminiumalaun, *Alumen*, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, wird auf verschiedene Weise dargestellt. 1) Aus dem bei Tolfa bei Rom und in Ungarn vorkommenden Alaunstein $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Dieser wird erhitzt (gebrannt), bis sich Schwefeligsäureanhydrid zu entwickeln beginnt und dann in Wasser gelöst. Dabei löst sich Alaun auf und Aluminiumoxyd bleibt zurück. Es wird also dabei nur das Aluminiumhydrat in Aluminiumoxyd verwandelt. 2) Aus Alaunschiefer, der ein mit Braunkohle und Schwefelkies durchsetzter Thon (Aluminiumsilicat) ist. Man lässt ihn lange Zeit an der Luft liegen, wobei der Schwefelkies, FeS_2 , in Eisensulfat, FeSO_4 , und Schwefelsäure, H_2SO_4 , sich oxydirt, welche ihrerseits den Thon zersetzt. Um diese Zersetzung zu vollenden und um das schädliche Eisensulfat zu entfernen, wird darauf der

Alaunschiefer erhitzt, geröstet. Die geröstete Masse wird erst mit Wasser angefeuchtet wieder längere Zeit liegen gelassen, dann ausgelaut. Es löst sich Aluminiumsulfat auf, welches wegen seiner Leichtlöslichkeit in Lösung bleibt, während basische Ferrisulfate und noch unzersetztes Eisensulfat sich ausscheiden. In der Mutterlauge löst man schliesslich in der Hitze Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid auf und erhält beim Erkalten der Lösung Alaun. Durch Umkrystallisiren wird er gereinigt.

Der Alaun krystallisirt in grossen, farblosen Octäedern, die einen süssen, hinterher adstringirenden Geschmack besitzen, beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei weiterem Erhitzen durch allmäligen Verlust des Krystallwassers wasserfrei werden und eine grossblasige, schwammige Masse bilden (gebrannter Alaun, *Alumen ustum*). Der Alaun ist in 8 Theilen Wasser von gewöhnl. Temp., in einem Dritttheil siedenden Wassers löslich. Wird zu einer kochenden Alaunlösung Kalium- oder Natriumcarbonat vorsichtig hinzugefügt, so entsteht ein Niederschlag, der wieder verschwindet, und aus dieser Lösung scheidet sich der Alaun in Würfeln aus (cubischer Alaun). (Der aus Alaunstein dargestellte Alaun ist immer cubisch). Wird dagegen mit Zusatz von Kalium- und Natriumcarbonat fortgefahren, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, so erhält man in diesem Niederschlag ein Salz, welches die Zusammensetzung des Alaunsteins besitzt: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}_2(\text{OH})_6$.

Natrium- und Ammoniumalaun sind dem gew. Alaun sehr ähnlich und werden wie dieser dargestellt. Der jetzt im Handel vorkommende Alaun besteht sehr häufig fast ausschliesslich aus Ammoniumalaun.

Aluminiumsilicate sind auf der Erde ausserordentlich verbreitet. Am wichtigsten sind Kaolin und Thon, beide wasserhaltige Aluminiumsilicate, von denen der Thon nur mit Eisen- und anderen Silicaten verunreinigt ist. Sie sind beide durch Zersetzung des Feldspaths und ähnlicher Mineralien entstanden. Der Feldspath ist nämlich eine Doppelverbindung von Aluminiumsilicat mit Kalium- oder Natriumsilicat, aus welchem durch die ununterbrochene Einwirkung der Kohlensäure und des Wassers durch die atmosphärischen Einflüsse ein eigenthümliches saures Kaliumsilicat, das im Wasser sich löst, weggeführt wird, während basisches Alu-

miniumsiliicat zurückbleibt. In reinem Zustande heisst nun der zurückbleibende Theil Kaolin oder Porzellanthon. Er hat die Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3 + \text{H}_4\text{Al}_2\text{O}_5$, bildet mit Wasser einen knetbaren Teig, ist plastisch, unschmelzbar, verringert aber durch Glühen sein Volumen beträchtlich (schwindet). Man benutzt reinen Kaolin zur Darstellung feuerfester, d. h. unschmelzbarer Steine, zu Chamottesteinen, dagegen ein Gemenge von Kaolin mit Feldspath zur Darstellung von Porzellan. Durch den Zusatz von Feldspath erlangt nämlich der Kaolin die Fähigkeit in höchster Weissgluth wenn auch nicht zu schmelzen, so doch zusammenzusintern, und das Porzellan ist eine so zusammengesinterte Masse. Wenn jedoch das Gemenge nicht bis zu hoher Weissgluth erhitzt wird, so erhält man eine poröse, Wasser durchlassende Masse, die häufig auch zu Geschirr benutzt wird und Fayence heisst. Das Fayencegeschirr muss mit einer Glasur bekleidet werden, d. h. mit einer Schicht leicht schmelzbarer Silicate, mit einer Glasschicht. Gewöhnlich werden jedoch auch Porzellangegegenstände glasirt, um ihnen Glanz zu verleihen. Gewöhnliche Töpferwaaren werden aus unreinem Thon gefertigt.

Wird Thon mit Kalk zusammengeglüht, so erhält man eine Masse, welche die Eigenschaft besitzt, mit Wasser angerührt nach einiger Zeit eine steinharte Consistenz anzunehmen und auch unter Wasser steinhart zu bleiben. Diese Masse wird statt des Mörtels bei Wasserbauten benutzt und heisst Cement oder hydraulischer Kalk (s. S. 233).

Unter dem Namen Lasurstein (*lapis lazuli*) findet sich in Asien ein als Schmuckstein höchst geschätztes Mineral, dessen Pulver früher einen äusserst werthvollen blauen Farbstoff, das Ultramarin, lieferte. Dieses Mineral besteht aus Aluminiumsiliicat, Natrium- und Calciumsiliicat, und Sulfaten und Sulfiden dieser Metalle. Gegenwärtig stellt man das Ultramarin in grossem Maassstabe künstlich dar. Thon wird mit Kohle, Schwefel und Natriumcarbonat oder mit Kohle und Natriumsulfat (die Kohle reducirt in der Hitze das Sulfat zu Sulfid) geglüht. Man glüht zuerst unter Luftabschluss und erhält eine grüne Masse, das grüne Ultramarin, welche mit Schwefel versetzt und bei Luftzutritt

abermals gegläht, blau wird und das blaue Ultramarin liefert. Beide Sorten sind Handelsartikel. Durch Salzsäure werden beide unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung entfärbt. Ihre Zusammensetzung ist nicht genau bekannt, sie enthalten Natriumaluminiumsilicat und Natriumpolysulfide.

Das Aluminiumhydrat spielt sehr starken Basen, namentlich Kalium- und Natriumhydrat gegenüber, die Rolle einer Säure. Es ist in Kali- und Natronlauge leicht löslich, und aus dieser Lösung werden durch Alkohol Niederschläge erhalten, welche die Zusammensetzung $K_2Al_2O_4$ oder $KAlO_2$ und $Na_2Al_2O_4$ oder $NaAlO_2$ besitzen. Sie heißen Kaliumaluminat und Natriumaluminat. Das Kaliumaluminat ist krystallisirt, das Natriumaluminat amorph. In wässriger Lösung werden sie durch Kohlensäure unter Abscheidung von Aluminiumhydrat zersetzt. Der in der Natur vorkommende Spinell kann als Magnesiumaluminat, $MgAl_2O_4$, aufgefasst werden.

Das Aluminium legirt sich mit den meisten Metallen, doch können wir hier nur eine anführen, die Legirung von Aluminium mit Kupfer, die sog. Aluminiumbronze. Diese aus 94–90 % Kupfer und 6–10 % Aluminium bestehende Metallmischung besitzt eine dem Gold sehr ähnliche gelbe Farbe, ist sehr fest (fester als die gewöhnliche Bronze), schwerer schmelzbar als Kupfer, an der Luft unveränderlich und wird jetzt vielfach zu Schmuckgegenständen und Geräthschaften benutzt.

Charakteristik des Aluminiums und seiner Verbindungen.

Das Aluminium steht sowohl als Metall, als auch in seinen Verbindungen dem Eisen sehr nahe. Wie dieses zersetzt es Wasser bei hoher Temperatur, ebenso löst es sich in Salzsäure mit Leichtigkeit auf, dagegen unterscheidet es sich von dem Eisen durch seine Unangreifbarkeit durch Salpetersäure und durch seine leichte Löslichkeit in Kali- und Natronlauge. Seine Verbindungen entsprechen nur den Ferriverbindungen, besitzen analoge Zusammensetzung und

ähnliche Krystallform wie diese. Jedoch ist das Aluminiumhydrat eine noch schwächere Basis als das Ferrihydrat und spielt starken Basen gegenüber die Rolle einer schwachen Säure, daher seine Leichtlöslichkeit in Kali- und Natronlauge, während es mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure etc., sich nicht zu salzartigen Verbindungen vereinigt. Das Aluminium wird in seinen Verbindungen durch folgende Reactionen erkannt:

1) Kali- und Natronlauge fällen aus Aluminiumsalzlösungen Aluminiumhydrat zum Theil aus, lösen es aber, im Ueberschuss zugesetzt wieder auf.

2) Ammoniak fällt aus Aluminiumsalzlösungen Aluminiumhydrat, das im Ueberschuss des Fällungsmittels sich nicht wieder löst.

3) Die Carbonate der Alkalien fällen Aluminiumhydrat unter Kohlensäureentwicklung.

4) Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung.

5) Ammoniumsulfid wirkt wie Ammoniak und fällt nur Aluminiumhydrat, nicht Aluminiumsulfid.

Chrom Cr.

Atomgewicht 52.

Das Chrom kommt nie metallisch, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff und anderen Metalloxyden auf der Erde vor. Das verbreitetste Chromerz ist der Chromeisenstein, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, der dem Magneteisenstein, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, analog zusammengesetzt ist. Seltener findet sich das Chrom als chromsaures Blei (Rothbleierz).

Das Chrommetall wird entweder durch Reduction des Chromoxyds mittelst Kohle bei sehr hoher Temperatur dargestellt, wobei es kohlehaltig und als halbzusammengesinterte Masse erhalten wird, oder durch Glühen von Chromchlorid mit überschüssigem Zink unter einer schützenden Decke von Chlorkalium und Chlornatrium. Dabei erhält man das Chrom in dem Zink gelöst, von welchem es durch Behandeln mit Salpetersäure befreit werden kann und ein hellgraues, metallisch glänzendes, krystallinisches Pulver bildet. Das Chrom ist ein sehr hartes Metall, schneidet Glas, ist nicht magne-

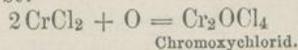
tisch, vom spec. Gew. 6.8. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure, letztere bei gelindem Erwärmen, lösen es sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung, dagegen ist Salpetersäure, selbst concentrirte, ohne jegliche Einwirkung. Durch Erhitzen an der Luft wird es nur langsam oxydirt.

Das Chrom tritt in denselben drei Verbindungsstufen auf wie das Eisen,

- 1) als zweiwerthiges einfaches Atom, z. B. CrCl_2 ;
- 2) als sechswerthiges Doppelatom (also ursprünglich vierwerthig), z. B. Cr_2Cl_6 ;
- 3) als sechswerthiges einfaches Atom, z. B. CrO_3 .

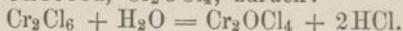
In der ersten Verbindungsreihe besitzt das Chrom in ausserordentlich hohem Maasse das Bestreben, sich höher zu oxydiren, es sind daher die Oxydulverbindungen meist schwierig darstellbar und namentlich in feuchtem Zustande sorgfältig vor Zutritt der Luft zu bewahren. Dagegen sind die beiden anderen Reihen, vorzüglich die dritte, die Chromsäurereihe hervorzuheben.

Chromchlorür, CrCl_2 , entsteht durch Glühen von Chromchlorid im Wasserstoffgase, ist eine weisse, krystallinische Masse, die mit blauer Farbe sich in Wasser löst und in wässriger Lösung begierig Sauerstoff aus der Luft anzieht und sich grün färbt:



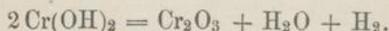
Chromchlorid, Cr_2Cl_6 , wird wie das Aluminiumchlorid dargestellt, indem ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in einem Chlorstrom stark geglüht wird. Es bildet alsdann pfirsichblüthrothe, stark glänzende Blättchen, die in Hellrothgluth in einem Chlorstrom sich sublimiren lassen, aber an der Luft erhitzt, das Chlor abgeben und dafür Sauerstoff aufnehmen und in Chromoxyd sich umwandeln. In reinem Zustande ist es in kaltem Wasser vollständig unlöslich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser sehr langsam mit grüner Farbe löslich. Wenn man aber Chromchlorid mit kaltem Wasser übergiesst und eine Spur Chromchlorür hinzufügt, so löst sich das Chromchlorid schnell und leicht auf. Die Lösung des Chromchlorids hinterlässt beim allmäligen Verdunsten grüne, zerfliessliche Krystalle $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$. Dieselben Krystalle erhält man beim Auf-

lösen von Chromhydrat, $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$, in Salzsäure und Verdunstenlassen der Lösung. Aus diesem wasserhaltigen Chromchlorid lässt das Krystallwasser sich nicht entfernen, ohne dass das Chromchlorid selbst Zersetzung erleidet, es bleibt beim Erwärmen desselben unter Salzsäureentwicklung Chromoxychlorid, Cr_2OCl_4 , zurück:



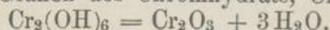
Es ist auch eine dem Ferricyankalium oder rothen Blutlaugensalz analoge Verbindung bekannt, das Chromicyankalium, $\text{K}_6\text{Cr}_2\text{Cy}_{12}$, welches in hellgelben Krystallen krystallisirt und von Säuren unter Blausäureentwicklung zersetzt wird.

Chromoxydul ist nicht bekannt, **Chromoxydulhydrat**, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, ein braungelber Niederschlag, der beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung in Chromoxyd sich verwandelt:

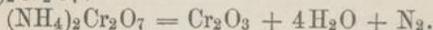


Chromoxyd, Cr_2O_3 , kann auf verschiedene Weise dargestellt werden:

1) Durch Glühen des Chromhydrats, $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$:

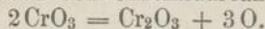


2) Durch Erhitzen von sogenanntem Ammoniumbichromat, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

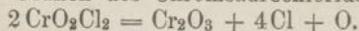


Dabei bläht das Ammoniumbichromat sich stark auf und liefert das Chromoxyd als theebblätterartige grüne Masse.

3) Durch Glühen von Chromsäureanhydrid:



4) Durch Glühen des Chromsäurechlorids CrO_2Cl_2 :



Man leitet den Dampf des Chromsäurechlorids durch eine glühende Röhre. Nach den drei ersten Methoden erhält man das Chromoxyd als amorphes grünes Pulver, nach der vierten als hexagonale, sehr harte, fast schwarze Krystalle.

Das geglühte Chromoxyd ist in Säuren fast unlöslich. Es färbt Glasflüsse schön grün und wird in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet.

Chromhydrat, $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$, wird aus Chromsalzlösungen durch Ammoniak als ein voluminöses, graublaues, amorphes Pulver gefällt. Es ist in Säuren und in Kali- und Natronlauge löslich, wird aber aus einer alkalischen Lösung durch

Kochen wieder abgeschieden. Beim Glühen geht es in das Oxyd über.

Chromoxydulsulfat ist nur in Lösung bekannt und durch Auflösen von Chrommetall in verdünnter Schwefelsäure zu erhalten. Mit Kaliumsulfat bildet es ein in blauen Prismen krystallisirendes Doppelsalz $K_2SO_4 + CrSO_4 + 6H_2O$.

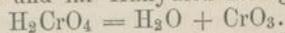
Chromoxydsulfat, $Cr_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, wird durch Auflösen von Chromoxydhydrat in concentrirter Schwefelsäure erhalten und bildet blaue Krystalle, die in Wasser mit violetter Farbe löslich sind. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung grün und liefert dann keine Krystalle mehr, sondern eine grüne, amorphe Masse. Bei längerem Stehen jedoch wird die Lösung wieder violett und durch Alkohol kann dann das Salz wieder krystallinisch ausgeschieden werden.

Kaliumchromoxydsulfat, Chromalaun, $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$, erhält man durch Zusatz von Alkohol zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von chromsaurem Kalium. Der Chromalaun bildet tief violette Octaëder, die in Wasser mit violettblauer Farbe löslich sind. Beim Erhitzen auf 80° wird seine wässrige Lösung grün und liefert alsdann beim Abdampfen keine Krystalle, sondern trocknet zu einer amorphen grünen Masse ein. Bei längerem Stehen wird eine solche grüne Lösung wieder violettblau und liefert wie zuvor beim Verdunsten die octaëdrischen Krystalle des Chromalauns.

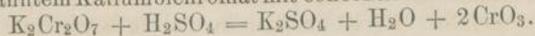
Wie wir aus diesen beiden Beispielen schon ersehen, tritt das Chrom in seinen Oxydverbindungen in zwei Modificationen auf, in einer violetten und einer grünen.

Die Salze der violetten Modification krystallisiren, die der grünen sind amorph. Die violette Modification geht beim Erhitzen in die grüne über, die grüne dagegen in der Kälte langsam in die violette, wenn die eine oder andere sich in Lösung befindet.

Chromsäure, H_2CrO_4 , ist nicht bekannt, weil sie sich sofort in Wasser und ihr Anhydrid zerlegt:



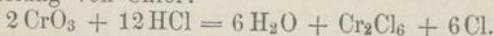
Chromsäureanhydrid, CrO_3 , bildet sich durch Zersetzen von sogenanntem Kaliumbichromat mit concentrirter Schwefelsäure:



Kaliumbichromat.

Das Chromsäureanhydrid bildet rothe, rhombische Prismen, die an feuchter Luft zerfliesslich sind, in Wasser sich leicht lösen, beim Erhitzen fast schwarz werden, dann (bei 193°) schmelzen und über 250° in Sauerstoff und Chromoxyd sich zersetzen. In concentrirter Schwefelsäure sind sie schwer löslich.

Das Chromsäureanhydrid ist ein ausserordentlich energisch oxydirend wirkendes Mittel. Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid etc. reduciren es zu Chromoxyd, sehr viele organische Körper werden durch dasselbe zerstört, so dass man es nicht durch Papier filtriren kann. Darauf gegossener Alkohol entzündet sich. Selbst durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es in Chromsulfat und Sauerstoff zersetzt, durch Salzsäure in Chromchlorid unter Entwicklung von Chlor:

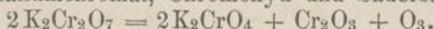


Kaliumchromat, gelbes chromsaurer Kalium, K_2CrO_4 , wird durch Zusatz von Kaliumhydrat zur Kaliumbichromatlösung erhalten und stellt gelbe rhombische Krystalle dar, die bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Theilen Wasser löslich sind. Es ist isomorph mit dem Kaliumsulfat. Vermischt man daher Lösungen von Kaliumchromat und Kaliumsulfat mit einander, so erhält man Krystalle, welche ein Gemisch beider Salze in wechselnden Verhältnissen sind.

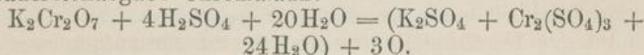
Kaliumpyrochromat, gewöhnlich Kaliumbichromat oder **rothes chromsaurer Kalium** genannt, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Dieses Salz leitet sich von einer in freiem Zustande nicht existirenden Säure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ab, welche analog der Pyroschwefelsäure, der in der rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure enthaltenen Säure (s. S. 103) ist. Es wird direct aus dem Chromeisenstein dargestellt und dient seinerseits als Ausgangspunkt für alle Chromverbindungen. Man glüht feingepulverten Chromeisenstein, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, mit Natriumcarbonat unter Salpeterzusatz in Flammöfen, wobei Eisenoxyd und Kaliumchromat entstehen, laugt mit Wasser aus und verwandelt das leicht lösliche und daher schwierig zu reinigende Kaliumchromat durch Versetzen der Lösung mit Essigsäure oder Schwefelsäure in das Bichromat.

Es krystallisirt in grossen, rothen, asymmetrischen Säulen, ist bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Theilen Wasser lös-

lich, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in der Rothgluth in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff:



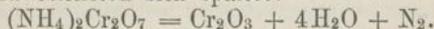
Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert es unter Sauerstoffabgabe Chromalaun:



Diese Reduction findet schon in der Kälte statt, wenn zu seiner mit Schwefelsäure versetzten Lösung Alkohol oder Schwefligsäureanhydrid hinzugefügt wird.

Von anderen chromsauren Salzen erwähnen wir:

Ammoniumbichromat, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, durch Zusatz von Ammoniak zu einer Chromsäurelösung darstellbar, welches beim Erhitzen unter starkem Aufblähen in Chromoxyd, Wasser und Stickstoff sich spaltet:



Magnesiumchromat, $\text{MgCrO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, ist ein leicht lösliches und dem Magnesiumsulfat isomorphes Salz.

Bariumchromat, BaCrO_4 , ein durch Bariumsalzlösungen in Kaliumchromatlösung hervorgebrachter hellgelber Niederschlag, charakteristisch für Bariumverbindungen.

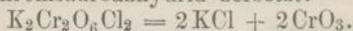
Silberchromat, Ag_2CrO_4 , ein rother Niederschlag, den Kaliumchromat in Silbersalzlösungen hervorbringt.

Bleichromat, PbCrO_4 , kommt in der Natur als Rothbleierz vor. Es wird als gelber Niederschlag erhalten, wenn Bleisalzlösungen mit Kaliumchromatlösung vermischt werden. In Wasser ist es unlöslich, in Salpetersäure und Kalilauge löslich. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung und erstarrt zu einer braunen Masse. In Hellrothgluth zersetzt es sich allmähig unter Sauerstoffentwicklung. Wegen seiner stark oxydirenden Kraft in der Glühhitze wird es zur Verbrennung der organischen Körper in der Analyse benutzt. In der Technik findet es als gelbe Farbe (Chromgelb) Verwendung.

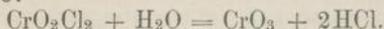
Es giebt auch ein basisches Salz, welches wegen seiner schön rothen Farbe (Chromroth, Chromzinnober) angewendet wird. Es wird erhalten, wenn man Bleichromat in kleinen Portionen in schmelzenden Salpeter einträgt, die Schmelze von dem abgeschiedenen Salz abgiesst und

dieses mit Wasser wäscht. Es hat die Zusammensetzung $\text{PbCrO}_4 + \text{PbO}$.

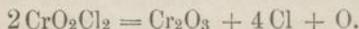
Leitet man Salzsäuregas in eine kochende Lösung von Kaliumbichromat, bis Chlor sich zu entwickeln beginnt, so erhält man eine braune Lösung, welche beim Erkalten orange-gelbe Krystalle ausscheidet, von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$, also Kaliumbichromat, in welchem ein Atom Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt ist, das Chlor-chromsaure Kalium. Durch Wasser wird es in Chlor-kalium und Chromsäureanhydrid zersetzt:



Wird Kaliumchromat mit Kochsalz zusammengeschmolzen und das erkaltete und erstarrte Gemisch mit schwach rauchender Schwefelsäure versetzt, so destillirt eine tiefrothe Flüssigkeit über, die Chlorchromsäure, CrO_2Cl_2 , welche also 2 Cl für ein O des Chromsäureanhydrids besitzt. Sie destillirt bei 117° , wirkt sehr stark oxydirend, raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser schnell in Chromsäureanhydrid und Salzsäure:



In Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet zersetzt sie sich in krystallisirtes Chromoxyd, Chlor und Sauerstoff:

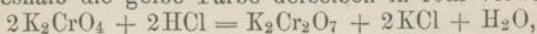


Charakteristik des Chroms und seiner Verbindungen.

Das Chrom gleicht als Metall ausserordentlich dem Eisen und Aluminium, namentlich dem letzteren. Schwer in den metallischen Zustand überführbar wird es von Salzsäure und Schwefelsäure leicht gelöst, von Salpetersäure nicht angegriffen. In seinen Verbindungen tritt es vornehmlich als vierwerthiges (oder vielmehr sechswerthiges Doppelatom) und als sechswerthiges Element auf, in letzterem Falle eine der Schwefelsäure ähnliche Säure und den analogen Sulfaten isomorphe Salze erzeugend. Wegen seiner ausgesprochenen säurebildenden Eigenschaft sollte es daher

zu den Metalloiden gezählt werden, allein seine Aehnlichkeit mit dem Eisen und Aluminium weisen ihm einen Platz neben diesen an.

Die chromsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind mit Ausnahme des Bariumchromats in Wasser löslich, die der übrigen Metalle meist unlöslich. Die löslichen Chromate werden durch Säuren in Bichromate übergeführt, und deshalb die gelbe Farbe derselben in roth verwandelt:



ebenso werden die rothen Bichromate durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge oder wässrigem Ammoniak in gelbe Chromate verwandelt:



Bei der grossen Verschiedenheit der Chromoxyd- und Chromsäureverbindungen (Chromoxydulverbindungen kommen hier wegen ihrer Unbeständigkeit gar nicht in Betracht) müssen beide Reihen in ihren charakteristischen Reactionen gesondert betrachtet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass wässrige Lösungen von Chromoxydsalzen durch Chlor in Chromsäuresalze übergeführt werden können, und dass umgekehrt durch alle Reductionsmittel die Chromsäureverbindungen, namentlich wenn die Lösung mit Salzsäure und Schwefelsäure angesäuert worden ist, in Chromoxydsalze verwandelt werden können.

1) Kali- und Natronlauge fällen aus Chromoxydsalzlösungen grünes Chromhydrat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist, beim Kochen der Lösung aber wieder abgeschieden wird. Chromsäuresalzlösungen werden dadurch, wenn sie gelb waren, nicht verändert, wenn sie roth (Bichromate), so werden sie gelb gefärbt (Bildung von Kalium- oder Natriumchromat).

2) Ammoniak fällt aus Chromoxydsalzlösungen grünes Hydrat, welches nach längerem Stehen mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak mit violetter Farbe sich löst. Auf Chromsäuresalzlösungen wirkt Ammoniak wie Kalilauge.

3) Schwefelwasserstoff wirkt auf die Oxydverbindungen nicht ein, die Chromate werden zu Oxydverbindungen reducirt.

4) Ammoniumsulfid wirkt wie Ammoniak auf die Oxydverbindungen, fällt also grünes Chromhydrat, wie

Schwefelwasserstoff auf die Chromate, reducirt sie demnach zu Chromoxydverbindungen und fällt darauf Chromhydrat.

5) Chromoxydverbindungen geben mit Salpeter geschmolzen eine gelbe Schmelze von Kaliumchromat, das sicherste Erkennungsmittel derselben.

Die Chromate zeigen ferner folgende charakteristische Reactionen:

Bariumsalzlösungen erzeugen eine gelbe Fällung von Bariumchromat.

Bleisalzlösungen erzeugen eine gelbe Fällung von Bleichromat.

Silbersalzlösungen und Quecksilberoxydulsalzlösungen erzeugen rothe Fällungen.

Versetzt man die Lösung eines durch Schwefelsäure angesäuerten Salzes der Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd, so färbt sich die rothe Lösung dunkelblau. Durch Schütteln mit Aether wird der wässerigen Lösung der blaue Körper entzogen, der nun den Aether schön blau färbt. Die blaue Färbung verschwindet allmähig unter Sauerstoffentwicklung.

Reducirende Mittel verwandeln die gelbe Farbe der neutralen, namentlich aber die rothe der mit einer Säure versetzten Chromate in eine grüne (Chromoxydsalzlösung).

Mangan Mn.

Atomgew. 55.

Das Mangan kommt auf der Erde sehr verbreitet, aber nie in sehr grosser Menge vor. Metallisch findet es sich nicht, ausser im Meteoreisen. Dagegen vorzüglich in Verbindung mit Sauerstoff, als Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2 , als Braunit, Mn_2O_3 , als Manganit, $Mn_2O_3 + H_2O$, als Hausmannit, Mn_3O_4 , als Psilomelan, $MnO \cdot 2MnO_2$, ferner aber seltener als Mangancarbonat (Manganspath, $MnCO_3$) und Mangansulfid (Manganblende, MnS).

Das Manganmetall wird durch Kohle aus seinen Sauerstoffverbindungen nur in stärkster Weissgluth reducirt. Es ist ein grauweisses, sehr hartes und sprödes Metall, vom specifischen Gewicht 7,2, wie reines Eisen schwer schmelz-

bar, oxydirt sich an feuchter Luft sehr schnell, zersetzt sogar etwas erwärmtes Wasser und löst sich leicht in allen Säuren auf.

Das Mangan tritt wie das Eisen und das Chrom in drei Verbindungsstufen auf:

- 1) als zweiwerthiges Element mit einfachem Atom, Manganoxydulverbindungen,
- 2) als vierwerthiges Element mit sechswerthigem Doppelatom, Manganoxydverbindungen,
- 3) als sechswerthiges Element mit einfachem Atom, Mangansäureverbindungen.

Ausserdem sind Verbindungen bekannt, in denen das Mangan als vierwerthiges Element mit einfachem Atom auftritt, MnO_2 , und endlich sogar solche, in denen ein Manganatom als siebenwerthiges Element auftritt (Uebersäureverbindungen).

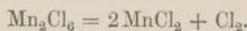
Es sind also folgende Verbindungsstufen des Mangans bekannt:

- 1) MnO Manganoxydul,
 - 2) Mn_2O_3 Manganoxyd.
- Dazwischen $Mn_3O_4 = MnO \cdot Mn_2O_3$ Manganoxydoxydul
- 3) MnO_2 Mangansuperoxyd,
 - 4) K_2MnO_4 Mangansaures Kalium,
 - 4) $KMnO_4$ Uebersäuremangansaures Kalium.

Manganchlorür, $MnCl_2$, erhält man wasserfrei durch Erhitzen irgend einer Sauerstoff-Manganverbindung in einem Strome von Salzsäuregas als hellrothe, krystallinische, leicht schmelzbare, an der Luft zerfliessliche Masse. Durch Auflösen eines Manganoxydes in wässriger Salzsäure und Abdampfen der Lösung erhält man das Salz $MnCl_2 + 4H_2O$ in schwach roth gefärbten Tafeln, die beim Erhitzen unter Salzsäureentwicklung sich zersetzen. Vermischt man die Lösung desselben mit Salmiaklösung, so krystallisirt beim Abdampfen ein Doppelsalz $MnCl_2 + 2NH_4Cl + H_2O$, welches beim Erhitzen zuerst das Krystallwasser, darauf das Ammoniumchlorid abgibt und wasserfreies Manganchlorür hinterlässt, also zur Darstellung desselben dienen kann (vergl. Magnesiumchlorid S. 244).

Manganchlorid, Mn_2Cl_6 , lässt sich nicht darstellen. Löst

man Manganoxhydroxyd in Salzsäure auf, so erhält man eine tiefbraune Lösung, die fortdauernd Chlor entwickelt, bis sie nur Manganchlorür enthält:



Es ist auch ein dem gelben Blutlaugensalz (Ferrocyanium) entsprechendes Mangansalz bekannt, das

Manganocyanium, $\text{K}_4\text{MnCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, welches durch Vermischen concentrirter Lösungen von Cyanium und essigsäurem Mangan erhalten wird und tiefblaue, quadratische, an der Luft verwitternde Tafeln darstellt. Es ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber in der Lösung bald zu einem Doppelsalz $\text{MnCy}_2 + \text{KCy}$. Auch durch Erhitzen auf 200° zersetzt es sich.

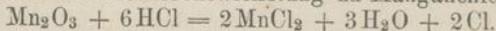
Ebenso ist ein dem rothen Blutlaugensalz entsprechendes Mangansalz bekannt, das

Manganicyanum, $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{Cy}_{12}$, welches sich beim Stehen der Lösung des Manganocyaniums an der Luft bildet und tiefrothe, rhombische, in Wasser leicht lösliche Prismen darstellt. Beim Kochen in wässriger Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von Manganoxhydroxyd.

Manganoxhydroxyd, MnO , wird durch Erhitzen irgend eines Manganoxsalzes im Wasserstoffstrom dargestellt und bildet ein grünes Pulver, das, wenn es nicht sehr stark geglüht war, an der Luft schnell Sauerstoff absorbiert und sich in braunes Manganoxduloxyd, Mn_3O_4 , verwandelt. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich in jedem Falle zu Mn_3O_4 .

Manganohydroxyd, **Manganoxhydroxydulhydroxyd**, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, entsteht durch Fällen einer Manganoxdulsalzlösung mit Natriumhydroxyd als röthlich weisser, voluminöser Niederschlag, der an der Luft schnell zu Manganoxhydroxyd sich oxydirt und braun wird. Es löst sich leicht in Salmiaklösung auf.

Manganoxhydroxyd, Mn_2O_3 , kommt als Braunit in braunschwarzen Quadratoctaëdern vor. Es wird bei vorsichtigem Erhitzen seines Hydroxyds erhalten und ist dann ein braunschwarzes Pulver. In starker Glühhitze geht es unter Sauerstoffabgabe in Manganoxduloxyd, Mn_3O_4 , über. Es löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür auf:

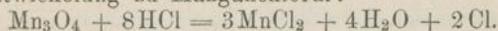


Es färbt Glasflüsse violett.

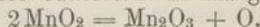
Manganoxhydroxydulhydroxyd, **Manganhydroxydulhydroxyd**, $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$, erhält man durch Fällen eines Mangansalzes mit Ammoniak, oder durch Stehenlassen des Oxhydroxyduls an der Luft als braunschwarzes Pulver, das in Säuren löslich ist (in Salzsäure unter langsamer Chlorentwicklung).

Ein anderes Manganihydrat $H_2Mn_2O_4 (= Mn_2[OH]_6 - 2H_2O)$ kommt als Manganit in grauschwarzen quadratischen Säulen vor.

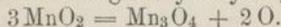
Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , kommt in braunen rhombischen Pyramiden als Hausmannit vor und wird aus jedem der anderen Manganoxyde beim starken Glühen derselben als braunes Pulver erhalten. Es löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür:



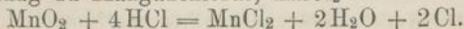
Mangansuperoxyd, MnO_2 , *Manganum hyperoxydatum*, kommt in dunkelgrauen oder schwarzen metallglänzenden rhombischen Prismen und in faserigen und derben Massen unter dem Namen Braunstein oder Pyrolusit vor. Beim schwachen Glühen verwandelt es sich unter Abgabe des vierten Theils seines Sauerstoffs in Manganoxyd, Mn_2O_3 :



beim stärkeren Glühen giebt es ein Dritttheil seines Sauerstoffs ab und geht in Manganoxydoxydul, Mn_3O_4 , über:



Es wird daher vielfach zur Darstellung von Sauerstoff benutzt. Mit Salzsäure behandelt löst es sich unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür, $MnCl_2$:



Es ist daher das vorzüglichste Mittel zur Darstellung des Chlors, und zwar liefert es von allen Manganoxyden die relativ grösste Menge Chlor.

Auch Hydrate des Mangansuperoxyds sind bekannt. Leitet man nämlich in eine mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzte Lösung eines Mangansalzes Chlorgas, so entsteht eine braunschwarze, pulverige Fällung von Mangansuperoxyd mit wechselndem Wassergehalt, also ein Gemenge von verschiedenen Hydraten. Diese Hydrate besitzen jedoch weder basische noch saure Eigenschaften.

Von den Salzen des Mangans sind nur die der Oxydulreihe angehörenden beständig und daher genauer bekannt, die der Oxydreihe hingegen sehr unbeständig.

Mangansulfat, **Schwefelsaures Mangan**, $MnSO_4$, krystallisirt bei einer Temperatur unter 6° mit 7 Mol. Wasser (wie Magnesiumsulfat, Eisensulfat etc.) in hellrothen monosymmetrischen Prismen; bei gewöhnlicher Temperatur jedoch mit 5 Mol. H_2O (wie Kupfersulfat) in röthlichen, asymmetrischen Prismen. Bei höherer Temperatur krystallisirt es

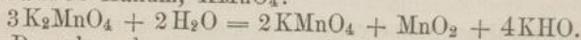
mit noch weniger Krystallwasser. Alle diese mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirenden Mangansulfate haben jedoch das Gemeinsame und der Magnesiumgruppe Eigenthümliche, dass sie bis auf ein Mol. ihr Krystallwasser leicht verlieren, das letzte schwieriger und erst bei bedeutend höherer Temperatur. Mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat liefert es Doppelsalze, z. B. $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ in schönen, monosymmetrischen Prismen.

Manganisulfat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, ist ein unbeständiges, grünes, an der Luft zerfliessliches Pulver, ebenso sind die Manganalae z. B. $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ sehr unbeständig.

Mangancarbonat, MnCO_3 , kommt als Manganspath in rosenrothen Krystallen, jedoch selten, vor. In kleiner Menge ist es im Eisenspath enthalten. Durch Fällen einer Manganoxydulsalzlösung mit Natriumcarbonat erhält man ein wasserhaltiges Mangancarbonat als weissen Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande an der Luft langsam oxydirt.

Glüht man irgend ein Manganoxyd mit Kaliumhydrat oder Salpeter, so erhält man eine tiefgrüne Schmelze, welche mit Wasser ausgezogen eine grüne Lösung giebt. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdunsten derselben unter der Luftpumpe tiefgrüne, metallglänzende, rhombische Krystalle ab, welche die Zusammensetzung K_2MnO_4 besitzen, also Kaliummanganat sind, in Kalilauge mit grüner Farbe löslich sind und daraus unverändert krystallisiren.

Die wässrige Lösung jedoch ändert bald ihre Farbe und wird durch alle Farbennüancen hindurch violettroth, während ein schwarzbrauner Absatz von Mangansuperoxydhydrat sich bildet. Wegen der Veränderlichkeit der grünen Lösung des Kaliummanganats hat man dieselbe *Chamaeleon minerale* genannt. Die rothe Lösung enthält Uebermangansaures Kalium, KMnO_4 :



Da schon das mangansaure Kalium, K_2MnO_4 , so unbeständig ist, so ist es natürlich, dass die freie Mangansäure oder deren Anhydrid gar nicht bekannt sind. Versetzt man nämlich die grüne Lösung des Kaliummanganats mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, so wird sie sofort roth.

Die freie Uebersäure ist jedoch auch nicht bekannt, wohl aber deren Anhydrid, Mn_2O_7 , die aber höchst unbeständig ist.

Uebersäure Kalium, $KMnO_4$, *Kali hypermanganicum*, entsteht, wenn durch die grüne Lösung des mangansauren Kaliums so lange Kohlensäuregas geleitet wird, bis die Lösung rein violettroth geworden ist. Beim Verdunsten seiner Lösung krystallisirt es in grossen rhombischen Prismen, die im auffallenden Licht fast schwarz, im durchfallenden Licht tief purpurroth erscheinen. Es ist in 16 Theilen kalten Wassers löslich. Es wird hauptsächlich wegen seiner stark oxydirenden Kraft angewendet. Eisenoxydsalze werden durch dasselbe augenblicklich in Oxydsalze übergeführt, aus Jodkaliumlösungen das Jod in Freiheit gesetzt, die meisten organischen Stoffe bis zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Dabei verwandelt sich das Kaliumhypermanganat, wenn es freie Säure enthält, z. B. Schwefelsäure, in Manganoxydsalz, so dass die rothe Farbe der Lösung, die selbst im verdünntesten Zustande noch sichtbar ist, vollständig verschwindet. Es wird daher zur Bestimmung des Eisenoxyds neben Eisenoxyd in seinen Salzlösungen benutzt. Wegen seiner oxydirenden Kraft dient es auch als Desinfectionsmittel.

Mangansulfid, MnS , kommt als Manganblende in der Natur vor. Man erhält es jedoch wasserhaltig, wenn eine Mangansalzlösung mit Ammoniumsulfid versetzt wird, als fleischfarbenen, voluminösen Niederschlag, der an der Luft sich leicht oxydirt.

Charakteristik des Mangans und seiner Verbindungen.

Das Mangan hat als Metall mit dem Eisen grosse Aehnlichkeit. In seinen verschiedenen Verbindungsreihen, die noch mannigfaltiger sind als die der übrigen Elemente dieser Gruppe, zeigt es bald seine Zugehörigkeit zur Magnesiumgruppe (das Verhalten seines Chlorürs $MnCl_2$ und seines Sulfats $MnSO_4 + 7H_2O$, ebenso sein Vermögen Doppelsulfate zu liefern, lassen dieselbe deutlich hervortreten), bald zur Eisenaluminiumgruppe (wie die wenn auch ephemere Existenz seines Alauns beweist), bald zur Schwefelgruppe

(das grüne Kaliummanganat ist isomorph dem Kaliumsulfat und dem Kaliumchromat).

Aber das Mangan greift noch in eine andere Gruppe über, und zwar in die Chlorgruppe. Es ist nämlich das übermangansaure Kalium isomorph dem überchlorsauren Kalium, ebenso wie es in seiner Zusammensetzung diesem entspricht:

Ueberchlorsaures Kalium, KClO_4 ,
 Uebermangansaures Kalium, KMnO_4 .

In seinen verschiedenen Verbindungsreihen wird das Mangan durch folgende Reagentien erkannt:

1) Kali- und Natronlauge und Ammoniak bringen in Manganoxydulverbindungen einen weissen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, der in Salmiaklösung löslich ist und an der Luft durch Sauerstoffabsorption bald in Manganoxydhydrat übergeht und braun wird. In Manganoxydverbindungen entsteht sofort dieser braune Niederschlag, der in Salmiaklösung unlöslich ist. Die grünen Mangan-säure- und die rothen Uebermangansäuresalzlösungen werden durch diese Reagentien nicht verändert.

2) Schwefelwasserstoff bringt keinen, Schwefelammonium einen fleischrothen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan in Manganoxydulsalzlösungen hervor. Alle anderen Verbindungsstufen des Mangans werden durch beide in Oxydulverbindungen übergeführt.

3) Manganverbindungen mit Salpeter geschmolzen geben eine grüne Schmelze, die in Wasser mit grüner Farbe sich löst, an der Luft aber bald unter Abscheidung eines braunschwarzen Absatzes roth wird. Die beiden letzten Reactionen sind die vorzüglichsten Erkennungsmittel für Manganverbindungen.

Kobalt Co.

Atomgew. 59.

Das Kobalt kommt in der Natur nicht gediegen vor. Hauptsächlich findet es sich mit Arsen verbunden als Speiskobalt, und mit Schwefel und Arsen als Glanzkobalt. Die Kobalterze enthalten fast stets auch Nickel, ebenso wie die Nickelerze stets Kobalt enthalten.

Der Name rührt von Kobold, Berggeist, her, weil man mit den Erzen des Kobalts im Mittelalter nichts anzufangen wusste, und der Bergmann von Berggeistern sich geneckt glaubte, sobald er diese Erze fand.

Das Kobaltmetall wird durch Reduction des Kobaltoxyduls mit Kohle oder im Wasserstoffstrom dargestellt. Es ist ein fast weisses, dehnbare Metall vom specifischen Gewicht 8.9, ist magnetisch, aber viel schwächer als das Eisen, verändert sich an der Luft nicht und wird von Salzsäure und Schwefelsäure sehr langsam, von Salpetersäure leicht gelöst. Als Metall findet es keine Anwendung.

Das Kobalt bildet zwei Verbindungsreihen, Oxydul- und Oxydverbindungen, doch treten die letzteren sehr zurück und sind hauptsächlich in einer ganz eigenthümlichen Klasse von Körpern, die neben Kobalt Ammoniak enthalten, vertreten.

Kobaltchlorür, CoCl_2 , wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure in rothen, monosymmetrischen Krystallen $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten, die beim Erwärmen zuerst in ihrem Krystallwasser schmelzen, dann ihr Wasser allmählig verlieren und dadurch blau werden. Wenn man mit der rosarothten Lösung des Salzes auf Papier schreibt, so trocknet die Schrift ein und ist mit ihrer hellrosarothten Farbe kaum wahrnehmbar. Beim Erwärmen des Papiers auf 120° bis 150° treten jedoch die Schriftzüge mit blauer Farbe lebhaft hervor und verschwinden nach dem Erkalten durch Wasseranziehung allmählig wieder. Das Kobaltchlorür führt daher den Namen sympathetische Dinte.

Kobaltcyanür, $\text{Co}(\text{CN})_2$, ist ein hellbrauner, durch Cyankalium in Kobaltsalzlösungen hervorgebrachter Niederschlag. Es löst sich in überschüssigem Cyankalium auf und verwandelt sich unter Sauerstoffabsorption in eine dem Ferricyankalium (rothem Blutlaugensalz) analoge Verbindung, das

Kobalticyankalium, $\text{K}_6\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$, welches beim Verdunsten der Lösung in farblosen, leicht löslichen, rhombischen Prismen krystallisirt. Die concentrirte Lösung liefert, mit Schwefelsäure versetzt, die

Kobalticyanwasserstoffsäure, $\text{H}_6\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$, welche in zerfliesslichen Nadeln krystallisirt.

Kobaltoxydul, CoO , wird durch Glühen des Hydrats bei Luftabschluss erhalten und ist ein grünlich braunes Pulver.

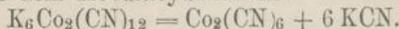
Kobaltoxydulhydrat, $\text{Co}(\text{OH})_2$, wird durch Kali- oder Natronlauge aus heissen Kobaltsalzlösungen als ein rosenrother, an der Luft sich schnell oxydirender und dadurch missfarbig werdender Niederschlag erhalten. In Ammoniak ist er mit brauner Farbe leicht löslich.

Kobaltoxyd, Co_2O_3 , wird durch schwaches Glühen des Kobaltnitrats erhalten und ist ein schwarzes Pulver. Bei stärkerem Glühen geht es unter Sauerstoffabgabe in Kobaltoxyduloxyd, in der Weissgluth in Kobaltoxydul über.

Kobaltoxydhydrat, $\text{Co}_2(\text{OH})_6$, entsteht, wenn durch eine mit Natronlauge versetzte Lösung eines Kobaltsalzes Chlor geleitet wird, und ist ein schwarzbraunes amorphes Pulver.

Kobaltsulfat, $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in dunkelrothen monosymmetrischen Prismen. Bei höherer Temperatur krystallisirt es mit $6\text{H}_2\text{O}$. Es verhält sich wie alle Sulfate der Magnesiumgruppe und liefert mit den Sulfaten der Alkalien Doppelsalze mit $6\text{H}_2\text{O}$.

Wird zu einer mit Essigsäure stark angesäuerten Kobaltsalzlösung salpétrigsaures Kalium gesetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit alles Kobalt als gelbes krystallinisches Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KNO}_2$ mit wechselndem Wassergehalt ab. Es ist die charakteristischste Verbindung des Kobalts und entspricht seiner Zusammensetzung nach dem Kobalticyankalium:



Kobaltsilicat. Wird Kobaltoxyd oder sonst eine Kobaltverbindung mit farblosem Glase zusammengeschmolzen, so erhält man ein tiefblau gefärbtes Glas, welches zu feinem Pulver zermahlen unter dem Namen *Smalte* zum Bläuen von Papier und zur Glas- und Porzellanmalerei verwendet wird.

In den Smaltfabriken (Blaufarbbewerken) wird der Speiskobalt oder Glanzkobalt unvollständig geröstet (das Röstproduct heisst Safflor oder Zaffer) und mit Quarz und Pottasche zusammengeschmolzen. Das Kobalt geht dabei vollständig in die Schlacke über als Kalium-Kobaltsilicat, welche dadurch tiefblau gefärbt und die erwähnte Smalte ist, während die mit dem Kobalt gemeinschaftlich in seinen Erzen vorkommenden Metalle, Kupfer, Wismuth, Arsen und namentlich Nickel, als geschmolzener Regulus am Boden des Gefässes sich sammeln und unter dem Namen *Kobaltspeise* ein werthvolles Material zur Darstellung des Nickelmetalls bilden (s. bei Nickel).

Durch Erhitzen von Kobaltoxyd mit Thonerde entsteht eben-

falls eine blaue Farbe, Kobaltultramarin genannt. Durch Erhitzen von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd entsteht eine grüne Farbe, grüner Zinnober genannt.

Kobaltsulfid, CoS , entsteht als schwarzer Niederschlag, wenn zu einer Kobaltsalzlösung Schwefelammonium gesetzt wird. Es ist in verdünnter Salzsäure fast unlöslich.

Wird Kobaltchlorür in Ammoniak gelöst und offen an der Luft stehen gelassen, so wird die braune Lösung allmähig roth, und durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure scheidet sich alsdann ein rothes Pulver aus, welches aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt werden kann. Dieses rothe Pulver hat die Zusammensetzung $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ und heisst Purpureokobaltchlorid. Dagegen wird aus der rothen Lösung auf Zusatz von kalter concentrirter Salzsäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung ein ziegelrothes Pulver gefällt, von der Zusammensetzung $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, Roseokobaltchlorid. Statt des Chlors können diese Salze auch den Schwefelsäure- und Salpetersäurerest enthalten, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (5\text{NH}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ Rosekobaltsulfat und $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Rosekobaltnitrat. War in der ammoniakalischen Lösung des Kobaltchlorürs viel Salmiak zugegen, so erhält man das Salz $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, Luteokobaltchlorid, in braungelben, rhombischen Krystallen.

Diese eigenthümlichen Verbindungen, welche jedenfalls Ammoniumsalze sind, in denen Wasserstoff theilweise durch Kobalt ersetzt ist, sind in ihrer Constitution noch zu wenig aufgeklärt, als dass hier eine andere als ihre rein empirische Zusammensetzung angeführt werden könnte. Ihre Formeln müssten eigentlich verdoppelt werden, z. B. $\text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$ etc.

Charakteristik des Kobalts und seiner Verbindungen.

Das Kobalt nähert sich wieder mehr der Magnesiumgruppe. Zwar bildet es noch Verbindungen, in denen es als sechswerthiges Doppelatom erscheint, jedoch treten dieselben sehr gegen die andere Verbindungsreihe, in welcher das Kobalt zweiwerthig ist, zurück. In dieser letzteren Reihe ist das charakteristische Sulfat nebst den Doppelsulfaten von vollkommen gleicher Zusammensetzung und Krystallform, wie die ersten Glieder der Magnesiumgruppe.

Die Salze des Kobalts sind durchgängig gefärbt, und zwar meist in wasserfreiem Zustande blau, in wasserhaltigem roth.

In seinen Verbindungen erkennt man das Kobalt durch folgende Reagentien:

1) Kali- und Natronlauge und die Carbonate des Kaliums und Natriums fällen das Kobalt aus seinen Verbindungen vollständig als Hydrat oder Carbonat aus und lösen es, im Ueberschuss zugesetzt, nicht auf.

2) Ammoniak und Ammoniumcarbonat fällen das Ko-

balt ebenfalls als Hydrat oder Carbonat, lösen es aber, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt in einer mit einer Säure versetzten Lösung eines Kobaltsalzes keine Fällung, in neutraler Lösung wird das Kobalt unvollständig als schwarzes Kobaltsulfid ausgefällt.

4) Schwefelammonium fällt alles Kobalt aus seinen Lösungen als schwarzes Kobaltsulfid, welches in verdünnten Säuren fast unlöslich ist.

5) Salpetrigsäures Kalium fällt alles Kobalt aus seinen mit Essigsäure angesäuerten Lösungen als gelbe Doppelverbindung $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KNO}_2$ aus.

6) Mit Borax zusammengeschmolzen giebt das Kobalt ein schön blau gefärbtes Glas (Kobaltperle).

Nickel Ni.

Atomgew. 59.

Das Nickel kommt gediegen nur im Meteoreisen, sonst mit Arsen (Kupfernickel, Arseniknickel), mit Schwefel (Haarkies) und mit Schwefel und Arsen (Nickelglanz) verbunden vor. Es ist in seinen Erzen stets von Kobalt begleitet.

Seinen Namen verdankt das Nickel dem Kupfernickel, welches eine kupferrothe Farbe besitzt und im Mittelalter häufig irrthümlich als Kupfererz verarbeitet und, weil es kein Kupfer gab, mit diesem Schimpfnamen belegt worden ist.

Das Nickel wird hauptsächlich als Metall verwendet, sowohl für sich als in Legirungen. Dargestellt wird es aus der Kobaltspeise (s. S. 324) und aus seinen Erzen auf sehr umständlichem Wege, um es namentlich arsen- und kobaltfrei zu erhalten. Im Handel kommt das Nickel gewöhnlich in Würfeln vor, die nie aus reinem Nickel bestehen, sondern Kupfer, Eisen und andere Metalle, die seine weitere Verarbeitung und Anwendung nicht beeinträchtigen, enthalten.

Das Nickel ist ein fast silberweisses Metall, stark glänzend, sehr hart, dabei aber sehr dehnbar und zähe, vom spec. Gewicht 8.8. Es schmilzt erst in der Weissgluth, ist magnetisch, aber viel schwächer als das Eisen, verändert sich selbst an feuchter Luft nicht, löst sich schwer in Salzsäure und Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure.

Das Nickel bildet wie das Kobalt zwei Reihen von

Verbindungen, Oxydul- und Oxydverbindungen, letztere aber treten bei ihm noch mehr zurück als beim Kobalt.

Nickelchlorür, NiCl_2 , erhält man als grünes Salz mit 6 Mol. H_2O krystallisirt, wenn Nickelhydrat in Salzsäure gelöst und die Lösung verdampft wird. Beim Erhitzen verliert es das Krystallwasser und wird goldgelb.

Nickelcyanür, NiCy_2 , entsteht als ein grünlich weisser Niederschlag, wenn Cyankaliumlösung vorsichtig zur Lösung eines Nickelsalzes gesetzt wird. Es ist in einem Ueberschusse von Cyankalium leicht löslich, weil es eine leicht lösliche Doppelverbindung $\text{NiCy}_2 + 2\text{KCy} + \text{H}_2\text{O}$ (aber keine den Blutlaugensalzen entsprechende Verbindung) bildet.

Nickeloxydul, NiO , wird durch Glühen des Nickelhydrats als grünes, in Säuren leicht lösliches Pulver erhalten.

Nickelhydrat, Ni(OH)_2 , wird auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu einer Nickelsalzlösung als grüner, in Ammoniak mit blauer Farbe leicht löslicher Niederschlag erhalten.

Nickeloxyd, Ni_2O_3 , und sein Hydrat, $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$, werden wie die entsprechenden Kobaltverbindungen dargestellt.

Nickelsulfat, $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in grünen, rhombischen Prismen und ist isomorph mit den Sulfaten des Magnesiums, Zinks etc. Auch die analogen Doppelsalze z. B. $\text{NiSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ etc. sind bekannt. Das Ammoniumnickelsulfat, $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, ist schwer in Wasser löslich und wird zur galvanischen Vernickelung benutzt.

Nickelsulfid, NiS , durch Schwefelammonium aus Nickelsalzlösungen gefällt, ist in allen seinen Eigenschaften dem Kobaltsulfid analog. Jedoch ist das Schwefelnickel in gelbem Schwefelammonium mit braunschwarzer Farbe etwas löslich.

Mit Kupfer und Zink bildet das Nickel eine sehr wichtige Legirung, das Neusilber oder Argentan, welches aus wechselnden Mengen der drei Metalle besteht und um so silberweisser, härter, zäher und politurfähiger ist, je grösser der Gehalt an Nickel in ihm ist.

Charakteristik des Nickels und seiner Verbindungen.

Das Nickel ist ein steter Begleiter des Kobalts und besitzt nach jeder Richtung hin die grösste Aehnlichkeit mit diesem Metalle.

Die Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften seiner Verbindungen sind fast überall dieselben, wie die der Kobaltverbindungen. Der Hauptunterschied zwischen beiden Elementen besteht darin, dass das Nickel keine dem Blutlaugensalz entsprechende Cyanverbindung zu erzeugen im Stande ist, dass ferner die so eigenthümliche unlösliche Doppelverbindung des Kobalts mit salpetrig-saurem Kalium bei ihm kein Analogon hat, und dass es endlich Glasflüsse und schmelzenden Borax nicht blau färbt, sondern in der Hitze dunkelroth, nach dem Erkalten blassgrün. Die eben erwähnten Unterschiede bedingen auch seine Erkennung neben dem Kobalt. Alle anderen beim Kobalt angeführten charakteristischen Reactionen gelten auch für Nickel, von denen hervorgehoben zu werden verdient, dass sein Sulfid durch Versetzen irgend eines seiner Salze mit Schwefelwasserstoff nicht entsteht, sobald die Lösung auch nur schwach sauer reagirt, dass dagegen das einmal erzeugte Nickel-sulfid in verdünnten Säuren so gut wie unlöslich ist.

Mit dem Nickel sind die Metalle der Eisengruppe abgeschlossen. Das ihnen Gemeinsame ist vor Allem die Eigenschaft, als sechswerthige Doppelatome (Oxydreihe) Verbindungen zu bilden, daneben auch als zwei- (Oxydulreihe) und als sechswerthige (Säurereihe) einfache Atome in Verbindungen aufzutreten. Aber während beim Eisen die Oxydul- und Oxydreihe gleichmässig beständig sind, tritt die Säurereihe als höchst unbeständig zurück, beim Aluminium ist überhaupt nur die Oxydreihe bekannt, beim Chrom treten die Oxyd- und die Säurereihe hervor, beim Mangan die Oxydul- und die Säurereihe und endlich beim Kobalt und Nickel, von denen die Säurereihe gar nicht bekannt ist, sind es nur die Oxydulverbindungen, welche beständig sind. Es besitzt demnach diese Gruppe ebenfalls nur wenige über alle Glieder sich erstreckende gemeinsame Eigenschaften. Zugleich gehören alle diese Metalle, soweit sie zweiwerthig sind, zur Magnesiumgruppe, was namentlich durch das eigenthümliche Verhalten ihrer Sulfate und den Isomorphismus ihrer in der Natur vorkommenden krystallisirten Carbonate zum Vorschein kommt, und gerade die letzten Glieder schliessen sich sehr eng an das Magnesium und Zink wieder an.

Wir gelangen jetzt zu einer kleinen Gruppe einander ziemlich unähnlicher und ausserdem in geringer Menge in der Natur vorkommender Elemente, Gallium, Indium, Thallium, Gold.

Gallium Ga.

Atomgewicht 69.8

Das Gallium kommt in äusserst geringer Menge in manchen Zinkblenden vor und ist ein bläulich weisses, schon bei 30° schmelzendes Metall vom spec. Gew. 5.9, welches beim Erhitzen an der Luft mit einer dünnen Oxydschicht sich bedeckt und leicht in Salzsäure und Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung sich löst.

Das Chlorid, GaCl_3 , ist sehr zerfliesslich, das Sulfat liefert mit Ammoniumsulfat den leicht in Octaedern krystallisirenden Galliumalaun, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Charakteristisch für das Gallium ist sein Funkenspectrum, welches aus 2 violetten Linien besteht.

Das Gallium ist 1875 von Lecoq de Boisbaudran entdeckt worden.

Indium In.

Atomgewicht 113.7.

Das Indium kommt in geringer Menge in einigen Zinkblenden vor und wird aus dem aus solchen Blenden erzeugten Zink dargestellt. Es ist ein silberweisses, weiches und dehnbares Metall, das in Salzsäure und Schwefelsäure schwierig, in Salpetersäure leicht sich löst, bei 176° schmilzt und das spec. Gewicht 7.4 besitzt.

Von Verbindungen sind zu erwähnen:

Indiumchlorid, InCl_3 , aus Indium und Chlor zu erhalten, weisse Krystallmasse;

Indiumoxyd, In_2O_3 , durch Glühen des Indiumhydrats zu erhalten, ein hellgelbes Pulver;

Indiumhydrat, $\text{In}(\text{OH})_3$, durch Fällen eines Indiumsalzes mit Kali- oder Natronlauge zu erhalten, bildet eine weisse, gallertartige Masse;

Indiumsulfat, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, ist ein weisses, in Wasser lösliches Pulver. Mit Ammoniumsulfat bildet es leicht löslichen Indiumammoniumalaun $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Indiumnitrat, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, bildet sehr zerfliessliche weisse Nadeln.

Charakteristisch für das Indium ist eine intensiv blaue Linie, welche das Spectrum verbrennender Indiumverbindungen zeigt.

Es ist 1863 von Reich und Richter entdeckt worden.

Thallium Tl.

Atomgew. 204.

Das Thallium ist ein zwar verbreitetes, aber stets in sehr geringer Menge vorkommendes Element. Es findet sich fast nur als

untergeordneter Bestandtheil in manchen Kupfer- und Schwefelkiesen.

Als Metall ist es zinnweiss und weich, schmilzt bei 285° , destillirt in der Weissgluth, hat das spec. Gewicht 11.8, oxydirt sich an der Luft, aber nicht unter Wasser und wird unter Wasser aufbewahrt.

Das Thallium tritt in seinen Verbindungen nicht nur dreiwertig auf, sondern auch einwerthig. Ja diese letzteren Verbindungen (Oxydulverbindungen) sind weit beständiger als die Oxydverbindungen und gleichen in ihrem chemischen Verhalten den entsprechenden Alkaliderivaten. Alle seine Verbindungen färben die Flamme intensiv grün.

Thalliumchlorür, $TlCl$, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, und Thalliumchlorid, $TlCl_3$, durch Einwirkung von Chlor auf das Chlorür erhalten, bildet farblose, leicht lösliche und zerfliessliche Nadeln und verwandelt sich beim Erhitzen wieder in Chlorür.

Thalliumoxydul, Tl_2O , ist ein schwarzes Pulver, welches aus dem Hydrat, $TlOH$, bereitet wird. Letzteres ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in langen gelben Nadeln mit $1H_2O$.

Thalliumoxyd, Tl_2O_3 , durch Verbrennen von Thallium bereitet, ist ein schwarzes Pulver. Sein Hydrat ist braun.

Thalliumcarbonat, Tl_2CO_3 , ist in Wasser ziemlich löslich, Thalliumsulfat, Tl_2SO_4 , ist dem Kaliumsulfat isomorph und bildet mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe die bekannten Doppelsalze: $Tl_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$, in denen das Thalliumsulfat als Alkalisulfat fungirt. In gleicher Weise bildet es mit den Oxyden der Eisengruppe Alaune, z. B. $Al_2(SO_4)_3 + Tl_2SO_4 + 24H_2O$.

Diese Eigenschaften würden das Thallium zu einem Alkali machen, aber durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wird Thalliumsulfür als schwarzes Pulver gefällt, während die alkalischen Sulfide leicht löslich sind. Ausserdem besitzt das Metall selbst viel Aehnlichkeit mit dem Blei in seinen Eigenschaften. Es ist von Crookes 1861 entdeckt worden.

Gold Au.

Atomgewicht 197.

Das Gold kommt fast nur gediegen und meist Silber enthaltend in der Natur vor. Ausserdem findet es sich selten mit Tellur verbunden als Schriftez.

Das Gold des Handels ist nie rein, sondern stets mit Silber oder Kupfer legirt. Von diesen kann man es durch Behandeln mit Salpetersäure, von welcher es nicht angegriffen wird, während die in ihm enthaltenen fremden Metalle zu Nitraten gelöst werden, befreien.

Es ist gelb, sehr weich und geschmeidig, sehr dehnbar, hat das spec. Gew. 19.3 und schmilzt in der Weissgluth (bei ca. 1100°) zu einer hellgrünen Flüssigkeit. Ebenso sind sehr dünne Blättchen mit grünem Lichte durchscheinend. Es wird an der Luft oder im Sauerstoff selbst bei Gegenwart von Feuchtigkeit weder in der Kälte noch in der Hitze verändert, wird von Salzsäure oder Schwefelsäure oder Salpetersäure bei keiner Temperatur angegriffen, dagegen von Königswasser leicht gelöst.

Aus seinen Salzlösungen wird es durch alle reducirenden Mittel (Eisenvitriol, Zinnchlorür, Oxalsäure etc.), so wie durch fast alle Metalle als braunes Pulver metallisch niedergeschlagen. Alle seine Verbindungen werden bei hoher Temperatur zersetzt, wobei stets das Gold zu Metall reducirt wird.

Es giebt zwei Verbindungsreihen des Goldes, in denen das Gold wie das Thallium ein- und dreierwerthig auftritt.

Goldchlorür, AuCl , entsteht durch Erhitzen von Goldchlorid auf 185° und ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches bei höherer Temperatur in Gold und Chlor sich zersetzt.

Goldchlorid, AuCl_3 , wird durch Zersetzen des Goldchlorürchlorids mit wenig Wasser und Verdampfen des Wassers als dunkelbraune zerfliessliche Masse dargestellt. Aus seiner vollkommen neutralen Lösung krystallisirt es mit $2\text{H}_2\text{O}$ in dunkel orangerothern, leicht zerfliesslichen Krystallen. Im Chlorstrom lässt sich das Goldchlorid bei ca. 300° sublimiren, für sich erhitzt zersetzt es sich jedoch schon bei 185° in Goldchlorür und freies Chlor, bei stärkerer Hitze in metallisches Gold und Chlor.

Goldchlorürchlorid, $\text{AuCl} \cdot \text{AuCl}_3 = \text{Au}_2\text{Cl}_4$ wird durch Ueberleiten von Chlor über metallisches Gold gewonnen und ist eine dunkelrothe, sehr zerfliessliche Masse. Bei 250° zersetzt es sich in Chlor und Gold.

Beim Auflösen von Gold in Königswasser und Abdampfen der Lösung erhält man eine Verbindung von Goldchlorid mit Salzsäure, HCl , AuCl_3 oder HAuCl_4 , die Goldchlorosäure, welche mit $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirend, eine pomeranzengelbe, zerfliessliche, von der Salzsäure nicht ohne

Zersetzung zu befreiende Masse darstellt. In dieser Verbindung ist der Wasserstoff leicht durch Metalle vertretbar, so dass eine Reihe von Goldchlorosalzen entsteht, von denen die Natriumverbindung $\text{Na Au Cl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, oder $\text{NaCl} \cdot \text{AuCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ Goldnatriumchlorid hervorzuheben ist.

Goldoxydul, Au_2O , wird als blauviolettes Pulver auf Zusatz von Kalilauge zu Goldchlorür erhalten. Bei 150° wird es zu Gold und Sauerstoff zersetzt.

Goldoxyd, Au_2O_3 , entsteht, wenn Goldchlorid mit Magnesiumoxyd (gebrannter Magnesia) digerirt und der entstandene magnesiumhaltige Niederschlag (siehe unten) mit starker Salpetersäure behandelt wird. Es ist ein braunes Pulver, das schon bei 100° in seine Bestandtheile (Gold und Sauerstoff) sich zu zersetzen beginnt.

Goldhydrat, oder besser **Goldsäure**, $\text{Au}(\text{OH})_3$ wird wie das Goldoxyd erhalten, nur ist es nöthig, den durch Magnesia entstandenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure zu behandeln. Es ist ein rothgelbes Pulver, das schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich am Licht, sich in Gold, Sauerstoff und Wasser zersetzt.

Das Goldhydrat besitzt keine basischen Eigenschaften, sondern fungirt als schwache Säure, deren Salze sich von der anhydrischen Säure $\text{H AuO}_2 = \text{AuO}(\text{OH})$ ableiten. So ist der oben erwähnte magnesiumhaltige Niederschlag nichts anderes als goldsaures Magnesium, Magnesiumaurat $\text{Mg}(\text{AuO}_2)_2$. Ebenso löst sich Goldchlorid leicht in überschüssiger Kalilauge auf, und aus der Lösung erhält man goldsaures Kalium $\text{KAuO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ in hellgelben Nadeln krystallisirt.

Goldsalze, in denen das Gold als Metall fungirt, Säurewasserstoff ersetzt, sind unbekannt. Nur wenige Doppelsalze dieser Art sind dargestellt worden.

Goldsulfid, Au_2S_3 , wird durch Schwefelwasserstoff in Goldsalzlösungen als braunschwarzer Niederschlag erhalten, der sich in alkalischen Sulfiden löst und Sulfosalze bildet, also gleichfalls die saure Natur der Goldoxydverbindungen kundgiebt.

Wird Goldoxyd mit Ammoniak übergossen, so entsteht ein braunes Pulver, welches in trockenem Zustande durch

Stoss oder Schlag oder durch Erwärmen mit Heftigkeit explodirt und Knallgold genannt wird.

Zur Herstellung von goldenen Münzen und Geräthschaften wird, wie bereits angedeutet worden ist, nicht reines Gold, sondern Legirungen von Gold mit Silber oder Kupfer verwendet. In den Münzen sind neun Theile Gold und ein Theil Kupfer (900 Au, 100 Cu auf 1000 Theile) enthalten, zu Geräthen oder Schmucksachen nimmt man goldärmere Legirungen und bezeichnet mit „karäthig“ den Goldgehalt in 24 Theilen (24 Karath = 1 Mark), so heisst 14karäthig eine Legirung von 14 Theilen Gold mit 10 Theilen Silber oder Kupfer, 18karäthig eine Legirung von 18 Th. Gold und 6 Th. Silber oder Kupfer etc.

Charakteristik des Goldes und seiner Verbindungen.

Das Gold gehört zu denjenigen Metallen, welche nur geringe Verwandtschaft zu Sauerstoff besitzen, welche deshalb an der Luft ihren Metallganz bewahren und daher edle Metalle genannt werden. Wegen seiner geringen Verwandtschaft zu Sauerstoff sind seine Sauerstoffverbindungen sehr leicht zersetzbar, eine Temperatur von 150° genügt, um sie in ihre Bestandtheile zerfallen zu lassen. Gleichwohl tritt das Gold in seiner Oxydreihe als Säure bildendes Element auf und lässt seinen eigenen Wasserstoff leicht durch andere Metalle vertreten.

In seinen Verbindungen (wir betrachten hier nur die Oxydreihe) wird das Gold durch folgende Reactionen erkannt:

- 1) Kali- und Natronlauge bewirken keine Fällung, weil sich goldsaures Salz bildet.
- 2) Ammoniak erzeugt einen gelben Niederschlag von Knallgold.
- 3) Zinnchlorürlösung erzeugt selbst in den verdünntesten Goldlösungen eine dunkelpurpurrothe Fällung (Cassius' Purpur). Diese Fällung, welche höchst charakteristisch für Gold ist, besteht aus einem Gemenge von zinn-saurem Goldoxydul und zinn-saurem Zinnoxydul.
- 4) Schwefelwasserstoff erzeugt eine schwarze Fäll-

lung von Schwefelgold, die in Schwefelammonium mit Leichtigkeit sich löst.

5) Reducirende Stoffe, wie Oxalsäure, Schwefligsäureanhydrid, Eisenvitriol, erzeugen eine braune Fällung von metallischem Gold.

An das Gold mögen sich einige dreierwerthige, in der Natur ausserordentlich selten vorkommende und daher noch ziemlich wenig erforschte Elemente anschliessen:

1) **Cer, Ce**, Atomgew. 138.

Lanthan, La, Atomgew. 139.

Didym, Di, Atomgew. 146.5.

Alle drei sind gemeinschaftlich in einem, nur in Schweden und auch dort sehr selten vorkommenden Mineral, dem Cerit enthalten und sind einander in ihren Verbindungen ausserordentlich ähnlich. Charakteristisch für sie ist die Unlöslichkeit ihrer oxalsauren Salze in freier Oxalsäure (s. organ. Chem.), ferner ihre Fähigkeit, mit Kaliumsulfat unlösliche Doppelsulfate zu erzeugen, so dass sie aus ihren Lösungen durch einen grossen Ueberschuss von Kaliumsulfat vollständig gefällt werden.

2) **Yttrium, Y**, Atomgew. 89.5.

Erbium, Er, Atomgew. 166.

Diese beiden kommen neben den drei vorhergehenden Elementen in einem Mineral, Gadolinit, vor, gleichen in ihren Verbindungen den vorhergehenden vollkommen, namentlich auch darin, dass ihre Oxalate unlöslich sind, unterscheiden sich jedoch von ihnen dadurch, dass sie durch Kaliumsulfat nicht gefällt werden. Sie besitzen ausserdem die Eigenthümlichkeit, dass ihre Salzlösungen Lichtstrahlen bestimmter Brechbarkeit absorbiren, so dass das Spectrum des durch ihre Lösungen hindurch gegangenen Lichtes dunkle Linien zeigt.

Platin, Pt.

Atomgewicht 198.

Das Platin kommt in der Natur fast nur gediegen und zwar gemeinschaftlich mit fünf anderen Elementen vor. Alle sechs:

	Atomgew. sp. Gew.		Atomgew. sp. Gew.	
Platin	198	21.2	Palladium	106.0 11.8
Iridium	192.7	22.4	Rhodium	104.4 12.1
Osmium	199	22.4	Ruthenium	104.4 12.3

bezeichnet man mit dem gemeinschaftlichen Namen Platinmetalle.

Wie man auf den ersten Blick ersieht, besitzen die drei unter einander stehenden Metalle ein fast gleich grosses Atomgewicht und spec. Gewicht. Aber in ihrem chemischen Verhalten sind je zwei neben einander stehende Metalle innig verwandt.

Aus diesem Gemisch von Metallen, in welchem das Platin meist vorherrschend ist, wird dieses gewonnen, indem man das Erz in Königswasser löst, nach dem Eindampfen mit Salmiaklösung versetzt (wodurch das Platin in die fast unlösliche Doppelverbindung Ammoniumplatinchlorid übergeführt wird) und den entstandenen Niederschlag durch Glühen in metallisches Platin verwandelt. Das auf diese Weise erhaltene Platin ist etwas iridiumhaltig, wird aber zur Darstellung von Gefässen benutzt. Jetzt wird das Platin in kleinen Oefen aus gebranntem Kalk mittelst des Knallgasgebläses geschmolzen und dann verarbeitet.

Das Platin ist grauweiss, geschmeidig und erst im Knallgasgebläse schmelzbar. Es verbindet sich bei keiner Temperatur direct mit Sauerstoff, ist in keiner einfachen Säure löslich, sondern nur in einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure, in Königswasser. Es wird von schmelzendem Salpeter und schmelzendem Kaliumhydrat oxydirt.

In der Rothgluth ist Platin für Wasserstoff vollständig durchdringlich, jedoch nicht für Sauerstoff und andere schwere Gase. In der Weissgluth ist es sehr weich und lässt sich wie das Eisen schweissen.

Das Platin besitzt namentlich in fein vertheiltem Zustande die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren und in seinen Poren zu condensiren. Dieser condensirte Sauerstoff vereinigt sich leichter mit oxydablen Stoffen als im Gaszustande und ertheilt daher dem Platin die Fähigkeit, manche Oxydationen, welche durch den gewöhnlichen Sauerstoff erst in hoher Temperatur bewirkt werden, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu veranlassen. Wird z. B. Platinchlorid mit Natriumcarbonat und Zucker, alle drei natürlich in Lösung, versetzt, so wird metallisches Platin als höchst feines schwarzes Pulver, Platinmohr, niedergeschlagen. Dieses absorbirt mehr als das 200fache seines Volums Sauer-

stoff und lässt Alkoholdämpfe sofort sich entzünden. Wird die oben erwähnte Verbindung von Platinchlorid mit Chlorammonium durch Rothglühhitze zersetzt, so erhält man unter Entweichen von Chlor und Salmiak metallisches Platin in Form eines sehr porösen Schwammes, Platinschwamm, welcher die Entzündung von Wasserstoff bewirkt und zu den sog. Döbereiner'schen Zündmaschinen benutzt wird. Derselbe bewirkt auch die Entstehung von Schwefelsäureanhydrid, wenn Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff bei 300° mit ihm in Berührung kommen.

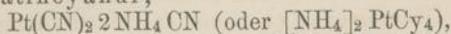
Das Platin tritt in seinen Verbindungen zwei- und vierwerthig auf, z. B. PtCl_2 und PtCl_4 , von denen die erstere Reihe die Oxydulreihe, die zweite die Oxydreihe darstellt.

Platinchlorür, PtCl_2 , entsteht durch Erhitzen von Platinchlorid auf 230°. Es ist ein graugrünes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in heisser Salzsäure und giebt mit Kalium- und Ammoniumchlorid leicht lösliche Doppelsalze, welche die Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 + 2\text{KCl}$ (oder K_2PtCl_4) und $\text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ (oder $[\text{NH}_4]_2\text{PtCl}_4$) besitzen. Das Platinchlorür verbindet sich mit zwei und vier Mol. NH_3 zu den sog. Platinbasen: $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

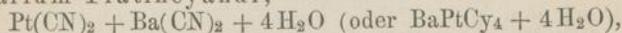
Platinchlorid, PtCl_4 , ist nur sehr schwierig rein zu erhalten. Beim Auflösen von Platin in Königswasser und Verdunsten der Lösung erhält man (wie beim Gold) eine Verbindung von Platinchlorid mit Salzsäure, $2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ oder besser H_2PtCl_6 , Platinchlorosäure, als zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallmasse, welche $6\text{H}_2\text{O}$ enthält. Die Platinchlorosäure lässt mit ausnehmender Leichtigkeit ihren Wasserstoff durch Metalle ersetzen, man hat nur nöthig, das Chlorid des betreffenden Metalls zur Lösung der Säure hinzuzufügen und, falls kein Niederschlag entsteht, bis zur Krystallisation einzudampfen. Hervorzuheben sind das Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 und das Ammoniumplatinchlorid $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, beide schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Platineyanür, $\text{Pt}(\text{CN})_2$, ist ein grünelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, welches wegen seiner schön krystallisirenden und schön schillernden Doppelsalze, die es mit den Metalleyaniden bildet, hervorgehoben zu werden

verdient. So bildet das Kalium-Platincyanoür $\text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN} + 3\text{H}_2\text{O}$ (oder auch $\text{K}_2\text{PtCy}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$), lange Prismen, welche in durchfallendem Lichte gelb, in auffallendem blau erscheinen, deshalb einen blauen Schiller besitzen. Es verwittert an der Luft und wird dadurch roth. Das Ammonium-Platincyanoür,



bildet farblose, prächtig blau schillernde Prismen. Das Barium-Platincyanoür,



bildet citrongelbe, durchsichtige Prismen mit sehr schönem violetten und grünen Schiller.

Die Sauerstoffverbindungen des Platins sind schwer rein zu erhalten und zersetzen sich in höherer Temperatur zu metallischem Platin.

Das **Platinhydrat**, $\text{Pt}(\text{OH})_4$, welches ein rothbraunes Pulver ist, ist ebenso wie das Goldhydrat eine schwache Säure, deren Salze sich von der Verbindung H_2PtO_3 ableiten lassen. Sie sind in reinem Zustande wenig gekannt. Jedoch bildet das Platin auch Salze, in denen es den Säure-Wasserstoff ersetzt, z. B. Platinsulfat, $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$.

Platinsulfid, PtS_2 , wird als schwarzer Niederschlag erhalten, wenn Schwefelwasserstoff durch eine Platinchloridlösung geleitet wird. Es ist in den Sulfiden der Alkalimetalle leicht löslich und bildet damit Sulfosalze.

Das Platinchlorür bildet, wie bereits oben erwähnt, analog dem Kobalt, mit Ammoniak eine grosse Reihe von Verbindungen, in denen zwei oder vier Mol. NH_3 enthalten sind. Hervorzuheben sind: Platintetramidochlorür (Reiset's Base), $\text{PtCl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, welches durch Verdunstenlassen einer Auflösung von Platinchlorür in Ammoniak erhalten werden kann. Dieses Salz bildet mit Platinchlorür eine Doppelverbindung (Magnus' grünes Salz), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$, die als grüner Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak zu einer heissen Lösung von Platinchlorür in Salzsäure entsteht. Auch die freie Base, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, ist bekannt.

Beim Erhitzen des Platintetramidochlorürs auf 250° , oder durch Abdampfen einer Lösung desselben mit Salzsäure erhält man das Platindiamidochlorür, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, das ein gelbes, in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver darstellt und gleiche Zusammensetzung mit Magnus' grünem Salz besitzt, von diesem jedoch schon in der Farbe verschieden ist.

Durch Einleiten von Chlor in das Platintetramidochlorür erhält man das Platintetramidochlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}_4$, in gelben Octaëdern. Ebenso erhält man durch Chlor aus dem Platindiamidochlorür das Platindiamidochlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_4$, in gelben, in Wasser unlöslichen, regulären Krystallen. Die Constitution dieser Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Palladium Pd.

Atomgewicht 106.6.

Das Palladium kommt stets neben Platin als Begleiter desselben in der Natur vor. Es wird aus dem Platinerz in umständlichem Prozesse rein dargestellt.

Es ist weisser als Platin, leichter schmelzbar und leichter schweisbar. Seine Verwandtschaft zu Sauerstoff ist grösser als die des Platins. So läuft es beim Erhitzen an der Luft in Folge oberflächlicher Oxydation bläulich an, wird jedoch in der Glühhitze wieder vollständig farblos. In fein vertheiltem Zustande löst es sich in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und namentlich in Salpetersäure auf.

Das Palladium besitzt die Fähigkeit, Wasserstoff in grosser Quantität in seinen Poren zu absorbiren und zu verdichten. Dadurch vermehrt es sein Volumen und vermindert sein spec. Gew. Wenn man eine Stange Palladium als negativen Pol einer galvanischen Batterie benutzt, so vermag es mehr als das 900fache seines Volumens Wasserstoff aufzunehmen und entlässt denselben wieder beim Erhitzen (s. S. 59). Diese Eigenschaft des Palladiums bedingt auch die Eigenthümlichkeit desselben, in einer Weingeistflamme sich mit Russ zu bekleiden.

Es wird nämlich, da, wie wir (S. 165) bei der Erklärung der Verbrennungerscheinungen gesehen haben, die kohlenstoffhaltigen Verbindungen in der Flamme sich in ihre Bestandtheile zerlegen und der Weingeist ebenfalls eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff neben wenig Sauerstoff ist, ein Theil des Wasserstoffs sich mit dem Sauerstoff des Weingeistes verbinden, ein anderer Theil von dem kalten Palladium absorbirt, dadurch aber die Temperatur der Flamme so herabgedrückt, dass der Kohlenstoff nicht mehr mit Leichtigkeit verbrennt und sich als schwarze, feste Masse (Russ) auf das Palladium niederschlägt.

Mit Wasserstoff beladenes Palladium wirkt stark reducirend, verwandelt z. B. Quecksilberchlorid in Quecksilber-

chlorür und metallisches Quecksilber. Es wirkt viel stärker als freier Wasserstoff, ungefähr so wie Wasserstoff in *statu nascente*. Wir finden demnach nach entgegengesetzter Richtung beim Palladium dieselbe Erscheinung wieder wie beim Platin; dort wirkte der in den Poren des Metalls condensirte Sauerstoff stark oxydirend, hier der absorbirte Wasserstoff stark reducirend.

In seinen Verbindungen ist das Palladium wie das Platin zwei- und vierwerthig.

Palladiumchlorür, PdCl_2 , bleibt beim Verdunsten einer Auflösung von Palladium in Königswasser als braune, an der Luft leicht zerfliessliche Masse zurück, welche mit anderen Metallchloriden leicht lösliche und in ihrer Zusammensetzung den Doppelsalzen des Platinchlorürs analoge Verbindungen bildet.

Palladiumchlorid, PdCl_4 , ist nur in seiner Auflösung bekannt. Die fast schwarze Lösung des Palladiums in Königswasser enthält nämlich das Chlorid, zersetzt sich jedoch beim Verdunsten in das Chlorür und freies Chlor. Dagegen sind Doppelsalze des Palladiumchlorids, z. B. K_2PdCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ etc. bekannt.

Palladiumjodür, PdJ_2 , ist ein schwarzes, in Wasser vollständig unlösliches Pulver und wird daher auf Zusatz der Lösung einer Palladiumoxydulverbindung zu einem löslichen Jodide als schwarzer Niederschlag erhalten. Es eignet sich zur quantitativen Bestimmung des Jods, wenn dieses neben Chlor und Brom in Verbindungen enthalten ist.

Palladiumoxydul, PdO , und **Palladiumoxyd**, PdO_2 , sind beide schwarze Pulver.

Von den eigentlichen Salzen des Palladiums sind nur die der Oxydulreihe angehörenden gut charakterisirt. Zu erwähnen sind das Palladiumsulfat, $\text{PdSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, und das Palladiumnitrat, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, letzteres ein sehr zerfliessliches, durch Auflösen von Palladium in Salpetersäure zu erhaltendes Salz.

Mit Ammoniak verbindet sich das Palladium zu ähnlichen Basen, wie das Platin.

Iridium Ir.

Atomgewicht 192.7.

Das Iridium kommt gemeinschaftlich mit Osmium neben dem Platin in kleinen weissen Metallkörnern vor. Die Platinmetalle werden nämlich gewöhnlich in Form kleiner schwerer Körner gefunden, die nach Entfernung des beigemengten Sandes durch Schlemmen als Platinerz bezeichnet werden. Beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser bleiben die Osmium-Iridiumkörner als unlöslich in Königswasser zurück, und aus ihnen wird das Iridium dargestellt.

Das Iridium ist stahlgrau, hart und spröde, noch schwieriger schmelzbar als Platin. Es ist in allen Säuren, selbst Königswasser, unlöslich und wird nur durch schmelzendes Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat oxydirt. In sehr fein vertheiltem Zustande (Iridiummohr) löst es sich, wenn auch schwierig, in Königswasser.

In seinen Verbindungen erscheint das Iridium wie das Platin zwei- und vierwerthig, ausserdem jedoch tritt es noch als sechswerthiges Doppelatom auf, wie die Metalle der Eisengruppe.

Beim Erhitzen des Iridiums im Chlorgase erhält man Iridiumhexachlorid, Ir_2Cl_6 , eine hell olivengrüne, in Wasser und Säuren unlösliche Masse, welche mit den Chloriden der Alkalimetalle in Wasser leicht lösliche Doppelverbindungen liefert, z. B. $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Das Iridiumhexachlorid löst sich allmähig in Königswasser, und beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt eine schwarze, in Wasser leicht lösliche Masse, Iridiumchlorid, IrCl_4 , welches mit den Chloriden der Alkalimetalle ebenfalls Doppelsalze bildet, die mit den entsprechenden Doppelsalzen des Platins isomorph sind. Das Kalium-Iridiumchlorid, K_2IrCl_6 und Ammonium-Iridiumchlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, sind in Wasser fast unlöslich.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Iridiumchlorid in freies Chlor und Iridiumchlorür, IrCl_2 , welches eine braune, harzige Masse darstellt und bei weiterem Erhitzen in seine Bestandtheile zerfällt.

Von den Sauerstoff-Verbindungen des Iridiums seien erwähnt:

Iridiumoxydul, IrO ,

Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3 ,

Iridiumoxyd, IrO_2 , alle drei schwarze, sich leicht zersetzende Pulver.

Interessant ist das Kaliumiridiumcyanid $\text{K}_6\text{Ir}_2\text{Cy}_{12}$ (in seiner Zusammensetzung dem rothen Blutlaugensalz entsprechend), aus welchem man auch die Iridiumcyanwasserstoffsäure darstellen kann.

Eine Legirung von Platin mit ca. 10 Proc. Iridium ist noch widerstandsfähiger als das reine Platin und ist als Material für die Darstellung des Normalmeters und des Normalkilogramms benutzt worden.

Rhodium Rh.

Atomgewicht 104.4.

Das Rhodium ist ein grauweisses Metall, strengflüssiger als Platin, hämmerbar und schweisssbar. Von Säuren, selbst von Königswasser, wird es nicht angegriffen. Wenn es dagegen mit Platin legirt ist, so löst es sich in Königswasser auf. Daher findet es sich in Lösung, wenn das Platinerz, in welchem es enthalten ist, in Königswasser gelöst wird, und wird aus derselben nach Abscheidung des Platins gewonnen.

Das Rhodium bildet wie das Iridium drei Reihen von Verbindungen.

Rhodiumhexachlorid, Rh_2Cl_6 , wird durch Erhitzen von Rhodium im Chlorstrom erhalten und bildet eine rothe, in Wasser und allen Säuren (selbst Königswasser) unlösliche Masse. Es bildet noch leichter wie das Iridium Doppelchloride. Die beiden anderen Chloride RhCl_2 und RhCl_4 sind nicht bekannt.

Von Sauerstoffverbindungen seien erwähnt:

Rhodiumoxydul, RhO ,

Rhodiumsesquioxyd, Rh_2O_3 , durch Erhitzen des entsprechenden Nitrats zu erhalten, und

Rhodiumoxyd, RhO_2 , beim Schmelzen fein zertheilten Rhodiums mit Kaliumhydrat und Salpeter entstehend.

Von den Salzen des Rhodiums sind nur die der Sesquioxydreihe angehörigen näher bekannt und entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Eisenoxydsalzen.

Auch das Rhodium bildet wie das Iridium dem rothen Blutlaugensalz entsprechende Verbindungen, z. B. Kaliumrhodiumcyanid $\text{K}_6\text{Rh}_2\text{Cy}_{12}$.

Osmium Os.

Atomgewicht 199.

Das Osmium kommt meist mit Iridium legirt in den Osmium-Iridiumkörnern vor und wird aus denselben dargestellt.

Es ist ein ganz unsmelzbares Metall (im Knallgasgebläse sintert es nur zusammen), ist in fein vertheiltem Zustande leicht oxydirbar, fängt beim Erhitzen zu glimmen an und verbrennt zu Ueberosmiumsäureanhydrid. Ebenso wird es durch Salpetersäure und Königswasser zu Ueberosmiumsäureanhydrid oxydirt. Mit Kaliumhydrat zusammengeschmolzen bildet es osmiumsaures Kalium.

Das Osmium bildet neben den drei Reihen von Verbindungen, welche wir bei den beiden vorhergehenden Metallen kennen gelernt haben, noch zwei Reihen, in denen es sechswerthig und sogar achtwertig auftritt.

Durch Erhitzen von Osmium in reinem (luftfreiem) Chlor entstehen:

Osmiumchlorür, OsCl_2 , und Osmiumchlorid, OsCl_4 , ersteres blauschwarz, letzteres roth, beide flüchtig, in Wasser löslich und in dieser Lösung allmählig sich zersetzend. Das Osmiumchlorid bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle schön krystallisirende Doppelsalze.

Osmiumhexachlorid, Os_2Cl_6 , ist nur in Doppelsalzen bekannt.

Osmiumoxydul, OsO , Osmiumsesquioxid, Os_2O_3 , und Osmiumoxyd, OsO_2 , sind schwarze Pulver.

Wichtiger als die Oxyde des Osmiums sind die Säuren desselben.

Von der Osmiumsäure, H_2OsO_4 , welche in freiem Zustande nicht bekannt ist, leiten sich die Osmiumsäure-Salze her. Das osmiumsaure Kalium, welches durch wiederholtes Schmelzen von fein vertheiltem Osmium mit Kaliumhydrat und Salpeter erhalten wird, besitzt die Zusammensetzung, $\text{K}_2\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet in Wasser leicht lösliche, dunkelviolett gefärbte Octaëder, die in ihrer Lösung sich bald zu überosmiumsaurem Kalium und Osmiumhydrat zersetzen.

Die beständigste Verbindung des Osmiums ist das Ueberosmiumsäureanhydrid, OsO_4 , welches beim Erhitzen von Osmium an der Luft, oder im Sauerstoffstrom, oder im Chlorgase bei Gegenwart von Wasser sich bildet, in langen, farblosen Prismen krystallisirt, unter 100° schmilzt und etwas über 100° destillirt. Es besitzt einen unangenehmen, stechenden und durchdringenden Geruch, ähnlich dem Chlorschwefel. Seine Dämpfe greifen die Augen und Schleimhäute auf das heftigste an. In Wasser löst es sich langsam aber reichlich auf.

Endlich ist das Osmium im Stande, den Ferrocyaniden entsprechende Verbindungen zu liefern, z. B. K_4OsCy_6 , Kaliumosmiumcyanür, welches dem gelben Blutlaugensalz gleich zusammengesetzt und mit demselben isomorph ist.

Ruthenium Ru.

Atomgewicht 104.4.

Das Ruthenium ist ein dem Iridium ähnliches, nur noch schwerer schmelzbares, hartes und sprödes Metall. Wie das Osmium oxydirt es sich in fein vertheiltem Zustande beim Glühen an der Luft, jedoch nur zu Oxydul und Sesquioxid. In Säuren ist es unlöslich. Mit Kaliumhydrat und Salpeter zusammengeschmolzen wird es in ruthensaures Kalium oxydirt.

Es bildet ebenso zahlreiche Verbindungsstufen wie das Osmium.

Im Chlorgas mässig erhitzt verbindet es sich mit demselben zu Ruthenchlorür, RuCl_2 , welches ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver darstellt. Das Ruthenhexachlorid, Ru_6Cl_6 , ist eine dunkelgelbe, an der Luft zerfließliche Masse, welche mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelverbindungen von der Zu-

sammensetzung $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 + 4\text{KCl}$ etc. bildet. Das Ruthenchlorid, RuCl_4 , endlich ist für sich gar nicht gekannt, sondern nur in seinen Doppelchloriden.

Ruthenoxydul, RuO , ist ein schwarzes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

Ruthensesquioxyd, Ru_2O_3 , ist gleichfalls ein schwarzes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver. Bei sehr starkem Glühen von Ruthenium an der Luft entsteht Ruthenoxyd, RuO_2 , als schwarzgraues Pulver.

Ruthensäure, H_2RuO_4 , ist ebenso wenig wie die Osmiumsäure als freie Säure, sondern nur in von ihr sich herleitenden Salzen gekannt. Das ruthensaure Kalium entsteht beim Zusammenschmelzen von Ruthenium mit Kaliumhydrat und Salpeter, krystallisirt nicht und ist in Wasser mit orangerother Farbe löslich.

Ueberruthensäureanhydrid, RuO_4 , entsteht, wenn durch eine Lösung von ruthensaurem Kalium ein rascher Chlorstrom geleitet wird und ist eine goldgelbe, in Prismen krystallisirende Masse, die wenig über 100° siedet. Der Dampf des Anhydrids riecht der salpetrigen Säure ähnlich und greift zwar nicht die Augen, aber die Lungen stark an. Das Anhydrid ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich nach kurzer Zeit in Ruthensesquioxydhydrat. Durch reducirende Stoffe wird es sehr leicht in niedrigere Oxydationsstufen übergeführt.

Endlich liefert das Ruthenium genau wie das Osmium den Ferrocyaniden entsprechende Verbindungen: K_4RuCy_6 etc.

Charakteristik der Platinmetalle und ihrer Verbindungen.

Die sechs in der Natur stets gemeinsam sich findenden sog. Platinmetalle besitzen, wie wir sehen, nur wenige gemeinsame Eigenschaften. Sie sind nicht einmal alle edle Metalle, wenn wir nur solche Metalle edel nennen, die bei keiner Temperatur sich direct mit Sauerstoff vereinigen, denn Osmium und Ruthenium oxydiren sich leicht beim Erhitzen an der Luft. Dagegen zeichnen sich alle durch ihre ausserordentlich grosse Strengflüssigkeit aus, nur im Knallgasgebläse können sie geschmolzen, oder bei dieser höchsten von uns erreichbaren Temperatur nur zum Zusammensintern (Osmium und Ruthenium) gebracht werden. Eigenthümlich ist ferner für sie ihre Unlöslichkeit in Säuren. Nur in Königswasser, und auch darin schwierig, sind einige löslich, andere vollkommen unlöslich (Palladium allein ist in fein vertheiltem Zustande in concentrirten Säuren löslich).

Mit Ausnahme des Platins finden sie in der Technik keine Verwendung.

Es sind noch einige seltene Metalle zu erwähnen, welche vorzüglich sechswerthig auftreten, von denen zwei, Molybdän und Wolfram, einander sehr nahe stehen, während das Dritte, Uran, ein mit mancherlei Eigenthümlichkeiten begabtes und alleinstehendes Metall ist.

Molybdän Mo.

Atomgewicht 92.

Das Molybdän kommt in der Natur als Sulfid (Molybdänglanz) und als molybdänsaures Blei (Gelbbleierz) vor.

Das Metall, durch Glühen seiner Sauerstoff- oder Chlorverbindungen im Wasserstoffstrom erhalten, ist silberweiss, unsmelzbar, vom spec. Gew. 8.6, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft schliesslich zu Molybdänsäureanhydrid, ist unlöslich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, löslich in concentrirter Schwefelsäure, in Salpetersäure und Königswasser.

Die Verbindungen desselben sind sehr zahlreich und zeigen einen sehr grossen Wechsel der Valenz.

So entsprechen die Chlorverbindungen desselben einem zweiwerthigen, drei- und fünfwerthigen Molybdänatome, während die Sauerstoffverbindungen ein vier- und sechswerthiges Atom voraussetzen.

Molybdänsäure, H_2MoO_4 , entsteht als eine weisse, in Wasser wenig, in Säuren leicht lösliche Fällung, wenn die Lösung eines Molybdänsäure-Salzes vorsichtig mit Salzsäure zersetzt wird. Es giebt jedoch eine sehr grosse Anzahl von anhydrischen Molybdänsäuren, da die normale Säure (H_2MoO_4) ebenso wie die Kieselsäure (s. S. 174) das Bestreben zeigt sich zu anhydrisiren. Demnach besitzen die Salze der Molybdänsäure meist eine sehr complicirte Zusammensetzung.

Neben den normalen Salzen, z. B. Kaliummolybdat, K_2MoO_4 , Natriummolybdat, $Na_2MoO_4 + 2H_2O$ etc. sind hervorzuheben: Kaliumbimolybdat, $K_2Mo_2O_7$, Natriumbimolybdat, $Na_2Mo_2O_7$, Kaliumtrimolybdat, $K_2Mo_3O_{10} + 3H_2O$, Natriumtrimolybdat, $Na_2Mo_3O_{10} + 7H_2O$, etc., Kaliumheptamolybdat, $K_7Mo_7O_{24} + 4H_2O$, Natriumheptamolybdat, $Na_7Mo_7O_{24} + 22H_2O$ und noch mehr anhydrisirte Polymolybdate.

Bleimolybdat, $PbMoO_4$, ist das in gelben quadratischen Säulen vorkommende Gelbbleierz und kann auch künstlich durch Schmelzen von molybdänsaurem Natrium mit Bleichlorid erhalten werden.

Durch Reduction der Molybdänsäure wird eine Verbindung $Mo(OH)_4$ erhalten, welche bei vorsichtigem Erhitzen unter Luftabschluss sich in Molybdändioxyd, MoO_2 , verwandelt.

Molybdänsäureanhydrid, MoO_3 , entsteht beim Rösten des Molybdänglanzes. Es ist eine weisse, in der Hitze sich gelb färbende Masse, die in der Rothgluth schmelzbar, in noch höherer Temperatur sublimirbar ist. In Wasser und Säuren unlöslich löst es sich leicht in Alkalien zu Molybdat auf.

Die Molybdänsäure besitzt die Eigenthümlichkeit, sich mit Phosphorsäure und Arsensäure zu complicirten Doppelsäuren zu vereinigen, deren Alkalisalze (mit Ausnahme der Natrium- und Lithiumsalze) gelbe in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Verbindungen sind, und deshalb die Doppelsäuren selbst zur Abscheidung organischer, vom Ammoniak sich herleitender Basen geeignet machen. Wird nämlich eine Phosphorsäurelösung mit einem Ueberschuss der Lösung von Ammoniummolybdat in verdünnter Salpetersäure versetzt, so erhält man eine gelbe, körnig krystallinische Fällung, das Ammoniumsalz der Phosphor-Molybdänsäure. Dieses Salz kann durch Königswasser zersetzt werden, und man erhält eine Phosphor-Molybdänsäure von der Zusammensetzung $\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, welche in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung dieser Säure giebt mit Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalzen die charakteristischen gelben Fällungen, welche in überschüssigem Alkalihydrat löslich, in Wasser und namentlich in verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslich sind. Man benutzt das Ammoniummolybdat auch zur Abscheidung der Phosphorsäure aus sauren Lösungen.

Molybdändisulfid, MoS_2 , kommt in der Natur als Molybdänglanz oder Wasserblei vor und bildet bleigraue, hexagonale, weiche und abfärbende Tafeln. Es kann künstlich durch Erhitzen des Molybdäntrisulfids bei Luftabschluss erhalten werden und stellt dann ein schwarzes, glänzendes Pulver dar. Das natürlich vorkommende und das künstlich erhaltene Disulfid verwandeln sich beim Erhitzen an der Luft in Molybdänsäureanhydrid.

Molybdäntrisulfid, MoS_3 , entsteht auf Zusatz einer Säure zu der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung eines molybdän-sauren Salzes als brauner Niederschlag, der in alkalischen Sulfiden mit Leichtigkeit sich löst, mit ihnen Sulfosalze erzeugend.

Wolfram W.

Atomgew. 184.

Das Wolfram kommt in der Natur als wolframsaures Eisen (Wolfram), wolframsaures Calcium (Scheelit) und wolframsaures Blei (Scheelbleierz) vor.

Das Metall wird wie das Molybdän durch Erhitzen der Wolframoxyde im Wasserstoffstrome dargestellt und ist ein eisengraues, hartes, schwer schmelzbares Metall vom spec. Gewicht 19,1, das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sich nicht verändert, beim Erhitzen jedoch zu Wolframsäureanhydrid verbrennt.

In seinen Verbindungen tritt das Wolfram ebenso seine Valenzen wechselnd wie das Molybdän auf, dem es in chemischer Beziehung vollständig gleicht.

Wird über Wolframmetall, oder über ein Gemenge von Wolfram und Kohle bei starker Rothgluth Chlorgas geleitet, so entsteht

Wolframhexachlorid, WCl_6 , eine schwarzviolette, bei 275° schmelzende, bei 346° siedende krystallinische Masse, die durch Wasser allmählig in Wolframsäure zersetzt wird.

Im Wasserstoffstrom destillirt wird es in niedere Chloride reducirt, in Wolframpentachlorid, WCl_5 , Wolframtetrachlorid, WCl_4 . Von Oxychloriden bildet es die beiden Verbindungen WO_2Cl_2 und $WOCl_4$, die gleichfalls durch Wasser zu Wolframsäure zersetzt werden.

Von Sauerstoffverbindungen sind zu erwähnen:

Wolframdioxyd, WO_2 , durch schwaches Glühen des Wolframsäureanhydrids im Wasserstoffstrom erhalten, ein braunes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

Wolframsäure, H_2WO_4 , ein durch Zusatz von Salpetersäure zu einer heissen Wolframsäure-Salzlösung erhaltener gelber Niederschlag. Ausser dieser in Wasser unlöslichen Säure giebt es noch eine leicht sich lösende, die sogenannte Metawolframsäure, $H_2W_4O_{13} + 8H_2O$, also eine anhydrische Säure.

Analog der Molybdänsäure bildet die Wolframsäure eine grosse Reihe complicirt zusammengesetzter Salze, welche sich von Polywolframsäuren herleiten und gewöhnlich eine ähnliche Zusammensetzung wie die entsprechenden Molybdate besitzen, z. B. K_2WO_4 , $Na_6W_7O_{24}$ etc. Ausser diesen sind die Salze der Metawolframsäure zu erwähnen, z. B. $K_2W_4O_{13} + 8H_2O$, $Na_2W_4O_{13}$ etc.

Ebenso bildet die Wolframsäure mit Phosphorsäure und mit Arsensäure Doppelsäuren, deren Alkalisalze gleichfalls in Säuren unlösliche Verbindungen sind. Endlich vereint sich die Wolframsäure noch mit Kieselsäure zu den Kieselwolframsäuren, welche noch complicirter als die Phosphor- und Arsenwolframsäuren zusammengesetzt sind.

Uran U.

Atomgew. 240.

Das Uran kommt in der Natur hauptsächlich als Oxydoxydul (Uranpecherz) vor.

Das Metall, durch Natrium aus dem Chlorür dargestellt, ist grauweiss, läuft an der Luft gelb an und verbrennt beim Glühen zu Oxydoxydul. Sein spec. Gew. ist 18.3. Es löst sich leicht in Säuren.

Das Uran liefert zwei Reihen von Verbindungen. In der einen, in welcher es vierwerthig erscheint, sind die

Glieder sehr unbeständig (Oxydulverbindungen) und gehen sehr leicht in die zweite, in welcher das Uran sechswerthig auftritt, über. Diese aber bietet die Eigenthümlichkeit dar, dass kein Glied bekannt ist, in welchem kein Sauerstoff enthalten ist, dass alle aber sich zurückführen lassen auf die zweiwerthige Atomgruppe UO_2 , z. B. UO_2Cl_2 , $UO_2(NO_3)_2$ etc., welcher man den Namen *Uranyl* gegeben hat.

Uranchlorür, UCl_4 , durch Glühen eines Gemisches von Uranoxydul und Kohle im Chlorstrom erhalten, bildet schwarzgrüne, metallglänzende Octaëder, welche an der Luft zerflüsslich sind und in Wasser unter Zischen sich lösen. Aus seiner Lösung lässt sich das Chlorür nicht wieder gewinnen, man erhält beim Verdampfen nur unter Entweichen von Salzsäure Uranhydrat.

Uranylchlorid, UO_2Cl_2 , wird durch Glühen des Uranoxyduls im Chlorstrom erhalten und ist eine gelbe, leicht schmelzbare Masse, die in Wasser leicht löslich ist.

Uranoxydul, UO_2 , wird durch Glühen der Uranoxyde im Wasserstoffstrom als schwarzes Pulver erhalten. Es ist nur in Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure löslich. Beim Glühen an der Luft geht es in Uranoxydoxydul über.

Uranoxyd, UO_3 , entsteht durch gelindes Erhitzen von Uranylнитrat auf 250^0 und ist ein gelbes Pulver, das bei stärkerem Glühen in Oxydoxydul übergeht.

Uranoxydulhydrat, $U(OH)_4$, ist ein brauner Niederschlag.

Uranylhydrat, $UO_2(OH)_2$, ist ein gelber Körper, der sowohl als Säure wie als Base fungirt. Man erhält nämlich durch Kalium-, Natrium- oder Ammoniumhydrat in Uranyl-salzlösungen gelbe Fällungen, welche neben Uran diese Basen enthalten und als uransaure Salze, Uranate, aufgefasst werden können.

Uranoxydoxydul, $U_3O_8 = 2UO_3 + UO_2$, kommt in der Natur als Uranpecherz vor und entsteht als grünes Pulver bei mässigem Glühen der beiden anderen Oxyde an der Luft. Durch heftiges Glühen des Oxyduls oder Oxyds an der Luft entsteht das Oxyduloxyd $U_2O_5 = UO_2 + UO_3$ als schwarzes Pulver.

Von den Salzen des Urans werden wir hier nur die Uranylsalze neben einigen Uranaten kurz erwähnen.

Kaliumuranat, $K_2U_2O_7 + 2H_2O$, ein in Wasser un-

lösliches, in Säuren leicht lösliches Pulver, welches auf Zusatz von Kalilauge zu salpetersaurem Uranyl entsteht. Auf ähnliche Weise werden Natriumuranat und Ammoniumuranat erhalten, beide gelbe Pulver.

Salpetersaures Uranyl, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des Uranoxyds in Salpetersäure erhalten, ist ein grünlich gelbes, in grossen rhombischen Prismen krystallisirendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz.

Schwefelsaures Uranyl, UO_2SO_4 , ist ein citronengelbes Salz, welches leicht Doppelsalze bildet.

Phosphorsaures Uranyl, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Auf Zusatz von Uranylsalz zu einer mit Salmiak versetzten Lösung eines phosphorsauren Salzes entsteht Uranylammoniumphosphat, $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, als grünlich gelber, amorpher, in Wasser und Essigsäure vollkommen unlöslicher Niederschlag. (Diese Reaction wird bei der volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure benutzt.)

Kieselsaures Uran. Das Uranoxyd färbt Glasflüsse grüngelb, die im Sonnenlicht und im electricischen Licht stark fluoresciren. Man wendet daher vielfach Uranglas zur Erzeugung grüner Fluorescenz in Geisler'schen Röhren an.

Uranylsulfid, UO_2S , entsteht auf Zusatz von Schwefelammonium zu einer Uranylsalzlösung als schwarzer Niederschlag, der längere Zeit mit überschüssigem Schwefelammonium in Berührung gelassen sich schön roth färbt und krystallinisch wird. Bei anhaltendem Kochen des frisch gefällten Uranylsulfids mit Wasser tritt eine Zersetzung desselben in Uranoxydul und Schwefel ein. Bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat wird durch Schwefelammonium aus Uranylsalzlösungen kein Uranylsulfid gefällt.