

Zinnchloridhaltiges Zinnchlorür, SnCl_2 mit etwas SnCl_4 , bewirkt einen purpurfarbenen Niederschlag, den Cassius'schen Goldpurpur, der in der Glas- und Porzellanmalerei als rothe Farbe Verwendung findet.

Beim Erhitzen von Goldchlorid auf 180° entsteht **Goldchlorür**, *Aurochlorid*, AuCl , als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.¹⁾

Kalilauge, KOH , führt das Chlorür über in das dunkelviolette **Goldoxydul**, *Aurooxyd*, Au_2O , welches bei 250° in Gold und Sauerstoff zerfällt und in Wasser beim Kochen mit blauer Farbe, aber nur schwierig in Lösung geht.

Goldcyanür, *Aurocyanid*, CN Au , bildet ein schön canariengelbes, krystallines Pulver;²⁾ analog dem Cyansilber löst es sich in Cyankaliumlösung leicht, und zwar zu Kaliumaurocyanid, $\text{CN Au} \cdot \text{CN K}$. Diese cyanikalische Lösung dient zur galvanischen Vergoldung.

Die II. Gruppe des periodischen Systems umfasst die Elemente:

- | | | |
|---------------|---------------|--------------------------------|
| | 2. Beryllium, | |
| | | 3. Magnesium, |
| 4. Calcium, | | 5. Zink, |
| 6. Strontium, | | 7. Cadmium, |
| 8. Baryum, | | 11. Quecksilber. ³⁾ |

Säure, schwefliger Säure, Oxalsäure u. s. f., und schliesslich die Bildung des Cassius'schen Goldpurpurs.

¹⁾ Goldjodür, *Aurojodid*, AuJ , bildet sich beim Hinzufügen von Jodkaliumlösung zu Goldchlorid neben freiem Jod als citronengelbes Pulver: $\text{AuCl}_3 + 3\text{JK} = \text{AuJ} + \text{J}_2 + 3\text{ClK}$. Diese Reaction verläuft also ganz analog der Einwirkung von Jodkalium auf Cuprisalze; vgl. pag. 105, Anm. 2. Das Goldjodür ist wenig beständig und zerfällt beim Erwärmen leicht in seine Componenten.

²⁾ Aurocyanid fällt beim Ansäuern mit Salzsäure aus einer Lösung des Doppelsalzes, $\text{CN Au} \cdot \text{CN K}$, das man durch Auflösen von Goldoxyd oder -sulfid in Cyankaliumlösung leicht darstellen kann. $\text{CN Au} \cdot \text{CN K}$ krystallisirt in farblosen Pyramiden.

³⁾ Vgl. pag. 37, Anm. 1.

Es sind in dieser Gruppe die Verhältnisse ganz ähnlich gelagert, wie in der I. Gruppe des Systems: Das Beryllium steht, gleich dem Lithium, als typisches Element etwas ausserhalb des specifischen Charakters der Gruppe und nähert sich in seinen Eigenschaften dem Aluminium — cf. pag. 24; so z. B. werden metallisches **Beryllium**¹⁾ und Aluminium von Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, lösen sich aber beide leicht unter Wasserstoffentwicklung in Alkalilaugen. Ausserdem zeigt das Beryllium, wie in der I. Gruppe das Lithium in seinen Reactionen dem Natrium gleicht — cf. pag. 27 — grosse Aehnlichkeit mit dem Magnesium,²⁾ wodurch zugleich für letzteres die dem Natrium analoge Stellung in der II. Gruppe festgelegt erscheint. Ferner besitzen die den paaren Reihen angehörenden Metalle der alkalischen Erden Calcium, Strontium, Baryum weitgehende Uebereinstimmung in ihrem Verhalten, ganz analog den

¹⁾ Das *Beryllium* kommt in der Natur nur selten vor, meist als Begleiter des Aluminiums; z. B. der Beryll ist ein Aluminiumberylliumsilicat, $(\text{SiO}_2)_3 \text{Al}_2 \text{Be}_3$; Smaragd, welcher durch geringe Mengen Chromoxyd grün gefärbt erscheint, hat dieselbe Zusammensetzung. Der Chrysoberyll, $\text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot \text{Be}_2 \text{O}_3$, gehört zu der Klasse der Spinelle. Das Beryllium wird durch Erhitzen seiner Halogendoppelsalze mit Natrium als silberweisses Metall erhalten. Berylliumoxyd, BeO , löst sich, gleich dem Aluminiumoxyd, in Alkalien. Das Kaliumberylliumsulfat, $\text{SO}_4 \text{Be} \cdot \text{SO}_4 \text{K}_2 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$, ist, wie Alaun, $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4 \text{K}_2 \cdot 24 \text{H}_2 \text{O}$, in Wasser schwer löslich, beweist aber durch seine Zusammensetzung die Unrichtigkeit der früheren Annahme, dass das Beryllium als ein dem Aluminium analoges Element dreiwertig sei.

²⁾ Es vermag Beryllium, wie Magnesium in metallischem Zustande das Wasser selbst in der Siedehitze nur schwierig zu zersetzen; ihre Oxyde, BeO und MgO , sowie Hydroxyde, $\text{Be}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sind in Wasser nahezu unlöslich, die Hydroxyde, $\text{Be}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$, spalten schon bei schwachem Erhitzen Wasser ab, die Carbonate, $\text{CO}_3 \text{Be}$ und $\text{CO}_3 \text{Mg}$, verlieren bei gelindem Erwärmen Kohlensäure, aus den Chloriden, $\text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$, verflüchtigt sich beim Erhitzen neben Wasser auch Salzsäure. Das sind Alles Reactionen, welche einmal die weitere Analogie des Berylliums mit dem Magnesium darthun, dann aber auch beweisen, dass beide Elemente sich wesentlich von den Erdalkalimetallen unterscheiden, welche Thatsache in der Löslichkeit der Sulfate, $\text{SO}_4 \text{Be}$ und $\text{SO}_4 \text{Mg}$, in Wasser noch prägnanter zum Ausdruck gelangt: In Uebereinstimmung damit zeigen in der I. Gruppe Lithium und Natrium ebenso wesentliche Unterscheidungsmerkmale von den übrigen Alkalimetallen; cf. pag. 65.

so nahe mit einander verwandten Elementen der »Kalium-Reihe«, Kalium, Rubidium, Cäsium. Und, in den unpaaren Reihen schliessen sich, gemäss der doppelten Periodicität der grossen Perioden, an das Leichtmetall Magnesium, die drei Schwermetalle, Zink, Cadmium, Quecksilber, eine Erscheinung, die sich gleichfalls in der I. Gruppe des Systems wieder findet; nur kommen das Quecksilber, Cadmium, Zink dem Magnesium bedeutend näher, als in der I. Gruppe das Gold, Silber, Kupfer dem Natrium; cf. pag. 99 f.

Entsprechend den für die II. Gruppe des Systems charakteristischen Verbindungsformen, $\overset{\text{II}}{\text{RO}}$, resp. $\overset{\text{II}}{\text{RX}_2}$, treten die *Metalle der alkalischen Erden*, das Calcium, Strontium, Baryum in ihren Verbindungen *zweiwerthig* auf. Den Namen »Erdalkalimetalle« erhielten die drei Elemente, weil die Eigenschaften ihrer Oxyde sowohl an die der Alkalien d. h. Oxyde der Alkalimetalle, als auch an diejenigen der Oxyde der eigentlichen Erden, wie Thonerde, Al_2O_3 , erinnern. Es sind nämlich die drei Oxyde, CaO , SrO , BaO , analog dem Al_2O_3 , feuerbeständig,¹⁾ aber sie lösen sich andererseits, wenn auch ziemlich schwierig, in Wasser und die wässrige Lösung, welche die Hydroxyde, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ enthält, besitzt, analog den Alkalilaugen, stark alkalische Reaction, obwohl das Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , und dessen Hydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3$, in Wasser vollständig unlöslich ist. Während nun in dieser Hinsicht, wie auch in freiem Zustande die Erdalkalimetalle den Alkalimetallen gleichen, unterscheiden sie sich doch wesentlich von jenen durch die Unlöslichkeit der Carbonate, $\overset{\text{II}}{\text{CO}_3\text{R}}$, Phosphate, $\overset{\text{II}}{(\text{PO}_4)_2\text{R}_3}$, und vor allem durch die Unlöslichkeit resp. Schwerlöslichkeit der Sulfate, $\overset{\text{II}}{\text{SO}_4\text{R}}$. Speciell

¹⁾ Das Calciumoxyd, CaO , ist sogar, gleich dem Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , unsmelzbar, und strahlt in glühendem Zustande helles Licht aus, wovon in der Praxis Anwendung gemacht wird: Drummond'sches Kalklicht; cf. pag. 52, Anm. 2.

das Baryumsulfat, SO_4Ba , ist in Wasser und Säuren so gut wie unlöslich, Calciumsulfat, SO_4Ca , dagegen löst sich in 400 Theilen Wassers, und das Strontiumsulfat, SO_4Sr , steht in Bezug auf seine Löslichkeit ungefähr in der Mitte. Letzteres Verhältniss wiederholt sich übrigens bei den Eigenschaften der drei Metalle selbst, sowie bei ihren anderen Verbindungen und beruht auf der mit steigendem Atom-Gewicht fortschreitenden Zunahme des elektropositiven Metallcharakters¹⁾ resp. der Basicität: in der I. Gruppe tritt ja bei den gleichfalls den paaren Reihen zugehörenden Elementen, Kalium, Rubidium, Cäsium, die analoge Abstufung ebenso markant hervor; cf. pag. 64.

Indem die drei Metalle, Calcium, Strontium, Baryum, das Wasser, gleich den Alkalimetallen, schon bei gewöhnlicher Temperatur, nur etwas langsamer zersetzen,¹⁾ können sie nicht in freiem Zustande in der Natur existiren. Von denselben gehört das

Calcium

Ca = 39.9

mit zu den am meisten verbreiteten Elementen und findet sich in mächtigen, geschichteten Ablagerungen als Carbonat, CO_3Ca , sowie als Sulfat, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ferner in ausgedehnten Lagern als Phosphorit $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, als Flussspath, CaFl_2 ; Calciumsilicate bilden einen Bestandtheil der meisten älteren krystallinen Gebirgsarten. In Fluss- und Quellwasser sind Calciumcarbonat und -sulfat die hauptsächlichsten mineralischen Beimengungen — cf. pag. 49 — auch enthält der Organismus der Pflanzen und Thiere stets Calciumverbindungen.

Das Calcium ist ein gelbes, glänzendes Metall vom spec. Gew. 1.55 bis 1.6; es wird dargestellt durch Elektrolyse²⁾ von geschmolzenem Chlorcalcium, CaCl_2 .

¹⁾ Es oxydirt sich metallisches Baryum leichter und zersetzt das Wasser energischer, als dies Strontium und Calcium thun; das Baryum kommt eben in seinem Verhalten den Alkalimetallen sehr nahe; vgl. nächste Seite Anm. 2 und pag. 139, Anm. 2.

²⁾ Bemerkenswerther Weise können weder Calciumoxyd, noch Strontium- und Baryumoxyd durch Erhitzen mit Kohle, Eisen oder Natrium reducirt werden.

Letzteres entsteht durch Auflösen von natürlichem kohlensauren Kalk, CO_3Ca , in Salzsäure, ClH —: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{ClH} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; ¹⁾ siehe weiter unten.

Der natürlich vorkommende kohlensaure Kalk, CO_3Ca , ist überhaupt das Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Calciumverbindungen; beim Glühen ²⁾ desselben in den sog. »Kalköfen« erhält man den gebrannten Kalk, **Aetzkalk**, CaO , *Calciumoxyd* [*Calcaria usta*]: $\text{CO}_3\text{Ca} = \text{CaO} + \text{CO}_2$. ³⁾ Das Calciumoxyd bildet eine grauweiße, unschmelzbare Masse und wird in Folge dessen zur Herstellung von Kalktiegeln für das Knallgasgebläse und zum Hervorbringen des Drummond'schen Kalklichts — cf. pag. 125, Anm. 1 — benützt. Es besitzt alkalische Reaction, zieht aus der Luft Wasser und Kohlensäure an und zerfällt, mit Wasser übergossen, unter starkem Erhitzen zu einem weissen Pulver von gelöschtem Kalk, **Kalkhydrat**, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *Calciumhydroxyd*. ⁴⁾ Mit wenig Wasser angerührt, gibt

¹⁾ Als Nebenproduct erhält man so das Chlorcalcium bei der Darstellung von Kohlendioxyd, CO_2 , aus Marmor (CO_3Ca) und Salzsäure (ClH).

²⁾ Es ist ein sehr wesentlicher Unterschied vorhanden im Verhalten der drei Carbonate, CO_3Ca , CO_3Sr , CO_3Ba , gegen Glühhitze: das Calciumcarbonat wird verhältnissmässig leicht zersetzt in Calciumoxyd, CaO , und Kohlendioxyd, CO_2 , während das Strontiumcarbonat diese Zersetzung bedeutend schwieriger erleidet, das Baryumcarbonat bei Weissgluth schmilzt und hierbei nur wenig Kohlensäure verliert. Diese Erscheinung ist nicht allein ein Ausdruck für die mit Zunahme des Atomgewichtes wachsende Basicität der drei Oxyde, CaO , SrO , BaO , sondern auch ein Beweis für die Thatsache, dass das Baryum in gewisser Beziehung den Alkalimetallen nahe kommt, denn auch die Alkalicarbonate sind beim Glühen beständig; cf. pag. 82.

³⁾ Chemisch rein erhält man Calciumoxyd, schön weiss, durch Verglühen von reinem Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, resp. Calciumcarbonat, CO_3Ca .

⁴⁾ Die Hydroxyde $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, weisen beim Erhitzen ein den Carbonaten analoges Verhalten auf; cf. Anm. 2: Calciumhydroxyd zerfällt beim Erhitzen leicht nach der Gleichung, $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$, ohne dabei zu schmelzen, Strontiumhydroxyd dagegen schmilzt und verliert sein Wasser schwierig, Baryumhydroxyd endlich schmilzt ohne Zersetzung. Das $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verhält sich also analog dem Aetzkali, KOH ; cf. pag. 71.

der gelöschte Kalk den Kalkbrei,¹⁾ mit mehr Wasser die Kalkmilch. Letztere liefert beim Filtriren das Kalkwasser, Aqua Calcis [Aqua Calcariae]. Das Kalkwasser²⁾ schmeckt und reagirt stark alkalisch; an der Luft oder beim Einblasen des Athems trübt es sich durch die erfolgende Abscheidung von Calciumcarbonat, $\text{CO}_3\text{Ca} - : \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$.

Wie oben erwähnt, bildet sich **Chlorcalcium**, *Calciumchlorid*, CaCl_2 , Calcium chloratum,³⁾ beim Lösen von kohlenurem Kalk in Salzsäure; technisch erhält man es in grosser Menge als Nebenproduct der Ammoniakdarstellung (siehe Stickstoff), des Solvay-Sodaprozesses, cf. pag. 95, der Gewinnung von chloresurem Kalium, cf. pag. 79 u. s. w. Aus seiner wässerigen Lösung, welche neutrale Reaction besitzt, krystallisirt es, isomorph mit Chlorstrontium,⁴⁾ als $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hexagonal; schon

Ausserdem löst sich $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ziemlich leicht, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ schwer und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sehr schwer in kaltem Wasser, so dass die Löslichkeit steigt mit der Zunahme der Basicität!

¹⁾ **Luftmörtel** ist eine Mischung von Kalkbrei mit Sand. Derselbe erhärtet an der Luft hauptsächlich deshalb, weil das Calciumhydroxyd sich mit dem Kohlendioxyd der Luft zu Calciumcarbonat verbindet: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$; diese Gleichung erklärt auch das Feuchtwerden der Wände in bewohnten Neubauten. Mit der Zeit bilden sich weiterhin durch Einwirkung des Calciumhydroxydes auf die Kieselsäure des Sandes Calciumsilicate, wodurch die Festigkeit alter Bauwerke (Römerbauten) erklärlich wird. — Den **hydraulischen Mörtel** oder **Cement** gewinnt man durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Kalkstein (Kreide) mit Thon und Quarzsand. Mit Wasser angerührt, erhärtet der Cement zu einer in Wasser unlöslichen Masse; er »löscht« sich mit Wasser nicht, da er an Stelle von Calciumoxyd, Calciumsilicat enthält. Einige natürlich vorkommende Kalksteine mit einem Gehalt von ca. 20 Procent Thon geben beim Brennen direct Cement. Wahrscheinlich beruht der Erhärtungsprozess des Cementes auf der Bildung wasserhaltiger Aluminium- und Calciumsilicate.

²⁾ Da Calciumhydroxyd in 760 Theilen kalten Wassers, aber auch nur in 1345 Theilen heissen Wassers sich auflöst, so trübt sich kalt gesättigtes Kalkwasser beim Erhitzen. — Kalkliniment, eine Mischung von Leinöl mit Kalkwasser, ist ein vorzügliches Mittel gegen Brandwunden.

³⁾ Findet sich natürlich im Stassfurter Tachydril, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, und im Chlor-Apatit, $3(\text{PO}_4)_3\text{Ca}_5 \cdot \text{CaCl}_2$.

⁴⁾ Chlorbaryum dagegen krystallisirt mit nur zwei Molekülen Wasser rhombisch.

bei 29° schmilzt es in seinem Krystallwasser, gibt im Vacuum vier Moleküle des Wassers ab, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,¹⁾ verliert alles Wasser erst über 200°, indem eine weisse, poröse Masse von wasserfreiem Chlorcalcium zurückbleibt. Letzteres schmilzt bei 723°; das geschmolzene Chlorcalcium erstarrt zu einer farblosen, krystallinen Masse, die ebenso, wie die poröse Masse des wasserfreien Salzes als »Trockenmittel« für Gase,²⁾ Flüssigkeiten etc. benutzt wird. Für diesen Zweck eignet sich das wasserfreie Chlorcalcium, weil es hygroskopisch, an feuchter Luft zerfliesslich, ist. Das entwässerte Salz erwärmt sich sogar stark beim Befeuchten mit Wasser, während umgekehrt das Lösen des krystallisirten Salzes in Wasser bedeutende Temperaturerniedrigung hervorruft.³⁾ Chlorcalcium ist löslich in absolutem d. h. wasserfreiem Alkohol;⁴⁾ die alkoholische Lösung zeigt beim Entzünden die so *charakteristische* gelbrothe Calciumflamme, welche auch beim Einführen von Chlorcalcium am Platindraht in die farblose Flamme des Bunsen-Brenners auftritt.⁵⁾

Des Weiteren entsteht Chlorcalcium, CaCl_2 , neben unterchlorigsaurem Calcium, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, *Calciumhypo-*

¹⁾ Nur Ammoniakgas kann mit Chlorcalcium nicht getrocknet werden, da das wasserfreie Salz mit grosser Begierde Ammoniak absorbiert unter Bildung des Ammoniakadditionsproductes, $\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$.

²⁾ Durch Erhitzen des krystallisirten Chlorcalciums auf 200° erhält man gleichfalls, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, als poröse, sehr hygroskopische Masse, die wie das wasserfreie und geschmolzene Salz als »Trockenmittel« Verwendung findet.

³⁾ Krystallisirtes Chlorcalcium, $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, und Schnee geben eine Temperaturerniedrigung von -48° ; Kältemischung! — Das Auftreten von Wärme beim Befeuchten des wasserfreien Chlorcalciums mit Wasser spricht übrigens für eine feste chemische Bindung des Krystallwassers im $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

⁴⁾ Auch Chlorstrontium löst sich in absolutem Alkohol, Chlorbaryum ist darin unlöslich: *Trennung des Sr vom Ba!* Von den drei Nitraten, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ist nur Calciumnitrat in absolutem Alkohol löslich: *Trennung des Ca vom Sr und Ba!*

⁵⁾ Am besten wird die Substanz jedesmal vor dem Einführen in die Flamme mit Salzsäure befeuchtet, da nur die flüchtigen Metallverbindungen eine Flammenfärbung erzeugen; cf. bei Kupfer, pag. 108, Anm.

*chlorit*¹⁾ beim Ueberleiten von Chlor über trockenes Calciumhydroxyd: $2 \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca(OCl)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Dieses Gemenge von gleichen Molekülen Chlorcalcium mit unterchlorigsäurem Calcium nennt man **Chlorkalk** oder Bleichkalk [*Calcaria chlorata*];²⁾ derselbe enthält stets noch unangegriffenes Calciumhydroxyd,³⁾ sowie Calciumcarbonat, das der Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft seine Anwesenheit verdankt. Der Chlorkalk ist ein weisses Pulver von

¹⁾ Das Calciumhypochlorit ist in reinem Zustande nicht bekannt.

²⁾ Indem auch die Einwirkung von Chlor auf die Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nach der analogen Gleichung, $2 \text{KOH} + 2 \text{Cl} = \text{KCl} + \text{KOCl} + \text{H}_2\text{O}$, verläuft, kann der Chlorkalk als äquimoleculares Gemenge von CaCl_2 mit Ca(OCl)_2 betrachtet werden. Andererseits könnte man den Chlorkalk auch als die chemische Verbindung, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OCl)}_2$, auffassen, welcher nach Odling und Lunge die Constitution $\text{Ca} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{array}$ zukommen würde. — Indess ist diese Frage noch nicht mit aller Sicherheit entschieden.

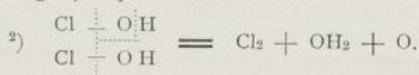
³⁾ Der technisch dargestellte Chlorkalk enthält nur 25 bis höchstens 36 Procent wirksames Chlor (gegen 48,9 Procent der Theorie), indem stets eine gewisse Menge Calciumhydroxyd unangegriffen bleibt. — Der officinelle Chlorkalk soll einen Gehalt von mindestens 25 Procent wirksamen Chlors besitzen; unter wirksamem Chlor versteht man diejenige Chlormenge, welche beim Ansäuern des Chlorkalks in Freiheit gesetzt wird: verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure entwickeln nun aus dem Chlorkalk doppelt soviel Chlor, als der im Chlorkalk vorhandenen Menge Hypochlorit entspricht, denn I. $\text{Ca(OCl)}_2 + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2 \text{Cl-OH}$; II. $2 \text{Cl-OH} + 2 \text{HCl} = 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, d. h. die durch Salzsäure zuerst frei gewordene unterchlorige Säure, Cl-OH , setzt sich mit der überschüssigen Salzsäure sofort um zu Chlor und Wasser; ferner nimmt bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorkalk auch das Chlorcalcium an der Reaction theil: I. $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2 \text{HCl}$; II. $\text{Ca(OCl)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2 \text{Cl-OH}$; III. $2 \text{HCl} + 2 \text{Cl-OH} = 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, so dass verdünnte Schwefelsäure genau in der gleichen Weise auf Chlorkalk einwirkt, wie Salzsäure! — Zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk werden 10 g desselben auf der Handwage abgewogen, hierauf in einer Reibschale mit Wasser angerieben und bis zu 1 Liter mit Wasser verdünnt; 50 ccm der klaren Lösung vermischt man mit der nöthigen Menge Jodkaliumlösung, säuert mit verdünnter Salzsäure an und titirt das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ Normal- $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Natriumthiosulfat): $2 \text{J} + 2 \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 2 \text{JNa} + \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2$.

chlorähnlichem Geruch; beim Schütteln mit Wasser löst sich das Chlorcalcium und Calciumhypochlorit des Chlorkalks auf, während das Calciumhydroxyd theilweise, das Calciumcarbonat vollständig ungelöst bleibt. An der Luft zersetzt sich der Chlorkalk, indem das Kohlendioxyd der Luft unterchlorige Säure, Cl-OH , frei macht,¹⁾ die weiter zerfällt in Chlor, Wasser und Sauerstoff: $2 \text{Cl-OH} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.²⁾ Infolgedessen dient der Chlorkalk zum »Bleichen«, sowie zur »Desinfection« d. h. zum Zerstören der infectiösen Krankheitsstoffe. Der Chlorkalk muss in locker verschlossenen Gefässen an einem dunkeln, kühlen Orte aufbewahrt werden.

Lösliche Fluorverbindungen, wie Fluorammonium, FNH_4 , erzeugen in Chlorcalciumlösung einen gallertartigen Niederschlag von **Fluorcalcium**, CaF_2 , *Calciumfluorid*. Dasselbe kommt natürlich in grossen Würfeln oder Octaëdern vor, sowie in derben Massen und führt den Namen Flussspath, da es bei Rothgluth leicht schmilzt und deshalb als Flussmittel bei metallurgischen Prozessen schon lange Verwendung findet. Durch Erhitzen oder Insolation wird es stark phosphorescirend. In geringer Menge ist es in Pflanzenaschen, in den Knochen und im Zahnschmelz enthalten.

Kohlensaure Alkalien geben mit Chlorcalciumlösung zunächst einen weissen amorphen Niederschlag von **kohlensaurem Calcium**, CO_3Ca , *Calciumcarbonat* [*Calcium carbonicum praecipitatum*], welcher Nieder-

¹⁾ Schwache Säuren, wie Kohlensäure, Borsäure, machen aus dem Chlorkalk unterchlorige Säure, Cl-OH , frei; in gleicher Weise wirkt stark verdünnte Salpetersäure! — Frischer Chlorkalk entwickelt beim Glühen *Sauerstoff*; ferner liefert eine Chlorkalklösung, welcher eine geringe Menge eines Cobaltsalzes zugesetzt wurde, beim Erwärmen einen gleichmässigen Strom von Sauerstoff. Die Reaction findet eine Erklärung durch folgende Gleichungen: I. $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2 \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{CaCl}_2 + 2 \text{O}_2 + 4 \text{CoO}$; II. $4 \text{CoO} + \text{Ca}(\text{OCl})_2 = 2 \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2$; es reagirt dann das aus dem Cobaltoxydul, CoO , entstandene Cobaltoxyd, Co_2O_3 , mit Calciumhypochlorit weiter nach der Gleichung I, u. s. f. Aehnlich wirken geringe Mengen von Mangan-, Kupfer- und Eisensalzen.



schlag nach einiger Zeit krystallin wird, und zwar hexagonal-rhomboëdrisch — Form des Kalkspaths — oder auch beim Kochen in kleine Kryställchen sich verwandelt, die aber jetzt rhombisch sind — Form des Arragonits.¹⁾ In der Natur findet sich das Calciumcarbonat ausser dem rhomboëdrisch krystallisirenden Kalkspath und dem rhombischen Arragonit amorph oder mikrokrySTALLIN als Kalkstein, körnig krystallin als Marmor, amorph oder körnig krystallin in Verbindung mit Magnesiumcarbonat, CO_3Mg , als »Dolomit«, $\text{CO}_3\text{Ca} \cdot \text{CO}_3\text{Mg}$, schiefrig als lithographischer Schiefer, amorph und verhältnissmässig sehr rein als Kreide. Letztere baut sich auf aus den Schalen mikroskopischer Seethiere. Ferner ist das Calciumcarbonat ein regelmässiger Bestandtheil des Pflanzen- und Thierkörpers. Die Knochen der Wirbelthiere, der Harn der Pflanzenfresser, viele pathologische Abscheidungen, wie Harnsteine u. s. f. enthalten kohlen-sauren Kalk. Aus demselben bestehen auch im wesentlichen die Schalen der Eier, der Muscheln, die Korallen und Perlen. Beim Glühen zerfällt der kohlen-saure Kalk verhältnissmässig leicht: $\text{CO}_3\text{Ca} = \text{CaO} + \text{CO}_2$; cf. pag. 127. In reinem Wasser ist er unlöslich, löst sich aber in Kohlen-

¹⁾ Es ist interessant, dass man auf so einfache Weise die beiden Krystallformen des dimorphen kohlen-sauren Kalks — cf. pag. 25, Anm. I — künstlich erhalten kann. In der Natur wiederholt sich dasselbe Spiel, indem der kohlen-saure Kalk, der sich in »Tropfsteinhöhlen« u. s. f. bei gewöhnlicher Temperatur abscheidet, gleichfalls die Krystallform des Kalkspaths zeigt, während in den »Sprudelsteinen«, welche, wie z. B. in Karlsbad bei höherer Temperatur sich bilden, der rhombische Arragonit vorliegt. — Auf Island findet sich Kalkspath von grosser Reinheit; dieser wird auch isländischer Doppelspath genannt, weil er die Eigenschaft besitzt, das Licht doppelt zu brechen, wobei der eine Strahl — der »ordinäre«, aus gewöhnlichem Licht, der andere Strahl aber — der »extraordinäre«, aus sog. polarisirtem Licht besteht; daher wird der Doppelspath zum Hervorbringen polarisirten Lichtes benützt: Nicol'sches Prisma. — Der kohlen-saure Kalk, CO_3Ca , ist, wie erwähnt, dimorph; er krystallisirt rhomboëdrisch als Kalkspath und rhombisch als Arragonit. Aehnliche, natürlich vorkommende Carbonate krystallisiren entweder nur hexagonal, wie Magnesit, CO_3Mg , Spatheisenstein, CO_3Fe , Manganspath, CO_3Mn , oder nur rhombisch, wie Witherit, CO_3Ba , Strontianit, CO_3Sr , und Cerussit, CO_3Pb .

dioxydhaltigem Wasser auf zu **doppelt kohlensaurem Calcium**, *primärem Calciumcarbonat*, $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ — : $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = (\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$; cf. pag. 49. Aus der Lösung des primären Salzes, $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$, entweicht schon an der Luft Kohlendioxyd, weshalb sich Calciumcarbonat daraus wieder abscheidet: $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca} = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.¹⁾ Diese beiden Vorgänge erklären auf einfache Weise die Lösung und Wiederabscheidung des kohlensauren Kalks in der Natur; es entstehen so die Tropfsteine, die Kalktuffe, die Sprudelsteine, etc. — Auch eine mit Ammoniak und Ammoncarbonat versetzte Chlorcalciumlösung lässt beim Kochen alles Calcium als Calciumcarbonat ausfallen.²⁾

Schwefelsäure oder lösliche Sulfate bewirken in sehr verdünnten Chlorcalciumlösungen keinen, in etwas concentrirteren einen voluminösen weissen Niederschlag von **schwefelsaurem Calcium**, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Calciumsulfat*. Die gleiche Zusammensetzung hat der in der Natur vorkommende Gyps, welcher körnigkrystalline Massen, Gypsstein, Alabaster, oder grosse, durchsichtige monokline Krystalle, Gypsspath, Marienglas bildet, während das wasserfreie schwefelsaure Calcium, SO_4Ca , natürlich in rhombischen Krystallen als Anhydrit vorkommt. Bei 110° verliert der Gyps, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sein Wasser vollständig: gebrannter Gyps [Calcium sulfuricum ustum]; wird dieser in fein gepulvertem Zustande mit Wasser zu einem Brei angerührt, so erhärtet er nach kurzer Zeit zu einer festen Masse, indem sich das wasserfreie Calciumsulfat wieder mit zwei Molekülen Wasser zu Gyps vereinigt. Daher lässt sich der gebrannte Gyps anwenden zur Her-

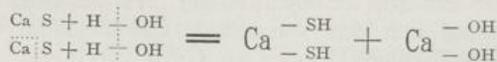
¹⁾ Die gleiche Zersetzung erleidet das primäre Calciumcarbonat, $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$, beim Kochen seiner Lösung, wobei sich an den Wänden der Gefässe, in welchen das kalkhaltige Wasser gekocht wird, Krusten des Carbonats bilden — Kesselstein, cf. pag. 49, Anm. 1.

²⁾ Wird diese Operation bei Gegenwart von Salmiak, ClNH_4 , ausgeführt, so kann man dadurch Calcium von Magnesium qualitativ trennen, indem der vorhandene Salmiak eine Fällung von Magnesiumhydroxyd durch Ammoniak verhindert! (Siehe auch bei Magnesium.)

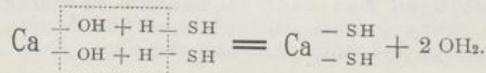
stellung von Abgüssen, Figuren, Verbänden, u. s. f. Steigt die Temperatur beim Entwässern des Gypses über 160° , dann erhärtet der Gyps nicht mehr mit Wasser — »todtgebrannter Gyps«; Anhydrit verhält sich analog. In Wasser ist Calciumsulfat schwer löslich; ein Theil löst sich bei mittlerer Temperatur in 400 Theilen Wasser; cf. pag. 126. Wasser, welches Gyps gelöst enthält, nennt man permanent hart, da im Gegensatz zu dem im vorübergehend harten Wasser gelösten primären Calciumcarbonat, $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$, das beim Kochen als kohlensaurer Kalk, CO_3Ca , niederfällt, der Gyps beim Kochen sich nicht abscheidet; cf. pag. 49 f. Calciumsulfat ist unlöslich in Alkohol.¹⁾ Durch Erhitzen mit Kohle wird das Calciumsulfat zu **Schwefelcalcium**, CaS , *Calciumsulfid*, eine weisslichgelbe Masse, reducirt.²⁾

¹⁾ Die analytisch wichtigste Eigenschaft des schwefelsauren Calciums ist die, dass es beim Kochen mit Sodalösung, CO_3Na_2 , vollständig in Carbonat verwandelt wird, und zwar selbst bei Gegenwart von schwefelsauren Alkalien, da letztere auf das gebildete Calciumcarbonat nicht einwirken: $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{Ca}$; *Trennung von Baryum*, indem Baryumsulfat, SO_4Ba , unter gleichen Umständen unverändert bleibt!

²⁾ Das Calciumsulfid, Calcium sulfuratum, CaS , bildet in Form des *Calciumoxysulfides*, $\text{CaO} \cdot 2\text{CaS}$, den Hauptbestandtheil der in enormen Mengen beim Leblanc-Prozess auftretenden »Sodartückstände« — cf. pag. 94. Schwefelcalcium ist in Wasser schwer löslich und zerfällt beim Behandeln mit Wasser in leicht lösliches Calciumhydro-sulfid, $\text{Ca}(\text{SH})_2$, neben schwer löslichem Hydroxyd, CaOH_2 , — $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{SH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$:



Die wässrige Lösung des Calciumhydro-sulfides wird übrigens beim Kochen zersetzt. Reines Calciumsulfid leuchtet nach der Insolation im Dunkeln, verliert aber diese Eigenschaft durch Feuchtwerden; ebenso verhält sich Strontium- und Baryumsulfid — »Bologneser Leuchtstein«. — Das Calciumsulfhydrat, $\text{Ca}(\text{SH})_2$, *Calciumhydro-sulfid*, bildet sich auch beim Reinigen des Leuchtgases im sog. »Gas-kalk« — $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Ca}(\text{SH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:

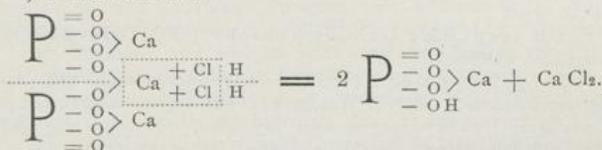


Mit phosphorsaurem Natrium, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, entsteht in Calciumsalzlösungen zunächst ein voluminös aufgequollener, weisser Niederschlag von normalem **phosphorsaurem Calcium**, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, *tertiärem Calciumphosphat*¹⁾: $2\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 3\text{CaCl}_2 = (\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + 4\text{NaCl} + 2\text{HCl}$; nach einiger Zeit wird aber der Niederschlag krystallin, indem er sich in **einfach saures phosphorsaures Calcium**, PO_4CaH , *secundäres Calciumphosphat*, verwandelt hat, denn: $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{PO}_4\text{CaH} + \text{CaCl}_2$.²⁾ Das tertiäre Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, ist die Form, in welcher Phosphor hauptsächlich in der Natur sich vorfindet. Es bildet, amorph und gewöhnlich stark verunreinigt, grosse Lager als Phosphorit, hexagonale Krystalle als Apatit — *Chlorapatit*, $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ und *Fluorapatit*, $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot \text{CaF}_2$. Es ist ferner ein Hauptbestandtheil der Knochen — die Knochenasche enthält durchschnittlich 85 Procent $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ — der Zähne, der Fischeschuppen, der Excremente der

Es ist eine graue Masse, die mit Wasser zu einem Brei angerieben, Haare zerstört — »Böttger's Depilatorium« — und zum Entfernen der Wolle von Schaffellen benützt wird. — **Calciumpolysulfide**, CaS_2 bis CaS_5 , die sog. »Kalkschwefellebern«, entstehen durch Glühen von Calciumoxyd mit Schwefel im geschlossenen Tiegel als gelblich graue Massen, welche noch Calciumsulfat enthalten. Beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel resultirt eine tiefgelbe Lösung von Calciumpolysulfiden, gemengt mit Calciumthiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca}$. Säuren zersetzen diese Polysulfide unter Abscheidung von Schwefelmilch, Lac sulfuris. Fügt man aber die Lösung der Polysulfide zu überschüssigen Säuren, so wird Wasserstoffpentasulfid als gelbes Oel abgeschieden; vgl. bei Schwefel.

¹⁾ Reines tertiäres Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, erhält man durch Zusatz von phosphorsaurem Natrium, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, zu einer ammoniakalischen Calciumsalzlösung als weisse Gallerte, die zu einem weissen amorphen Pulver eintrocknet und in Säuren, selbst in Essigsäure, löslich ist. — Ammoniak allein fällt Calciumsalze nicht.

²⁾ Structurchemisch:



fleischfressenden Thiere, daher auch des Guanos und der Coprolithen. Dann ist es regelmässig vorhanden in der Asche von Pflanzen und thierischen Organen. Das tertiäre Calciumphosphat dient technisch zur Gewinnung von Phosphorsäure, Phosphor und Superphosphat¹⁾ (siehe Phosphor). Das secundäre Calciumphosphat, $\text{PO}_4\text{CaH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, [Calcium phosphoricum], erhält man rein beim Zufügen von Natriumphosphat, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, zu einer mit etwas Essigsäure²⁾ versetzten Chlorcalciumlösung. Dasselbe findet sich zuweilen im Guano als kleine glänzende Prismen, als mikroskopische Kryställchen häufig in den Harnsteinen und Harnsedimenten.

Bei starkem Glühen von Siliciumdioxyd, SiO_2 , mit Calciumcarbonat, CO_3Ca , resultirt eine weisse krystalline Masse von **kieselsaurem Calcium**, SiO_3Ca , *Calciumsilicat*, das in der Natur als Wollastonit vorkommt. Silicate des Calciums finden sich in den meisten kieselsäurehaltigen Gesteinen, ausserdem in jenen Doppelsilicaten, die wir **Glas** nennen. Das Glas selbst ist eine durchsichtige amorphe Masse, undurchdringlich für Flüssigkeiten und Gase; es soll der Einwirkung von Wasser, wie Säuren möglichst Widerstand leisten. Diese Bedingungen erfüllen nun weder die Alkalisilicate für sich, noch die Calciumsilicate;³⁾ werden aber beide

¹⁾ Die Anwesenheit von Phosphorsäure im Ackerboden ist unerlässlich für dessen Fruchtbarkeit. Wo Phosphorsäure fehlt, wird sie dem Boden zugeführt, und zwar vortheilhaft durch Düngen mit **Superphosphat**, einem Gemenge von primärem Calciumphosphat, $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$, mit Gyps, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, denn das Superphosphat enthält wasserlösliche Phosphorsäure in Form des primären Phosphates. Von den drei Calciumphosphaten ist nämlich nur das *primäre Salz*, $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$, in Wasser löslich, die beiden anderen aber unlöslich. — Ein sehr werthvolles Rohproduct für Calciumphosphat ist ferner die sog. **Thomasschlacke**, welche bei der Entphosphorung des Eisens nach dem Gilchrist-Thomas-Prozess gewonnen wird.

²⁾ Das secundäre Calciumphosphat, $\text{PO}_4\text{CaH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist in Essigsäure unlöslich.

³⁾ Die Silicate der Alkalien sind zwar amorph und durchsichtig; sie lösen sich aber in Wasser und werden von Säuren zersetzt; die Calciumsilicate dagegen sind krystallin, undurchsichtig und in Wasser unlöslich, jedoch gleichfalls durch Säuren zersetzbar.

im richtigen Verhältniss zusammengeschmolzen, so erhält man das gewöhnliche Glas¹⁾ von den angegebenen Eigenschaften.

Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, fällt selbst aus sehr verdünnten Calciumsalzlösungen, wie Gypswasser, einen weissen, feinpulverigen Niederschlag von **oxalsaurem Calcium**, $C_2O_4Ca \cdot H_2O$, *Calciumoxalat*, das in organischen Säuren, auch Essig- oder Oxalsäure unlöslich ist und sowohl zur *Erkennung des Calciums* als der Oxalsäure benützt wird.²⁾

¹⁾ Das **gewöhnliche Glas**, auch französisches Glas genannt, besteht also aus einem Natriumcalciumsilicat. Es ist härter, aber leichter schmelzbar als das Kaliglas und dient zur Herstellung der gewöhnlichen Glasgefässe, Fensterscheiben und von chemischen Apparaten. — **Böhmisches Glas**, Kali- oder Crownglas, ist ein Kaliumcalciumsilicat, das schwierig schmilzt und der Einwirkung chemischer Agentien vortreflich widersteht. — **Englisches Krystallglas**, Flintglas und Strass sind Kaliumbleisilicate; sie schmelzen ziemlich leicht, brechen das Licht stark und nehmen beim Schleifen hellen Glanz an. Sie werden daher zu optischen Zwecken (zu Linsen, Prismen) und für Luxusgegenstände benützt. Der borsäurehaltige Strass findet Verwendung zur Imitation von Edelsteinen. Zusatz von Zinn-dioxyd und Calciumphosphat verwandelt das Bleiglas in undurchsichtiges Email. — Milchglas erhält man durch einen Zusatz von Knochenasche oder Kryolith. — Hartglas bildet sich beim Eintauchen glühenden Glases in heisses Oel und recht langsamem Abkühlen. — Das ebenfalls viel zu optischen Zwecken benützte Jenenser Glas wird in Jena dargestellt und enthält Zusätze von Borsäure, Phosphorsäure und Fluorverbindungen. — Das gewöhnliche Glas (siehe oben) ist in Folge seiner Herstellung aus weniger reinen Materialien gefärbt, meist grün durch Eisenoxydul. Diese Färbung lässt sich beseitigen, indem man zur Glasschmelze Braunstein, MnO_2 , zusetzt; das entstehende Eisenoxyd färbt dann das Glas schwach gelb, welche Färbung aber durch die amethyst-violette des Manganoxydsilicates compensirt wird. Auch andere Metalloxyde ertheilen der Glasschmelze eine charakteristische Färbung; so färbt Cobaltoxyd blau, Chromoxyd grün, Kupferoxyd blaugrün, Kupferoxydul rubinroth, ebenso Goldpurpur, Silberoxyd gelb, Uranoxyd fluorescirend grüngelb.

Zur **Darstellung des Glases** erhitzt man ein Gemenge von Quarzsand, Kalk und Soda oder Potasche zum Schmelzen; an Stelle der Alkalicarbonate verwendet man häufig ein Gemisch der Sulfate mit Kohle. Bei Bereitung von Bleiglas wird statt des Kalkes Bleiglätte, oder zu feineren Sorten, Bleiweiss resp. Mennige angewandt.

²⁾ Verwendet man oxalsaures Ammon, $C_2O_4(NH_4)_2$, als Fällungsmittel, dann ist die Abscheidung des Calciumoxalates quantitativ; zugleich bildet diese Reaction eine quantitative *Trennung*

Das dem Calcium atomanaloge

Strontium

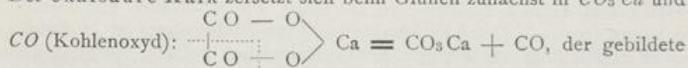
Sr = 87.3

kommt in der Natur ziemlich selten vor; namentlich findet man es als Strontianit, CO_3Sr , und als Cölestin, SO_4Sr . Das metallische Strontium wird wie Calcium dargestellt, ist messinggelb und hat das spec. Gew. 2.5.

Das **Strontiumoxyd**, SrO , bildet sich am leichtesten beim Glühen von **salpetersaurem Strontium**, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, *Strontiumnitrat*,¹⁾ welches durch Auflösen von Strontianit in Salpetersäure erhalten wird. Strontiumoxyd verbindet sich mit Wasser unter starkem Erwärmen zu **Strontiumhydroxyd**,²⁾ $\text{Sr}(\text{OH})_2$, das in Wasser leichter löslich ist wie Calciumhydroxyd und beim Glühen in Strontiumoxyd und Wasser zerfällt; cf. pag. 127, Anm. 4.

Chlorstrontium, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Strontiumchlorid*,³⁾ durch Auflösen von Strontianit in Salzsäure dargestellt, krystallisirt in hexagonalen Tafeln. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus seiner Lösung **schwefelsaures Strontium**,

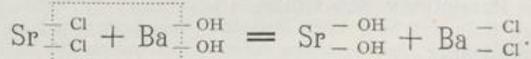
des Kalkes von der Magnesia, da Magnesiumsalze durch oxalsaures Ammon bei Gegenwart von Salmiak, ClNH_4 , nicht gefällt werden. Der oxalsaure Kalk zersetzt sich beim Glühen zunächst in CO_3Ca und



kohlensaure Kalk hierauf bei stärkerem Glühen in Calciumoxyd, CaO , das gewogen wird, und Kohlendioxyd, CO_2 .

¹⁾ Strontiumnitrat ist in absolutem Alkohol unlöslich; *Trennung von Ca!* — Strontiumnitrat findet Verwendung in der Feuerwerkerei zur Herstellung des rothen bengalischen Feueres.

²⁾ Aus einer Strontiumsalzlösung wird auch durch *Barytwasser*, einer wässrigen Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Strontiumhydroxyd gefällt:



$\text{Sr}(\text{OH})_2$ krystallisirt mit 8 oder 9 Wasser und ist etwas schwieriger löslich, wie Baryumhydroxyd, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

³⁾ Chlorstrontium ist in absolutem Alkohol löslich; *Trennung von Ba!*

SO_4Sr , *Strontiumsulfat*.¹⁾ Letzteres ist in Wasser weit schwerer löslich, wie Calciumsulfat. Lösliche Carbonate fallen **kohlensaures Strontium**, CO_3Sr , *Strontiumcarbonat*, als amorphes Pulver; beim Glühen zerfällt es in Strontiumoxyd und Kohlendioxyd; cf. pag. 127, Anm. 2.

Alle Strontiumverbindungen färben, namentlich nach dem Befeuchten mit Salzsäure, die nicht leuchtende Flamme des Bunsen-Brenners schön carminroth; diese Flamme gibt, wie die Calciumflamme ein charakteristisches Spectrum; *Nachweis des Strontiums*.

Das Element mit höchstem Atom-Gewicht²⁾ in den paaren Reihen der II. Gruppe ist das

Baryum.

Ba = 136.7.

In der Natur findet sich das Baryum in grösseren Massen als Schwerspath, SO_4Ba , und Witherit, CO_3Ba . Alle Baryumverbindungen zeichnen sich aus durch ihr hohes spec. Gewicht, was dem Elemente die Bezeichnung Baryum von »βαρύς« eintrug. Das metallische Baryum, welches durch Elektrolyse von ge-

¹⁾ Der Niederschlag von Strontiumsulfat entsteht bei sehr starker Verdünnung, so auf Zusatz von Gypswasser, erst nach einiger Zeit; Gypswasser fällt Calciumsalze selbstverständlich nicht, Baryumsalze aber werden, selbst wenn ihre Lösung sehr verdünnt ist, sofort gefällt, und zwar in Folge der vollkommenen Unlöslichkeit des entstehenden Baryumsulfats, SO_4Ba . — Beim Kochen mit einer Lösung von Alkalicarbonaten wird Strontiumsulfat, analog dem Calciumsulfat, auch bei Anwesenheit von Alkalisulfat vollständig in Strontiumcarbonat verwandelt; *Trennung von Ba!* cf. pag. 134, Anm. 1.

²⁾ Auch beim Baryum kommt der Einfluss des hohen Atom-Gewichtswerthes zur Geltung, denn das Baryum nähert sich in seinen Eigenschaften und denjenigen mancher seiner Verbindungen sehr den Alkalimetallen: Es geht dies hervor nicht allein aus dem Verhalten der Metalle selbst, cf. pag. 126, Anm. 1, sondern auch aus dem der Hydroxyde, sowie Carbonate, cf. pag. 127, Anm. 2 u. 4; etc. Natürlicherweise nimmt das Strontium und dessen Verbindungen in Folge seines mittleren Atom-Gewichtes = 87.3 im Verhalten eine mittlere Stellung ein zwischen Baryum = 136.7 und Calcium = 39.9 — cf. pag. 126 —, doch so, dass es mehr an das Calcium sich anschliesst; vgl. die folgende Tabelle:

schmolzenem Chlorbaryum erhalten werden kann, ist hellgelb; spec. Gew. 3.6. Es zersetzt Wasser ebenso energisch, wie Natrium; cf. pag. 126, Anm. 1.

Durch Glühen von **salpetersaurem Baryum**, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, *Baryumnitrat*,¹⁾ entsteht das **Baryumoxyd**, BaO , eine hellgraue amorphe Masse vom spec. Gew. 5.5. Mit Wasser verbindet sich dieses unter starker Erwärmung zu **Baryumhydroxyd**, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Aetzbaryt.²⁾ In der

		K	Ba	Sr	Ca
Hydroxyde	Löslichkeit in Wasser	Sehr leicht löslich	Löslich	Schwer löslich	Sehr schwer löslich
	Verhalten beim Glühen	Ohne Zersetzung schmelzend	Ohne Zersetzung schmelzend	Schmilzt und verliert das Wasser schwierig	Schmilzt nicht und wird leicht wasserfrei
Carbonate	Verhalten beim Glühen	Beständig	Beständig	Schwer zersetzbar	Leichter zersetzbar
Kieselfluor-metalle	Löslichkeit in Wasser	Sehr schwer löslich	Schwer löslich	Löslich	Löslich

Sehr bemerkenswerth ist jedoch die vollständige Unlöslichkeit des Baryumsulfates, SO_4Ba , und Baryumchromates, CrO_4Ba , welche das Baryum auf der anderen Seite scharf von den Alkalimetallen unterscheidet; cf. pag. 125 f. Aber auch hier zeigt sich wieder die mittlere Stellung der Strontiumverbindungen:

		Ba	Sr	Ca
Sulfate	Löslichkeit in Wasser	Unlöslich	Schwer löslich	Merklich löslich
Chromate	Löslichkeit in Wasser	Unlöslich	Ziemlich löslich	Löslich

¹⁾ Baryumnitrat wird dargestellt durch Lösen von Witherit in Salpetersäure. Es dient in der Feuerwerkerei zur Herstellung des Grünfeuers. — Baryumnitrat ist in absolutem Alkohol unlöslich; *Trennung von Ca!*

²⁾ Baryumhydroxyd, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, wird durch Alkalilaugen, KOH und NaOH, gefällt aus concentrirten Baryumsalzlösungen, nicht aber durch Ammoniak, NH_3 , das auf Baryumsalze nicht einwirkt. — Baryumhydroxyd krystallisirt mit 8 Molekülen Wasser, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Rothglühhitze schmilzt Aetzbaryt unzersetzt, analog den Aetzalkalien, und erstarrt krystallin. Seine wässrige Lösung heisst Barytwasser; sie besitzt stark alkalische Reaction und findet daher in gewissen Fällen Anwendung an Stelle der Alkalilaugen.¹⁾ Wird Baryumoxyd in einem Luft- oder Sauerstoffstrom erhitzt, so erhält man eine harte graue Masse von **Baryumsuperoxyd**, BaO_2 ,²⁾ welches bei starkem Glühen wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 — cf. pag. 59 — mit concentrirtem ozonhaltigem Sauerstoff.

Durch Lösen von Witherit in Salzsäure und Krystallisation bildet sich **Chlorbaryum**, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Baryumchlorid*,³⁾ grosse rhombische Tafeln. In Wasser ist es leicht löslich, in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure jedoch kaum löslich, so dass beide Säuren aus einer concentrirten Chlorbaryumlösung das Salz als solches ausfallen!⁴⁾

¹⁾ Das Barytwasser wird z. B. in der Analyse benützt zur *Trennung des Magnesiums von den Alkalien*. Aus einer Lösung von MgCl_2 , KCl , NaCl , fällt Barytwasser nur Mg(OH)_2 aus; das Filtrat von Mg(OH)_2 enthält daher KCl und NaCl , neben BaCl_2 und überschüssigem Barytwasser, welche letztere durch Fällen mit Schwefelsäure, SO_4H_2 , entfernt werden: $\text{BaCl}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Ba} + 2\text{HCl}$; $\text{Ba(OH)}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

²⁾ Zur Reinigung zerreibt man das käufliche Baryumsuperoxyd mit Wasser zu einem Brei und sättigt mit diesem sehr verdünnte Salzsäure. Aus der Lösung, welche Chlorbaryum neben Wasserstoffsuperoxyd enthält, fällt dann überschüssiges Barytwasser *Baryumsuperoxydhydrat*, $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in glänzenden Schuppen, die beim Erwärmen leicht Wasser abgeben und das Baryumsuperoxyd als weisses Pulver hinterlassen.

³⁾ Im Grossen wird Chlorbaryum gewöhnlich aus Schwerspath dargestellt, indem man denselben durch Glühen mit Kohle zu **Schwefelbaryum**, BaS , *Baryumsulfid*, reducirt und die geglühte Masse mit Wasser auslaugt. Es geht das Baryumsulfid in Lösung — cf. pag. 134, Anm. 2, und zwar als Baryumhydrosulfid, Ba(SH)_2 , und Baryumhydroxyd, Ba(OH)_2 , welche mit Salzsäure umgesetzt werden. — Chlorbaryum ist in absolutem Alkohol unlöslich; *Trennung von Sr!*, und Analogie mit Kalium-, Natriumchlorid, die in absolutem Alkohol fast unlöslich sind.

⁴⁾ Die Eigenschaft, dass Chlorbaryum in concentrirter Salzsäure kaum löslich ist, bildet eine weitere Analogie des

Kohlensaure Alkalien, sowie kohlensaures Ammonium¹⁾ bewirken eine weisse, pulverige Abscheidung von **kohlensaurem Baryum**, CO_2Ba , *Baryumcarbonat*. In der Weissglühhitze schmilzt es und verliert dabei nur wenig Kohlendioxyd; cf. pag. 127, Anm. 2.

Schwefelsäure oder lösliche Sulfate fallen aus Baryumsalzlösungen alles Baryum als weisses, feinpulveriges **schwefelsaures Baryum**, SO_4Ba , *Baryumsulfat*,²⁾ welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich³⁾ ist. So dargestellt, wird es unter dem Namen *Blanc fix* oder *Permanentweiss* als Anstrichfarbe benützt. Das natürliche SO_4Ba , der *Schwerspath*, hat ein spec. Gew. von 4.6.⁴⁾

Baryums mit den Alkalimetallen, da die Alkalichloride das gleiche Verhalten zeigen, cf. pag. 90. Der Niederschlag, den Salz- oder Salpetersäure in Chlorbaryumlösung hervorruft, unterscheidet sich von einer SO_4Ba -Fällung durch seine Löslichkeit in Wasser!

¹⁾ Die Fällung mit kohlensaurem Ammonium ist nur vollständig bei Zusatz von Ammoniak und Kochen der Flüssigkeit; vgl. kohlensaures Ammon.

²⁾ Beim Kochen mit einer Lösung von Alkalicarbonaten bleibt das Baryumsulfat unverändert, vorausgesetzt, dass in der Flüssigkeit Alkalisulfat vorhanden ist; *Trennung von Ca und Sr!* Es werden nämlich — cf. pag. 134 und 139, Anm. 1 — die Sulfate von Calcium und Strontium unter den gleichen Bedingungen vollständig in Carbonate umgewandelt. Letztere, CO_3Ca und CO_3Sr , löst man, nach völligem Auswaschen, in Salpetersäure, wobei das Baryumsulfat zurückbleibt, und trennt die entstandenen Nitrate, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, vermittelst absolutem Alkohol. — Durch Zusammenschmelzen mit der 6fachen Menge Soda, CO_3Na_2 , oder besser Kaliumnatriumcarbonat, CO_3KNa , cf. pag. 76, Anm. 1, lässt sich das schwefelsaure Baryum ebenfalls in Carbonat umsetzen; $\text{SO}_4\text{Ba} + \text{CO}_3\text{KNa} = \text{SO}_4\text{KNa} + \text{CO}_3\text{Ba}$: „**Aufschliessen**“. Die erkaltete Schmelze muss aber fein pulverisirt und dann solange mit heissem Wasser ausgezogen werden, bis das Filtrat mit Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr gibt, bevor man das »Aufgeschlossene« mit Säuren behandeln darf!

³⁾ Chlorbaryum, BaCl_2 , ist daher das Reagens auf Schwefelsäure, welche damit qualitativ nachgewiesen, sowie quantitativ bestimmt wird, und umgekehrt: *Nachweis der Schwefelsäure und des Baryums*.

⁴⁾ Dem Sulfat, SO_4Ba , entspricht der Zusammensetzung nach das **Chromat**, CrO_4Ba , das als hellgelber Niederschlag auf Zusatz von Alkalichromaten, CrO_4K_2 und $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ — vgl. bei Chrom — zu Baryumsalzlösung abgeschieden wird; es ist in Wasser

Phosphorsaures Natrium, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, gibt mit Chlorbaryumlösung allein¹⁾ einen weissen, flockigen Niederschlag von normalem **phosphorsaurem Baryum**, $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3$, *tertiärem Baryumphosphat*: $2\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 3\text{BaCl}_2 = (\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3 + 4\text{NaCl} + 2\text{HCl}$; die freigewordene Salzsäure, HCl , verwandelt aber bald diese flockige Fällung in eine krystalline: $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{PO}_4\text{BaH} + \text{BaCl}_2$, indem **einfach saures phosphorsaures Baryum**, PO_4BaH , *secundäres Baryumphosphat* gebildet wird.²⁾ Beide Baryumphosphate lösen sich in Säuren, selbst in Essigsäure.

unlöslich, cf. pag. 140, Anm., in Mineralsäuren aber löslich. Von Alkalichromaten werden übrigens nur ganz concentrirte Strontiumsalzlösungen gefällt, verdünnte Lösungen geben ebensowenig, wie die Calciumsalze mit Alkalichromaten Niederschläge. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Salzlösungen von Calcium, Strontium und Baryum gegen Kieselfluorwasserstoffsäure, SiF_6H_2 , mit welcher lediglich die Baryumsalze eine fast vollkommen unlösliche Verbindung, das *Kieselfluorbaryum*, SiF_6Ba , eingehen; Analogie des Baryums mit den Alkalien, vgl. l. c. — Ferner erzeugt oxalsaures Ammonium, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$, mit Baryumsalzen einen weissen Niederschlag von **oxalsaurem Baryum**, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}$, *Baryumoxalat*; dasselbe ist in Wasser unlöslich, dagegen in Säuren, auch in viel Essigsäure löslich.

¹⁾ Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak, NH_3 , entsteht selbstverständlich nur tertiäres Baryumphosphat als gequollener Niederschlag, da das Ammoniak die sich bildende Salzsäure neutralisirt: $2\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 3\text{BaCl}_2 + 2\text{NH}_3 = (\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3 + 4\text{NaCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

²⁾ Beim Lösen der Niederschläge in möglichst wenig Salpetersäure, NO_3H , bildet sich *primäres Baryumphosphat*, $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ba}$, neben Baryumnitrat: I. $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3 + 4\text{NO}_3\text{H} = (\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ba} + 2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und II. $2\text{PO}_4\text{BaH} + 2\text{NO}_3\text{H} = (\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ba} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Uebersättigt man diese Lösungen mit Ammoniak, NH_3 , so fällt aus beiden tertiäres Baryumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3$, aber das Filtrat von I. enthält keine Phosphorsäure, während im Filtrat von II. solche vorhanden ist, denn I. $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ba} + 2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 = (\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3 + 4\text{NO}_3\text{NH}_4$, d. h. die Lösung I. enthält Phosphorsäure: Baryum im Verhältniss 2:3, also in dem gleichen Verhältniss, wie in $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3$, weshalb letzteres Salz gefällt wird, ohne dass Phosphorsäure gelöst bleiben kann; II. $3(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ba} + 3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{NH}_3 = 2(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3 + 2\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 + 6\text{NO}_3\text{NH}_4$, d. h. die Lösung II. enthält Phosphorsäure: Baryum im Verhältniss 6:6 resp. 3:3; es ist demnach $\frac{1}{3}$ Phosphorsäure mehr in Lösung vorhanden, als dem Salze, $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3$, entspricht; nothwendigerweise bleibt dann, nach dem Ausfällen mit Ammoniak, dieses eine Drittel Phosphorsäure als Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$, gelöst.

Alle Wasser- oder Säure-löslichen Baryumverbindungen sind giftig. Nach dem Betupfen mit Salzsäure geben alle Baryumverbindungen eine gelbgrüne Flammenfärbung, die ein charakteristisches Spectrum besitzt: *Nachweis des Baryums*.

Das niedrigste Atom-Gewicht¹⁾ in den unpaaren Reihen der II. Gruppe hat das

Magnesium.

Mg = 24.3.

Es ist in der Natur sehr verbreitet und häufig ein Begleiter des Calciums. Der Dolomit, $\text{CO}_3\text{Mg} \cdot \text{CO}_3\text{Ca}$, also eine Verbindung²⁾ des Magnesit's CO_3Mg , mit Calciumcarbonat, CO_3Ca , bildet ganze Gebirgszüge. Ferner enthalten die meisten Silicate Magnesium; erwähnt seien Olivin, SiO_4Mg_2 , Serpentin, $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Mg}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Talk, $\text{Si}_5\text{O}_{14}\text{Mg}_4$,³⁾ und Meerschäum, $\text{Si}_3\text{O}_8\text{Mg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ebenso sind gemischte Magnesium-Calcium-Silicate sehr zahlreich; dazu gehören die Augite, die Hornblenden, der Asbest. Fast alle natürlichen Wässer — namentlich Meerwasser — zeigen einen Gehalt an löslichen Magnesiumsalzen, weshalb solche auch in Salzlagern vorkommen. Kieserit, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Kainit, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und Carnallit, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{ClK} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, finden sich in den Stassfurter Abraumsalzen. Im Pflanzen- und Thierreiche kommt das Magnesium vor als Carbonat, CO_3Mg , und Phosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3$, in den Samen, in den Knochen. Manche Darm- und Harnsteine bestehen aus Ammonium-

¹⁾ In Folge dessen nimmt das Magnesium in der II. Gruppe dieselbe Stellung ein, wie das Natrium in der I. Gruppe; cf. pag. 124.

²⁾ Doch entsprechen nicht alle Dolomite der Formel, $\text{CO}_3\text{Mg} \cdot \text{CO}_3\text{Ca}$, sondern die dolomitischen Gesteine enthalten manchmal mehr CO_3Mg , öfters aber mehr CO_3Ca , als jene Formel verlangt; die Dolomite können auch als isomorphe Mischungen von CO_3Mg mit CO_3Ca aufgefasst werden. In Rhomboëdern krystallisirt, heisst CO_3Mg , Talkspath.

³⁾ Zerriebener Talk, ein weisses, fettig anzufühendes Pulver, findet Verwendung als Streupulver [Talcum].

magnesiumphosphat, $\text{PO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das auch im Guano angetroffen wird.

Dargestellt wird das Magnesium durch Elektrolyse geschmolzenen Chlormagnesiums oder Carnallits.¹⁾ Es ist ein glänzendes, fast silberweisses Metall vom spec. Gew. 1.75, an der Luft beständig und sehr zähe resp. dehnbar, lässt sich auf Draht, dünne Blättchen verarbeiten und giessen. Gegen 800° schmilzt es und destillirt bei heller Rothgluth. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit sehr intensivem, blendend weissem Licht²⁾ zu Magnesiumoxyd, das hierbei glühend wird. Magnesium zersetzt das Wasser, auch in der Siedehitze nur langsam — cf. pag. 124, Anm. 2 —; verdünnte Säuren lösen es leicht unter Wasserstoffentwicklung, Alkalilaugen wirken auf Magnesium nicht ein.

Magnesiumoxyd, MgO , Bittererde, Talkerde, *Magnesia*, erhält man gewöhnlich durch gelindes Erhitzen von *Magnesia alba*, $4\text{CO}_2\text{Mg} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, als ein weisses, sehr lockeres, amorphes Pulver, das in der Medicin verwendet wird, [*Magnesia usta*]. Die *Magnesia* fällt die meisten Metalle in Form von Hydroxyden aus ihren Lösungen, sie ist demnach noch eine starke Base, so zwar, dass die wässrige Lösung ihrer Salze neutral reagirt.

Magnesiumhydroxyd, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, entsteht als voluminöser, weisser Niederschlag beim Zufügen von Alkalien³⁾ zu einer Magnesiumsalzlösung: $\text{SO}_4\text{Mg} + 2\text{NaOH} = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$. In Wasser ist es kaum, immerhin aber derart löslich, dass es feuchtes Lakmuspapier blau färbt. Trocken bildet es ein weisses amorphes Pulver, das sich schon bei schwachem Glühen zersetzt: $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$; cf. l. c.

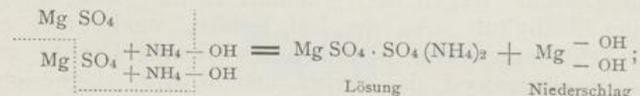
¹⁾ Früher erhielt man das Magnesium durch Erhitzen von Magnesiumnatriumchlorid, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{ClNa}$, mit metallischem Natrium: $\text{MgCl}_2 \cdot \text{ClNa} + 2\text{Na} = \text{Mg} + 3\text{NaCl}$.

²⁾ Das Magnesiumlicht ist reich an chemisch wirksamen Strahlen, weshalb es zum Photographiren in dunkeln Räumen benützt wird. Ferner sind »Magnesiumfackeln« in Gebrauch.

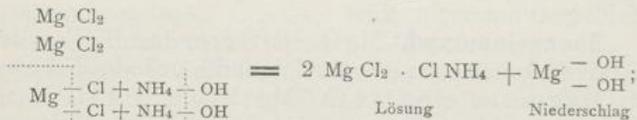
³⁾ Auch Ammoniak fällt aus Magnesiumsalzlösungen Magnesiumhydroxyd, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, aus, jedoch bleibt dabei stets ein Theil des Magnesiumsalzes in Form von Ammonium-

Das gewöhnlichste Magnesiumsalz ist das **schwefel-saure Magnesium**, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Magnesiumsulfat*,

magnesiumdoppelsalzen gelöst, da die letzteren durch Ammoniak nicht zersetzt werden; cf. pag. 108, Anm. 2. Die Menge des ausfallenden Magnesiumhydroxydes ist abhängig von der Zusammensetzung des sich bildenden Doppelsalzes. So fällt aus Magnesiumsulfatlösung die Hälfte:



$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ krystallisirt mit 6 Wasser monoklin und gehört zur Reihe der »Vitrioldoppelsalze«; cf. l. c.; aus **Chlormagnesium**, MgCl_2 , *Magnesiumchlorid*, fällt dagegen nur ein Drittel:



auch $\text{MgCl}_2 \cdot \text{ClNH}_4$ krystallisirt mit 6 Wasser, aber rhombisch. Diese beiden Salze, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot \text{ClNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sind vorhanden in der ammoniakalischen Magnesiumsalzlösung, der sog. »Magnesiamixtur«, die man erhält durch Vermischen einer Lösung von Magnesiumsulfat und Salmiak mit Ammoniak. Daraus folgt ferner, dass eine genügend saure oder mit Ammonsalz versetzte Magnesiumsalzlösung durch Ammoniak nicht gefällt wird. — Das Ammoniummagnesiumchlorid, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{ClNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dient ausserdem zur *Darstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid*, MgCl_2 , welches beim Erhitzen des Doppelsalzes auf ca. 460° resultirt; zu demselben Zweck kann man ein Gemenge von Magnesia alba mit Salmiak in einem Tiegel schmelzen. Das wasserfreie Magnesiumchlorid bildet eine blättrig krystalline Masse, die bei 708° schmilzt und bei starker Rothgluth unzersetzt destillirt; an der Luft zerfliesst es, löst sich, wie auch das **salpetersaure Magnesium**, $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$, *Magnesiumnitrat*, in absolutem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das beim Erhitzen schmilzt, sodann Wasser und Salzsäure verliert und beim Glühen auf Kohle in Magnesiumoxyd verwandelt wird. Die Flüchtigkeit des wasserfreien Magnesiumchlorides, sowie die Zersetzbarkeit des wasserhaltigen Salzes beim Erhitzen sind Eigenschaften, die das Magnesiumchlorid dem Aluminiumchlorid, AlCl_3 , an die Seite stellen; es zeigt dies deutlich, wie das Magnesium den Uebergang bildet von den alkalischen Erden zu den eigentlichen Erden; vgl. bei Aluminium.

Bittersalz [Magnesium sulfuricum].¹⁾ Es findet sich in den sog. Bitterwässern und wird im Grossen aus den Salzmutterlaugen, aus Magnesit oder Dolomit gewonnen. Es besitzt einen salzig bitteren Geschmack und löst sich bei 0° in zwei Theilen Wasser. Der natürlich vorkommende Kieserit, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$, löst sich nur in 400 Theilen Wasser, geht aber beim Kochen mit Wasser allmählich in Lösung und krystallisirt dann mit 7 Molekülen²⁾ Wasser aus.

In Magnesiumsalzlösungen erzeugen kohlen-saure Alkalien einen weissen, voluminösen Niederschlag von **basisch-kohlensaurem Magnesium**, $4\text{CO}_2\text{Mg} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *basischem Magnesiumcarbonat* [Magnesium carbonicum, Magnesia alba].³⁾ Es ist ein lockeres weisses Pulver, das beim Erhitzen leicht Wasser und Kohlendioxyd abgibt und dadurch in Magnesiumoxyd, MgO , übergeht; siehe oben. In kohlen-säurehaltigem Wasser löst sich die Magnesia alba zu doppeltkohlensaurem Magnesium, *Magnesium-*

¹⁾ Bei 100° verliert das Bittersalz fünf Moleküle Wasser, man erhält $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, [Magnesium sulfuricum siccum], bei 150° hinterbleibt $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$, und erst über 200° wird das Salz wasserfrei; das letzte Molekül Wasser ist daher fester gebunden: Constitutionswasser. Erhitzt man das wasserfreie Salz auf Kohle im heftigen Reductionsfeuer, dann bleibt Magnesiumoxyd, MgO , zurück, welches, mit »Cobaltsolution« befeuchtet und nochmals gegläht, eine röthliche Masse liefert: *Nachweis von Magnesium*.

²⁾ Bei 70° krystallisirt aus der wässrigen Lösung $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bei 0° aber $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

³⁾ Durch Fällung lässt sich also das dem Magnesit, CO_2Mg , entsprechende normale Carbonat nicht darstellen. Man erhält aber $\text{CO}_2\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wenn man eine Lösung der Magnesia alba in kohlen-säurehaltigem Wasser an der Luft stehen lässt. — Magnesit ist isomorph mit Kalkspath; cf. pag. 132, Anm. 1. Durch kohlen-saures Ammonium werden verdünnte Magnesiumsalzlösungen in der Kälte nicht gefällt, wohl aber beim Erwärmen. Eine concentrirte Auflösung von kohlen-saurem Ammon in Ammoniak, Schaffgottsche Lösung, fällt dagegen schon in der Kälte alles Magnesium als $\text{CO}_2\text{Mg} \cdot \text{CO}_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *Trennung der Magnesia von den Alkalien*. Auch durch Eindampfen mit gelbem Quecksilberoxyd, HgO , und Verglühen lässt sich die Magnesia von den Alkalien quantitativ trennen, indem hierbei vorhandenes Chlormagnesium in Magnesiumoxyd, MgO , übergeführt wird, Chlorkalium und Chlornatrium aber unverändert bleiben.

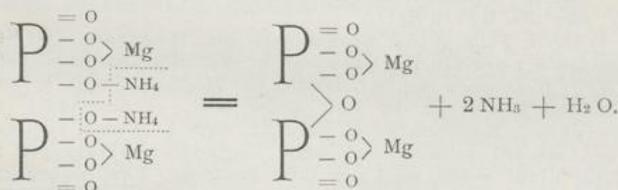
bicarbonat, $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Mg}$, und wird beim Kochen daraus wieder abgeschieden.

Phosphorsaures Natrium, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, gibt nur mit sehr concentrirten Magnesiumsalzlösungen sofort einen Niederschlag von normalem phosphorsaurem Magnesium, *tertiärem Magnesiumphosphat*, $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3$. Bei Gegenwart von Ammoniumsalz und freiem Ammoniak fällt dagegen alles Magnesium als weisses, krystallines¹⁾ phosphorsaures Ammoniummagnesium, $\text{PO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Ammoniummagnesiumphosphat*. Diese krystalline Fällung dient zum *Nachweis des Magnesiums und der Phosphorsäure*.²⁾

Wie bereits pag. 69 und 125 erwähnt, kommen die Schwermetalle³⁾ Zink, Cadmium, Quecksilber dem Leichtmetall Magnesium in ihren Eigenschaften näher,

1) $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + \text{SO}_4\text{Mg} + \text{NH}_3 = \text{PO}_4\text{MgNH}_4 + \text{SO}_4\text{Na}_2$. — Der Niederschlag ist zunächst voluminös, wird aber rasch dichter und krystallin. In sehr verdünnten Lösungen bildet er sich erst nach einiger Zeit, namentlich beim Reiben der inneren Gefässwand mit einem Glasstab.

2) In ammoniakhaltigem Wasser ist das Ammoniummagnesiumphosphat vollkommen unlöslich, weshalb man bei der quantitativen Bestimmung des Magnesiums resp. der Phosphorsäure mit verdünntem Ammoniakwasser auswäscht. Durch Glühen geht das Ammoniummagnesiumphosphat über in **pyrophosphorsaures Magnesium**, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$, *Magnesiumpyrophosphat*, welches zur Wägung gebracht wird — $2\text{PO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 + 2\text{NH}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, oder structurechemisch:



Ammoniummagnesiumphosphat krystallisirt in quadratischen Prismen und ist isomorph mit Ammoniummagnesiumarsenat, $\text{AsO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3) Analog dem Kupfer, Silber, Gold geben auch die Schwermetalle Zink, Cadmium, Quecksilber in Wasser unlösliche Sulfide, wogegen die Schwefelverbindungen des Magnesiums und Berylliums, wie die des Natriums in Wasser sich auflösen.

als dies in der I. Gruppe bei dem Kupfer, Silber, Gold, resp. Natrium der Fall ist. Es geht das schon aus dem Verhalten der Metalle gegen kochendes Wasser hervor.¹⁾ Ausserdem sind die Doppelsulfate, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{Cd} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{Hg} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ isomorph; cf. pag. 25 f. In Bezug auf die drei Metalle selbst ist noch bemerkenswerth ihre leichte Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, welche von Zink zu Cadmium zu Quecksilber in ganz analoger Weise zunimmt, wie in der »Kalium-Reihe«. ²⁾

¹⁾ Denn Magnesium zersetzt kochendes Wasser nur schwierig — cf. pag. 124, Anm. 2 — und Zink, Cadmium, Quecksilber wirken auf Wasser in der Siedehitze gar nicht ein. — Ferner sind die Hydroxyde von Zink und Cadmium in Wasser unlöslich, beim Erhitzen, wie das Magnesiumhydroxyd leicht zersetzbar in Metall-oxyd und Wasser, während das Quecksilber überhaupt kein Hydroxyd bildet. Analog dem Magnesiumcarbonat zerfallen auch die Carbonate des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers bei erhöhter Temperatur leicht etc. Die Sulfate des Zinks und Cadmiums sind wie das Magnesiumsulfat in Wasser leicht löslich; allerdings macht das unlösliche schwefelsaure Quecksilberoxyd hiervon eine Ausnahme, indem eben das Quecksilber als »Element mit höchstem Atom-Gewichte« in gewisser Beziehung Abweichungen vom specifischen Charakter der »Magnesium-Reihe« aufweist; cf. pag. 119, Anm. 3. Um so interessanter ist es, dass das Doppelsulfat, $\text{SO}_4\text{Hg} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in Zusammensetzung und Krystallform mit den andern Doppelsulfaten der Reihe übereinstimmt; siehe oben.

²⁾	K	Rb	Cs
Schmelzpunkt	62.5°	38.5°	26.5°
Siedepunkt	667°	Unter Rothgluth	270°
	Zn	Cd	Hg
Schmelzpunkt	433°	315°	−39.4°
Siedepunkt	1040°	860°	357.25°

Was nun das

Zink

Zn = 65.2

anbetrifft, so findet sich dasselbe in der Natur nur in Form von Erzen. Die wichtigsten sind der edle Galmei, Zinkspath, CO_3Zn , der gewöhnliche Galmei, ein Gemenge von Kieselzinkerz, $\text{SiO}_4\text{Zn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit dem vorigen, und die Zinkblende, ZnS .

Zur Darstellung des metallischen Zinks werden die an der Luft gerösteten Erze mit Kohle gemengt in thönernen Muffeln oder Röhren erhitzt: $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$, wobei das freigewordene Zink überdestillirt. In den noch kühlen Vorlagen verdichtet sich der Zinkdampf anfangs zu einem grauen Pulver, Zinkstaub,¹⁾ bald aber, wenn die Vorlagen heiss genug sind, fliessen die sich bildenden Zinktropfen zu einer geschmolzenen Masse zusammen.

Das metallische Zink ist bläulichweiss, spröde, besitzt grob-krystallinen Bruch und ein spec. Gew. von 7.2. Bei 100 bis 150° wird es geschmeidig, so dass es zu Blech gewalzt resp. zu Draht ausgezogen werden kann, bei 200° wird es wieder spröde und lässt sich dann leicht pulverisiren. Es schmilzt bei 433° und destillirt²⁾ bei 1040°. An feuchter Luft bedeckt sich das Zink mit einer dünnen Schicht von basischem Carbonat, welche das darunterliegende Metall vor weiterer Oxydation schützt.³⁾ Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das

¹⁾ Der Zinkstaub enthält sowohl Zinkoxyd, als Zinkhydroxyd; man benützt denselben in den Laboratorien als stark wirkendes Reductionsmittel.

²⁾ Der Zinkdampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit intensiver, bläulich-weisser Flamme zu Zinkoxyd! Sein Molekulargewicht beträgt 65.2, wesshalb das Zinkmolekül nur aus einem Atom besteht.

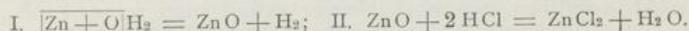
³⁾ Daher findet das Zink ausgedehnte Verwendung in Form von Zinkblech (Dachdeckungen, Dachrinnen), ferner zum Guss von Statuen und architektonischen Zierathen und zum Verzinken von Eisen — galvanisirtes Eisen (Telegraphendrähte, Drahtgitter). Ausserdem bildet das Zink einen Bestandtheil vieler Legirungen, wie Messing, Neusilber, worüber schon beim Kupfer, pag. 101, Anm. 1, berichtet wurde.

Zink unter Wasserstoffentwicklung, und zwar um so leichter, je unreiner es ist.¹⁾

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Zink bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Erhitzen bildet sich Zinksulfat, SO_4Zn , neben Schwefeldioxyd, SO_2 , und Wasser: $\text{Zn} + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Zn} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.²⁾

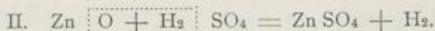
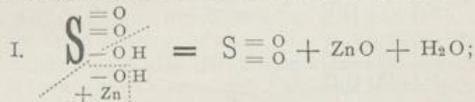
Verdünnte, kalte Salpetersäure löst das Zink ohne Gasentwicklung unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumnitrat, NO_3NH_4 ,³⁾ concentrirte Salpetersäure unter Entwicklung von Oxyden des Stick-

¹⁾ Die Reaction zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure wurde bereits pag. 41, Anm. 1, erklärt. Es ist nun bei Salzsäure und Zink der Reactionsverlauf ganz der gleiche:



Denn ebenso wenig, wie concentrirte Schwefelsäure, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nach G. Gore **trockener flüssiger Chlorwasserstoff** auf Zink ein! Also auch in diesem Falle haben wir es mit einer elektrolytischen Zersetzung des Wassers zu thun, welche durch die Anwesenheit der Salzsäure begünstigt wird — die Säure macht das Wasser leitend und bewirkt, dass das Metall stets eine blanke Oberfläche besitzt; ausserdem löst sich Zink in Salzsäure sehr viel leichter, wenn es fremde Metalle beigemischt enthält, die dann mit dem Zink eine galvanische Kette bilden. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass die Beobachtung Gore's obige Beweisführung gestattet, indem hierdurch gezeigt werden konnte, dass im Verhalten der Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren gegen Zink kein Unterschied obwaltet; F. W. S.

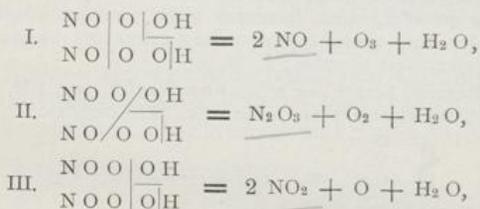
²⁾ Die Reaction beruht, wie schon beim Kupfer, pag. 102, Anm. 2, gezeigt wurde, auf einer Dissociation der Schwefelsäure:



³⁾ Kalte, verdünnte Salpetersäure wirkt auf das Zink, wie verdünnte Salz- oder Schwefelsäure: I. $\boxed{\text{Zn} + \text{O}} + \text{H}_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2$; II. $\text{ZnO} + 2\text{NO}_3\text{H} = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Nur wird hier der Wasserstoff nicht in Freiheit gesetzt, da er in statu nascendi sofort die Salpetersäure reducirt zu Ammoniak: III. $\text{NO}_3\text{H} + 4\text{H}_2 = \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, wodurch auch die Bildung von Ammoniumnitrat — IV. $\text{NO}_3\text{H} + \text{NH}_3 = \text{NO}_3\text{NH}_4$ — ihre Erklärung findet; man erhält daher die Gleichung: $4\text{Zn} + 10\text{NO}_3\text{H} = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_3\text{NH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

stoffs¹⁾ zu Zinknitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. In Alkalilauge löst sich das Zink ebenfalls beim Erwärmen, und zwar unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Alkalizinkat, $\text{Zn}(\text{OR})_2$.²⁾ Aus den Salzlösungen von Kupfer, Silber, Gold, Platin, Zinn, Blei u. s. w. scheidet das Zink die Metalle, manchesmal schwammförmig, ab. Compactes Zink zersetzt Wasser nur bei Rothgluth, Zinkstaub wirkt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Wasser ein. An der Luft erhitzt, verbrennt das Zink mit blendend bläulich weissem Lichte zu **Zinkoxyd**, ZnO , *Zincum oxydatum crudum*, *Flores Zinci*; dieses wird, da es so dargestellt eine weisse, voluminöse, flockige Masse bildet, auch *Lana philosophica* genannt. Ferner erhält man reines Zinkoxyd durch Glühen von gefälltem basischem Zinkcarbonat, [*Zincum oxydatum*]. Beim Erhitzen nimmt es eine schön citronengelbe Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet.³⁾ Es dient unter dem Namen

¹⁾ Die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf Zink ist gleichfalls eine Folge von Dissociation der Säure, cf. pag. 103, Anm. 1. Da aber die Dissociation der Salpetersäure, NO_3H , nach folgenden Schema's:



stattfinden kann, so werden je nach den Versuchsbedingungen entwickelt: I. Stickstoffoxyd, $\text{NO} - : 3 \text{Zn} + 8 \text{NO}_3\text{H} = 3 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$; II. Stickstofftrioxyd, $\text{N}_2\text{O}_3 - : 2 \text{Zn} + 6 \text{NO}_3\text{H} = 2 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$; III. Stickstoffperoxyd, $\text{NO}_2 - : \text{Zn} + 4 \text{NO}_3\text{H} = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

²⁾ Indem die Reaction durch Zufügen von Eisenfeile befördert wird, wodurch sich eine galvanische Kette Eisen-Zink bildet, verläuft dieselbe derart: $\text{Zn} + \text{O} \mid \text{H}_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2$; $\text{ZnO} + 2 \text{NaOH} = \text{Zn}(\text{ONa})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

³⁾ Wird Zinkoxyd mit »Cobaltsolution« befeuchtet und geglüht, so entsteht eine grüne Masse: Rinmann's Grün, »grüner Zinnober«;

Zinkweiss als Malerfarbe und ist der Hauptbestandtheil des Pulvers der »Mineralplomben«.

Aus Zinksalzlösungen¹⁾ fallen Alkalilaugen²⁾ einen weissen, voluminösen Niederschlag von **Zinkhydroxyd**, $Zn(OH)_2$, leicht löslich im Ueberschuss

des Fällungsmittels zu *Zinkaten*, $Zn(OR)_2$.³⁾ Zinkhydroxyd zerfällt beim Erhitzen: $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$.

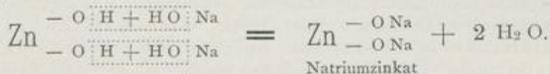
Von den Salzen seien erwähnt das **Chlorzink**, $ZnCl_2$, *Zinkchlorid* [Zincum chloratum]; es ist eine weisse, ätzende, an der Luft zerfliessliche Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol; es wird erhalten durch Auflösen von Zink in Salzsäure und vorsichtiges Eindunsten der Lösung. Beim Erhitzen schmilzt es und kommt deshalb auch in Stangenform in den Handel; es destillirt gegen

sehr charakteristisch für Zink! Rinmann's Grün, $ZnO \cdot CoO$, ist Cobaltozinkat, $Zn \begin{smallmatrix} - O \\ - O \end{smallmatrix} \rangle Co$. — In der Natur kommt das Zinkoxyd als Rothzinkerz vor, welches durch Manganoxyd roth gefärbt ist.

¹⁾ Dieselben reagiren sauer, da das Zinkoxyd eine nur sehr schwache Base vorstellt. Die Zinksalze selbst sind weiss, meist in Wasser löslich, sie schmecken unangenehm metallisch zusammenziehend und wirken giftig, brechennerregend, worauf bei ihrem Gebrauch zu achten ist!

²⁾ Auch Ammoniak, NH_3 , fällt, in geringer Menge zugesetzt, Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, jedoch der geringste Ueberschuss von Ammoniak bewirkt vollkommene Lösung (Unterschied von Magnesiumsalzen); cf. pag. 109, Anm. 2. Mit Zinksulfat entsteht das Additionsproduct, $SO_4 Zn \cdot 4NH_3 \cdot 4H_2O$, mit Zinkchlorid die Additionsproducte, $ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$. — Saure oder mit Ammonsalzen versetzte Zinksalzlösungen werden durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt.

³⁾ Z. B.



Das Zinkoxyd resp. Zinkhydroxyd ist nämlich eine so schwache Base, dass es gegenüber starken Basen, wie NaOH oder KOH, die Rolle einer schwachen Säure spielt. Die concentrirte Lösung von Natriumzinkat, $Zn(O Na)_2$, ist beim Kochen beständig; aus der Zinkatlösung fällt Schwefelwasserstoff, H_2S , weisses Schwefelzink, ZnS , und Kohlendioxyd, CO_2 , basisches Zinkcarbonat (siehe oben).

680°. Dann das **schwefelsaure Zink**, $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Zinksulfat*, Zink- oder weisser Vitriol [*Zincum sulfuricum*], durchsichtige rhombische mit Magnesiumsulfat, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, isomorphe Prismen, welche in zwei Drittheilen Wasser sich lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. Man stellt den Zinkvitriol dar durch Krystallisation der Lösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure, und verwendet ihn in der Medicin und Färberei.

Alkalicarbonate¹⁾ fallen in der Siedehitze und bei Abwesenheit von Ammonsalzen alles Zink als unlösliches, weisses **basisch kohlen saures Zink**, *basisches Zinkcarbonat*,²⁾ dessen Zusammensetzung abhängig ist von der Temperatur, sowie Concentration der verwendeten Lösung; je höher die Temperatur und je verdünnter die Lösung, desto basischer ist das Salz; man kennt $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2$, $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$, u. s. w.

Schwefelzink, ZnS , *Zinksulfid* entsteht auf Zusatz von Schwefelammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, zu Zinksalzlösungen als schleimiger, schwer filtrirbarer, weisser Niederschlag; *wichtige Reaction auf Zink*. Das Zinksulfid ist unlöslich in ätzenden Alkalien, Schwefelalkalien, in Essigsäure, Citronensäure, etc., löslich dagegen in Mineralsäuren.³⁾ Durch Abdampfen mit ammoniakalischem

¹⁾ Ammoncarbonat fällt gleichfalls basisches Zinkcarbonat, welches jedoch im Ueberschuss von Ammoncarbonat sich leicht auflöst.

²⁾ Das normale Zinkcarbonat, CO_3Zn , findet sich in der Natur als Edalgalmei und kann wasserhaltig durch Fällen mit primärem Kaliumcarbonat, CO_3KH , dargestellt werden.

³⁾ Da Schwefelzink in Mineralsäuren löslich ist, wird es aus Lösungen, die freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, durch Schwefelwasserstoff nicht abgeschieden. Demnach gehört das Zink zu den Schwefelammonmetallen; die Löslichkeit des Schwefelzinks in verdünnter Salzsäure unterscheidet dasselbe von Schwefelnickel und Schwefelkobalt. Das Schwefelzink ist aber ferner unlöslich in gewissen organischen Säuren, wie Ameisensäure, Citronensäure, Essigsäure, Rhodanwasserstoffsäure, vorausgesetzt, dass deren Lösung nicht zu concentrirt zur Verwendung gelangt. Es kann daher aus Zinksalzlösungen, welchen man Alkalisalze dieser Säuren zugesetzt hat, das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Speciell wichtig ist die Fällung des Schwefelzinks aus essigsaurer Lösung, wodurch sich

Quecksilbercyanid und Verglühen des Rückstandes wird das Schwefelzink quantitativ umgewandelt in Zinkoxyd.

Alle Zinkverbindungen liefern, für sich oder mit Soda auf Kohle erhitzt, einen nicht flüchtigen, in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlag von Zinkoxyd, ohne Metallkorn;¹⁾ *Nachweis des Zinks.*

In der »Magnesium-Reihe« folgt auf Zink das

Cadmium.

Cd = 111.8.

Cadmium ist im Galmei,²⁾ wie in der Zinkblende ein steter Begleiter des Zinks und findet sich, wenn auch selten, als Greenockit, CdS. Da es sich leichter verflüchtigt als Zink, so geht es in die ersten Antheile der Zink-Destillation, aus welchen es auf einfache Weise für sich abgeschieden werden kann. Es ist ein weisses, glänzendes, sehr geschmeidiges und zähes Metall³⁾ vom Schmelzp. 315° und Siedep. 860° .⁴⁾ Gegen Säuren verhält sich Cadmium analog dem Zink — cf. pag. 150 ff. — und zwar resultiren bei diesen Reactionen die Cadmiumsalze.⁵⁾ Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das

das Zink unterscheidet von Mangan. Das mit Hilfe von Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelzink ist ein schön weisses, leicht filtrirbares Pulver.

¹⁾ Ferner lassen sich die Zinkverbindungen auf trockenem Weg noch daran erkennen, dass sie beim Glühen mit »Cobaltsolution« das Rinmann'sche Grün geben; cf. pag. 152, Anm. 3.

²⁾ Der schlesische Galmei enthält oft bis zu 5 Procent Cadmium.

³⁾ Die Legirungen des Cadmiums sind ausgezeichnet durch einen niedrigen Schmelzpunkt. So schmilzt das Wood'sche Metall, eine Legirung von 4 Wismuth, 1 Cadmium, 1 Zinn und 2 Blei, schon bei 65° . — Cadmiumamalgam wird benützt als »Zahnplombe«.

⁴⁾ Das Molekulargewicht des Cadmiumdampfes beweist, dass das Cadmium-Molekül, ebenso wie das Zink-Molekül, nur aus einem Atom besteht.

⁵⁾ Die Cadmiumsalze sind meist farblos und wasserlöslich. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer und besitzt einen widerlich metallischen Geschmack. Auffallender Weise hat das krystallisirte **schwefelsaure Cadmium**, *Cadmiumsulfat*, die Formel $3 \text{SO}_4 \cdot \text{Cd} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, bildet aber trotzdem das Doppelsulfat, $\text{SO}_4 \cdot \text{Cd} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{K}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, monokline Prismen; cf. pag. 149.

Cadmium mit braunem Rauch zu **Cadmiumoxyd**, CdO , ein mikrokristallines, braunschwarzes Pulver (aus dem Nitrat), resp. ein braunes amorphes Pulver (aus dem Carbonat oder Hydroxyd).

Cadmiumhydroxyd, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, entsteht als weisser Niederschlag durch Fällen von Cadmiumsalzen mit Alkalien.¹⁾ Beim Glühen zersetzt es sich leicht: $\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{CdO} + \text{H}_2\text{O}$.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Cadmiumsalzlösungen gelbes **Schwefelcadmium**, CdS , *Cadmiumsulfid*, unlöslich in verdünnten Säuren, Schwefelalkalien²⁾ und Cyankalium.³⁾ Dasselbe dient unter dem Namen »Cadmiumgelb« als Malerfarbe.

Alle Cadmiumverbindungen geben, mit Soda auf Kohle geglüht, einen braunrothen Beschlag von Cadmiumoxyd, ohne Metallkorn; *Nachweis des Cadmiums*.

Die »Magnesium-Reihe« schliesst ab mit dem

Quecksilber.

$\text{Hg} = 199.7$.

In der Natur findet sich das Quecksilber, [Hydrargyrum], öfters gediegen, in Form kleiner Tröpfchen in das Muttergestein eingesprengt, hauptsächlich aber als Zinnober, HgS , der auch in gewissen Fahlerzen vor-

¹⁾ Cadmiumhydroxyd, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ist unlöslich in Alkalilaugen; Unterschied von Zink! — Gegen Ammoniak, NH_3 , verhalten sich die Cadmiumsalze, wie die Zinksalze; cf. pag. 153, Anm. 2. — Alkalicarbonate fallen aus Cadmiumsalzen in der Kälte nahezu normales, in der Hitze aber basisches Carbonat von wechselnder Zusammensetzung, welche Niederschläge sowohl in Alkali, als auch Ammoncarbonat unlöslich sind.

²⁾ Die Unlöslichkeit des gelben Schwefelcadmiums, CdS , dessen Fällung durch Schwefelwasserstoff für Cadmium sehr charakteristisch ist, in gelbem Schwefelammon, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_s$, unterscheidet dasselbe von den Sulfiden des Arsens, Antimons und Zinns, seine Löslichkeit in warmer, verdünnter Salpetersäure von Schwefelquecksilber, HgS .

³⁾ Auf der Unlöslichkeit des Schwefelcadmiums, CdS , in Cyankalium, CNK, beruht die *Trennung des Cadmiums von Kupfer*; cf. pag. 105, Anm. 2.

kommt.¹⁾ Die Gewinnung des Quecksilbers ist eine sehr einfache, sie geschieht entweder durch Rösten des Zinnobers: $\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$, oder durch Destillation des Zinnobers mit Eisen resp. Kalk: $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Hg}$, resp. $4 \text{HgS} + 4 \text{CaO} = 4 \text{Hg} + 3 \text{CaS} + \text{CaSO}_4$; die entweichenden Quecksilber-Dämpfe werden in Kammern verdichtet.²⁾ Dieses Element ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige³⁾ Metall, daher auch die Benennungen *Quecksilber*, *Hydrargyrum*, *Mercurius vivus*. Es ist silberweiss, hat bei 8° das spec. Gew. 13.59, erstarrt bei -39.4°, verdampft merklich schon bei mittlerer Temperatur, siedet bei 357.25°. Sein farbloser Dampf besitzt das Molekulargewicht 199.7; demnach besteht das Quecksilber-Molekül, gleich dem Cadmium- und Zink-Molekül, nur aus einem Atom. Die Quecksilberdämpfe wirken sehr giftig, ebenso sind die löslichen Quecksilbersalze starke Gifte.⁴⁾ Wie die meisten Metalle, sieht auch das Quecksilber in fein vertheiltem Zustande grau aus, wesshalb die officinelle Verreibung von 1 Theil *Hg* mit 2 Theilen Fett — Unguentum Hydrargyri cinereum, Unguentum Neapolitanum, eine graue Farbe besitzt.

Das Quecksilber löst viele Metalle zu Legirungen, welche man »Amalgame« nennt; theilweise bilden sich dieselben unter Temperaturerniedrigung, wie beim Lösen von Zinn in Quecksilber, andererseits verbinden sich die Alkalimetalle mit Quecksilber unter Feuererscheinung. Die an Quecksilber reichen Amalgame sind gewöhnlich

¹⁾ Hauptfundorte für Quecksilber sind die Rheinpfalz, Almaden, Idria, Mexico, Peru, Japan und China.

²⁾ Um das käufliche Quecksilber zu reinigen, lässt man es Tropfen für Tropfen eine lange Schicht verdünnter Salpetersäure passiren, destillirt es dann und presst es durch Gamsleder.

³⁾ Schon hiedurch documentirt das Quecksilber in der »Magnesium-Reihe« seine Stellung als »Element mit höchstem Atom-Gewicht«. Dies findet noch weiter darin einen Ausdruck, dass das Quecksilber

ausser dem für die II. Gruppe charakteristischen Oxyde, RO , und dessen Salze noch Verbindungen zu bilden vermag, in welchem es einwerthig — Oxydform, R_2O , — auftritt, obwohl sonst kein Element der II. Gruppe ein derartiges Verhalten zeigt; cf. pag. 149, Anm. 1.

⁴⁾ Vgl. über »Gifte« das sehr lesenswerthe und gediegene Werkchen: O. Loew »Ein natürliches System der Giftwirkungen«.

flüssig, diejenigen mit weniger Quecksilber fest und häufig krystallisirt.¹⁾ Das Natriumamalgam wird bei der Extraction von Silber und Gold, sowie als Reductionsmittel in der organischen Chemie viel verwendet. Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel, ein Zinn-Zinkamalgam zum Bestreichen des Reibzeuges der Elektrisirmaschinen, Cadmium-, Kupfer- und Silberamalgam zum Plombiren der Zähne.

Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Quecksilber an der Luft unverändert; erhitzt man es aber längere Zeit bis fast zum Sieden, so wird es in rothes Oxyd, HgO , verwandelt; cf. pag. 6.

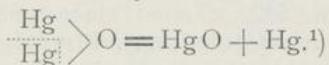
Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen es nicht an, concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen, und zwar entsteht mit überschüssigem Quecksilberdasschwefelsaure Quecksilberoxydul, SO_4Hg_2 , mit überschüssiger Säure aber schwefelsaures Quecksilberoxyd, SO_4Hg , neben Schwefeldioxyd, SO_2 : I. $2\text{Hg} + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Hg}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; II. $\text{Hg} + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Hg} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; cf. pag. 102. In Königswasser löst sich das Quecksilber zu Quecksilberchlorid, HgCl_2 , : $3\text{Hg} + 6\text{ClH} + 2\text{NO}_3\text{H} = 3\text{HgCl}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$; cf. pag. 103. Gegen Salpetersäure verhält sich das Quecksilber ähnlich, wie gegen concentrirte Schwefelsäure, d. h. mit überschüssigem Metall und kalter verdünnter Salpetersäure erhält man salpetersaures Quecksilberoxydul, NO_3Hg ,²⁾ und mit einem Ueberschuss an heisser concentrirter

¹⁾ So findet sich ein festes Silberamalgam in Moschellandsberg (Pfalz) in gut ausgebildeten Krystallen des regulären Systems. Künstlich erhält man es durch Eingiessen von Quecksilber in eine Silbernitratlösung als Silberbaum, *arbor Dianae*.

²⁾ Das salpetersaure Quecksilberoxydul, *Mercuronitrat*, NO_3Hg , *Hydrargyrum nitricum oxydulatum*, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in grossen monoklinen Tafeln. Es löst sich in Wasser, das etwas Salpetersäure enthält, leicht auf; Wasser allein dagegen zersetzt es, unter Abscheidung des hellgelben basischen Nitrates, $\left\langle \begin{array}{l} \text{Hg} - \text{NO}_3 \\ \text{Hg} - \text{OH} \end{array} \right\rangle$. Damit die salpetersaure Lösung des Mercuronitrates beim Aufbewahren sich nicht oxydire, gibt man in das Gefäss etwas metallisches Quecksilber, wodurch etwa gebildetes Mercurisalz wieder zu Mercuronitrat reducirt wird: $(\text{NO}_3)_2\text{Hg} + \text{Hg} = 2\text{NO}_3\text{Hg}$!

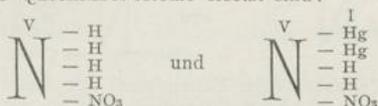
Salpetersäure salpetersaures Quecksilberoxyd, $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, : I. $6\text{Hg} + 8\text{NO}_3\text{H} = 6\text{NO}_3\text{Hg} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$; II. $3\text{Hg} + 8\text{NO}_3\text{H} = 3(\text{NO}_3)_2\text{Hg} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$; cf. l. c.

Alkalilaugen erzeugen in der Lösung von Mercuronitrat, NO_3Hg , einen schwarzen Niederschlag von **Quecksilberoxydul**, Hg_2O , *Mercurooxyd*, welches am Licht und beim Erwärmen leicht zerfällt in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber:



Salzsäure und lösliche Chloride rufen auch in sehr verdünnten Lösungen von Mercurosalsen einen weissen, amorphen Niederschlag von **Quecksilberchlorür**, ClHg , *Mercurochlorid*, Calomel, hervor: Hydrargyrum chloratum via humida paratum.²⁾ Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren, löslich in Königswasser und starker Salpetersäure.³⁾ Alkali-

¹⁾ Diese Zersetzung ist für das Quecksilberoxydul, Hg_2O , sehr *charakteristisch*; cf. pag. 104. In analoger Weise zerfallen die sich von demselben ableitenden Mercurosalsen beim Belichten oder Erwärmen stets in Mercurisalsen und metallisches Quecksilber. — Auch Ammoniak, NH_3 , bewirkt in Mercuronitratlösung einen schwarzen Niederschlag, der aber aus *Dimercurammoniumnitrat*, $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{NO}_3$, besteht: Hydrargyrum oxydulatum nigrum, Mercurius solubilis Hahnemanni. Der Körper ist aufzufassen als ein Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 , in welchem 2 Wasserstoff-Atome durch 2 einwerthige Quecksilber-Atome ersetzt sind:



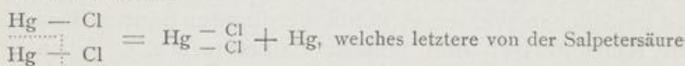
²⁾ Das officinelle *Mercurochlorid* [**Hydrargyrum chloratum**], Hydrargyrum chloratum mite, Mercurius dulcis, wird dargestellt durch Sublimation von Mercurichlorid mit Quecksilber, $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = 2\text{HgCl}$, und bildet eine strahlig krystalline, gelblich weisse Masse. Werden bei der Sublimation die Calomeldämpfe rasch abgekühlt, indem man sie z. B. durch Wasserdampf verdichtet, so erhält man das Calomel als rein weisses, mikrokrystallines Pulver, [**Hydrargyrum chloratum vapore paratum**].

³⁾ Königswasser löst Calomel zu Mercurichlorid, HgCl_2 , : $6\text{HgCl} + 6\text{ClH} + 2\text{NO}_3\text{H} = 6\text{HgCl}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$. — Concentrirte Salpetersäure löst Calomel zu einem Gemisch von

laugen verwandeln es in schwarzes Mercuriooxyd:¹⁾
 $2 \text{ClHg} + 2 \text{KOH} = \text{Hg}_2\text{O} + 2 \text{ClK} + \text{H}_2\text{O}$, Ammoniak
 färbt gleichfalls schwarz — daher der Name »Calomel«
 von *καλομελας* — es bildet sich jedoch schwarzes
Dimercurioammoniumchlorid,²⁾ $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$; $2 \text{ClHg} + 2 \text{NH}_3$
 $= \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$; sehr *charakteristische* Reaction!
 Am Licht zersetzt sich das Calomel allmählich unter
 Abscheidung von Quecksilber;³⁾ beim Erhitzen sublimirt
 es ohne zu schmelzen.⁴⁾

Jodkalium, JK, scheidet einen grünlichgelben
 Niederschlag ab von **Quecksilberjodür**, JHg, *Mercuriojodid*
 [Hydrargyrum jodatium], Hydrargyrum jodatium

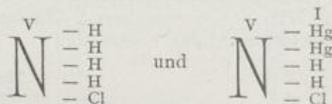
Mercurichlorid, HgCl_2 , und Mercurinitrat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ —:
 $6 \text{ClHg} + 8 \text{NO}_3\text{H} = 3 \text{HgCl}_2 + 3 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
 Denn beim Kochen mit starken Säuren zerfällt das Calomel als Mer-
 curosalz derart:



zu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gelöst wird!

¹⁾ Durch Schütteln von Calomel mit Kalkwasser erhält man
 Aqua phagedaenica nigra, demnach eine Suspension von Queck-
 silberoxydul in Kalkwasser resp. Chlorcalcium.

²⁾ Diese Substanz ist das dem »Mercurius solubilis« entsprechende
 Chlorid, also ein Salmiak, NH_4Cl , in dem 2 einwerthige Queck-
 silber-Atome 2 Wasserstoffe substituiren:



Dadurch, dass Calomel beim Uebergiessen mit Ammoniak schwarz
 wird, *unterscheidet* sich dasselbe von dem gleichfalls unlöslichen Chlor-
 silber, ClAg , das in Ammoniak sich auflöst, und dem schwer löslichen
 Chlorblei, Cl_2Pb , das beim Kochen mit Wasser in Lösung geht und
 in Ammoniak unlöslich ist! Ausserdem dient die Fällung des Calo-
 mels durch Salzsäure zur *Unterscheidung der Mercurio- von den*
Mercurioverbindungen, denn Sublimat, HgCl_2 , ist ja in Wasser löslich.

³⁾ Die gleiche Zersetzung, $2 \text{HgCl} = \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$, erleidet
 das Calomel beim Kochen mit starker Salzsäure.

⁴⁾ Die Dampfdichte der Calomeldämpfe ist beweisend für
 die Formel, ClHg , und mithin für die Einwerthigkeit des Queck-
 silbers in den Mercurioverbindungen.

scheinende krystalline Krusten, löst sich in 15 Theilen Wasser, in etwa 3 Theilen Alkohol und 4 Theilen Aether. Es schmilzt bei 265° und siedet gegen 293° ohne Zersetzung. Es schmeckt scharf metallisch und ist ein heftiges Gift; seine stark verdünnte¹⁾ Lösung (1:1000) bildet aber ein *äusserst werthvolles Antisepticum*.²⁾ Schon beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung verflüchtigt sich das Sublimat, da es mit Wasserdämpfen flüchtig ist; diese Verflüchtigung lässt sich jedoch verhindern durch Zusatz von Alkalichloriden, mit welchen das Sublimat sehr beständige Doppelsalze, wie z. B. $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ClNa}$, eingeht.³⁾

Alkalien geben mit Sublimatlösung einen orange-gelben,⁴⁾ im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von **Quecksilberoxyd**, HgO , *Mercurioxyd*,

¹⁾ Durch die Eigenschaft, dass Sublimatlösung beim Verdünnen mit Wasser nicht zersetzt wird, unterscheidet sich das HgCl_2 in sehr prägnanter Weise von den Mercurisalzen mit Sauerstoffsäuren, SO_4Hg , $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, da letztere beim Uebergiessen mit Wasser bald in unlösliche basische Salze verwandelt werden. Und gerade diese Eigenschaft ist für Sublimat doppelt werthvoll, weil sonst²⁾ Lösungen 1:1000, 1:2000, 1:5000 überhaupt nicht hergestellt werden könnten. *Im Sublimat ist das Chlor sehr fest an das Quecksilber gebunden*, denn Sublimat löst sich sogar unzersetzt in heisser concentrirter Schwefelsäure! — Eine Zersetzung des Sublimats durch Wasser ist daher a priori ausgeschlossen.

²⁾ Noch in einer Verdünnung von 1:30000 zeigt Sublimat bacterientödtende Wirkung. — Bei Intoxication mit Sublimat benützt man Eiweiss als Gegengift, da letzteres mit Sublimat unlösliche Verbindungen eingeht; wahrscheinlich würde der innerliche Gebrauch von Schwefelwässern ebenfalls gute Dienste leisten.

³⁾ Diese Doppelsalze, wie $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ClNa}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ClK}$, H_2O u. s. w., lösen sich in Wasser leichter als das reine Sublimat, daher finden derartige Doppelsalze in Form von Pastillen mit einem Gehalt von 1 resp. $\frac{1}{2}$ g HgCl_2 jetzt vielfache Verwendung; besonders leicht lösen sich »Angerer's Sublimatpastillen«. Ausserdem benützt man die Lösung dieser Doppelsalze an Stelle von Sublimatlösung zur Herstellung von Sublimat-Gaze, Sublimat-Watte etc., um einer Verflüchtigung des Sublimats aus dem Stoff von vornherein vorzubeugen.

⁴⁾ Mit wenig Alkali, das zur vollständigen Fällung nicht genügt, entsteht in Sublimatlösung ein brauner Niederschlag von **Queck-**

silberoxychlorid, $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 = \begin{matrix} \text{Hg} & - & \text{Cl} \\ & \text{O} & \\ \text{Hg} & & - & \text{Cl} \end{matrix}$, ein weiterer Beweis dafür,

Hydrargyrum oxydatum flavum [Hydrargyrum oxydatum via humida paratum].¹⁾ Da es ein *amorphes* in Säuren leicht lösliches Pulver bildet, liefert es beim Schütteln mit Oxalsäurelösung weisses Mercuriooxalat, C_2O_4Hg , während das *krystalline* rothe Quecksilberoxyd [Hydrargyrum oxydatum rubrum], Hydrargyrum praecipitatum rubrum, rother Präcipitat, das technisch durch Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Quecksilberoxyd, $(NO_3)_2Hg$,²⁾ mit metallischem Quecksilber dargestellt wird, gegen Oxalsäure beständig ist. Das gelbe Quecksilberoxyd wird übrigens durch längeres Erhitzen auf ca. 300^0 in die rothe Modification übergeführt; es entsteht ja auch das

wie fest das Chlor im Sublimat gebunden ist! — Aqua phagedaenica rubra, eine Mischung von Sublimat mit Kalkwasser, ist eine Suspension von Quecksilberoxyd in Chlorcalciumlösung resp. Kalkwasser.

¹⁾ Das gelbe Quecksilberoxyd wird in der quantitativen Analyse benützt und findet in geschlammtem Zustande Anwendung als Fällungsmittel. — In Cyankaliumlösung, CNK, löst es sich auf unter Bildung von **Quecksilbercyanid**, $Hg(CN)_2$, *Mercuricyanid*: $HgO + 2CNK + OH_2 = Hg(CN)_2 + 2KOH$. Diese Reaction beweist die grosse Affinität des Cyans zum Quecksilber; vgl. auch bei Cyanverbindungen. Das Quecksilbercyanid ist in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol (Unterschied von Sublimat). Durch Ammoniak, NH_3 , wird Quecksilbercyanid nicht gefällt (Unterschied von Sublimat), sondern es löst sich in Ammoniakflüssigkeit auf, unter Bildung von $Hg(CN)_2 \cdot NH_3$. Die ammoniakalische Lösung des Quecksilbercyanids führt gewisse Metallsulfide, wie *CuS*, *ZnS*, *FeS*, *MnS*, *CoS*, *NiS*, beim Eindampfen mit der Lösung und Verglühen des Rückstandes quantitativ über in Oxyde; F.W.S. Dargestellt wird das Quecksilbercyanid durch Lösen von Quecksilberoxyd in Blausäure, durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd, durch Kochen von 1 Theil Ferrocyankalium mit 2 Theilen Mercurisulfat und 8 Theilen Wasser. Beim Erhitzen zerfällt Quecksilbercyanid in Quecksilber, Cyan, $(CN)_2$, und Paracyan, $(CN)_x$.

²⁾ **Salpetersaures Quecksilberoxyd**, $(NO_3)_2Hg$, *Mercurinitrat*, Hydrargyrum nitricum oxydatum, durch Auflösen von Quecksilber in heisser überschüssiger Salpetersäure dargestellt — cf. pag. 158 f. — hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in Form grosser, zerfliesslicher Krystalle, $2(NO_3)_2Hg \cdot H_2O$. Mit viel Wasser liefert es gelbe basische Salze; es dient zur Titration des Harnstoffs nach Liebig und als Reagens auf Eiweisskörper, Millon's Reagens. — Die Darstellung von rothem Quecksilberoxyd aus Mercurinitrat und Quecksilber verläuft nach der Gleichung: $(NO_3)_2Hg + 3Hg = 4HgO + 2NO$.

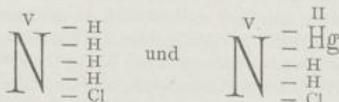
rothe Oxyd beim Erhitzen von Quecksilber an der Luft; cf. pag. 158. Vorsichtig erhitzt wird das Quecksilberoxyd zinnberroth, dann violettschwarz, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an; gegen 400° zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff.

Ammoniak, NH_3 , bewirkt in der Sublimatlösung einen weissen Niederschlag von *Mercuriammoniumchlorid*, NH_2HgCl , [*Hydrargyrum praecipitatum album*], *Hydrargyrum amidatobichloratum*:¹⁾ $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Es ist ein lockeres Pulver von erdig metallischem Geschmack, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Säuren. Da es beim Erhitzen unter Zersetzung sich verflüchtigt, ohne aber zu schmelzen, wird es auch unschmelzbarer weisser Präcipitat genannt, im Gegensatz zu dem schmelzbaren weissen Präcipitat, *Mercuridiammoniumchlorid*,

$$\begin{array}{c} \text{V} \quad \text{II} \quad \text{V} \\ \text{ClNH}_3 - \text{Hg} - \text{NH}_3\text{Cl} \end{array} \quad \text{X}_2 \text{Cl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$$

Alkalicarbonate erzeugen in Sublimatlösung rothbraune Fällungen von Oxychloriden, die eine wechselnde Zusammensetzung aufweisen.²⁾

¹⁾ Der Körper ist ein Salmiak, NH_4Cl , in dem 2 Wasserstoff-Atome durch 1 zweiverthiges Quecksilber vertreten sind.

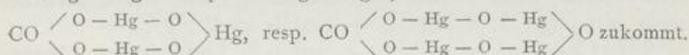


²⁾ Z. B. $2\text{HgCl}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2 = \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 + 2\text{ClK} + \text{CO}_2$; cf. pag. 162, Anm. 4. Es ist sehr interessant, dass primäre Alkalicarbonate, welche vollkommen frei sind von secundärem Salz, in Sublimatlösung keinen Niederschlag hervorrufen; erst nach einiger Zeit scheidet sich eine geringe Menge einer rothen Fällung ab. Dieses Verhalten wird benützt primäre Alkalicarbonate auf einen etwaigen Gehalt an secundärem Carbonat zu prüfen! Daraus geht übrigens hervor, dass die normalen Alkalicarbonate Sublimat gegenüber sich verhalten, wie zur Bildung des HgO ungenügende Mengen von Aetzalkalien, d. h. die schwache Kohlensäure verringert die Basicität im normalen Carbonat derart, dass nur ein Theil des Chlors aus dem HgCl_2 durch jene herausgenommen werden kann. Ferner hat in den Bicarbonaten, welche die doppelte Menge CO_2 enthalten, wie die Carbonate, der basische Charakter des freien Alkalis eine solche Abschwächung erfahren, dass die Bicarbonate auf Sublimat kaum mehr

Jodkalium, JK, fällt aus Sublimatlösung einen zuerst gelblichen, rasch zinnoberroth werdenden Niederschlag von **Quecksilberjodid**, HgJ_2 , *Mercurijodid* [*Hydrargyrum bijodatum*], *Hydrargyrum jodatum rubrum*,¹⁾ welches in Wasser unlöslich ist, in Alkohol, in überschüssigem Jodkalium²⁾ und Mercurichlorid leicht sich auflöst. Aus Weingeist krystallisirt es in quadratischen Octaedern.³⁾

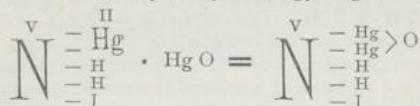
Schwefelwasserstoff, H_2S , ruft zunächst einen weissen⁴⁾ Niederschlag hervor, der allmählich in schwarzes **Quecksilbersulfid**, HgS , *Mercurisulfid*,

einwirken! Ausserdem fällen sowohl Alkalicarbonate, als Bicarbonate, in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass im Mercurinitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, die Säure nur schwach an das Quecksilber gebunden ist, aus der Lösung dieses Salzes braune basische Carbonate, $\text{CO}_3\text{Hg} \cdot 2\text{HgO}$ resp. $\text{CO}_3\text{Hg} \cdot 3\text{HgO}$, welchen die Constitution



¹⁾ Es kann auch gewonnen werden, indem man Quecksilber und Jod im richtigen Verhältniss mit etwas Weingeist zusammenreibt.

²⁾ In Jodkalium löst sich Mercurijodid zu dem Doppelsalz, $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{JK}$; cf. pag. 162, Anm. 3. Eine alkalische Lösung dieses Doppelsalzes ist das **Nessler'sche Reagens**, welches mit Ammoniak, NH_3 , eine braune Fällung gibt und zum *Nachweis der geringsten Mengen Ammoniaks* dienen kann. Die braune Fällung besteht aus Oxydimercuriammoniumjodid, $\text{NH}_2\text{HgJ} \cdot \text{HgO}$:



Basisches Mercuriammonjodid = Oxydimercuriammonjodid.

Dass der Körper thatsächlich ein basisches Salz ist, beweist schon der Umstand, dass freies Ammoniak in der Lösung des Doppelsalzes, $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{JK}$, keinen Niederschlag hervorruft, sondern vielmehr die braune Fällung erst entsteht, wenn man noch Kalilauge hinzufügt!

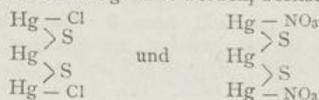
³⁾ Erwärmt man das rothe Quecksilberjodid, so wird dasselbe bei 150° plötzlich gelb und schmilzt bei 253° ; schon vor dem Schmelzen sublimirt es theilweise in gelben, glänzenden rhombischen Nadelchen. Durch Berührung oder Erschütterung gehen letztere wieder über in die rothe Modification, wobei Wärme in Freiheit gesetzt wird; Mercurijodid ist demnach dimorph.

⁴⁾ Aus Sublimatlösung fällt wenig Schwefelwasserstoff, weisses *Mercurisulfochlorid*, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$, aus Mercurinitratlösung weisses *Mercurisulfonitrat*, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$; cf. pag. 161. Die beiden

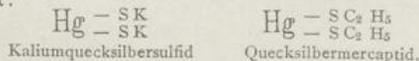
Hydrargyrum sulfuratum nigrum, Aethiops mineralis, übergeht. Es ist *amorph*, ebenso wie das schwarze Schwefelquecksilber, das man erhält beim Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber mit Wasser. Erhitzt man aber das schwarze Schwefelquecksilber bei Luftabschluss, so sublimirt es als dunkelrothe, strahlig-krySTALLINE Masse, die dem natürlich vorkommenden Zinnober sehr ähnlich ist: Hydrargyrum sulfuratum rubrum. In Wasser, Alkohol, Salz- und Salpetersäure lösen sich beide Modificationen nicht, wohl aber in Königswasser;¹⁾ beim Erhitzen an der Luft liefern sie Quecksilber neben Schwefeldioxyd, SO₂; cf. pag. 157.

Zinnchlorür, SnCl₂, liefert mit Quecksilbersalzen zunächst einen weissen Niederschlag von Calomel, ClHg, welcher durch einen Ueberschuss an Zinnchlorür, namentlich aber beim Erwärmen grau wird; *Nachweis des Hg*: I. 2 HgCl₂ + SnCl₂ = 2 HgCl + SnCl₄; II. 2 HgCl + SnCl₂ = 2 Hg + SnCl₄.²⁾ Ueberhaupt führen

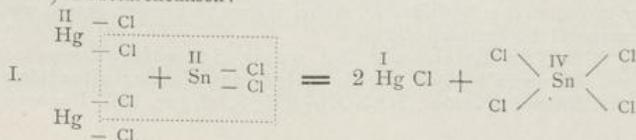
Körper, welche durch mehr Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelquecksilber übergeführt werden, besitzen die Constitution:



¹⁾ Schwefelquecksilber löst sich in Königswasser: 3 HgS + 6 ClH + 2 NO₃H = 3 HgCl₂ + 2 NO + 4 H₂O + 3 S; der abgeschiedene Schwefel wird durch überschüssiges Königswasser weiter zu Schwefelsäure oxydirt! — Frisch gefälltes Schwefelquecksilber ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure, auch beim Erwärmen: *Unterschied des HgS von PbS, Ag₂S, Bi₂S₃, CuS, CdS*, welche Sulfide sich in verdünnter Salpetersäure auflösen. Dasselbe ist ferner unlöslich in gelbem Schwefelammon, (NH₄)₂S₈, *Unterschied von den Sulfiden des As, Sb, Sn*. Schwefelkalium, das ätzendes oder kohlen saures Alkali enthält, löst jedoch Schwefelquecksilber zu HgS · SK₂, das ähnlich dem Mercaptid constituir ist:



²⁾ Structurchemisch:



Reductionsmittel die Mercurisalze leicht in Mercurosalze und schliesslich in metallisches Quecksilber über.¹⁾

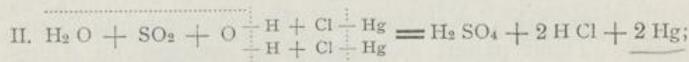
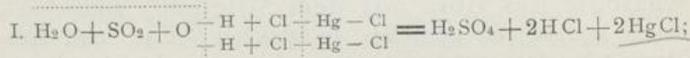
Alle Quecksilberverbindungen verflüchtigen sich beim Erhitzen — *charakteristisch für Hg* — und zwar meist unter Zersetzung; nur wenige, wie Calomel und Sublimat, verflüchtigen sich unzersetzt.

Aus allen Quecksilberverbindungen wird beim Erhitzen mit Soda, CO_3Na_2 , metallisches Quecksilber abgeschieden, das sich in dem kälteren Theil des benützten Apparates in Form eines Spiegels oder kleiner Tröpfchen ansetzt; *charakteristisch für Hg*.²⁾ $\text{Hg Cl}_2 + \text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{CO}_3\text{Hg} + 2\text{ClNa}$, und, $\text{CO}_3\text{Hg} = \text{Hg} + \text{CO}_2 + \text{O}$.

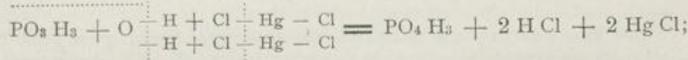
Der III. Gruppe gehören folgende Elemente an:



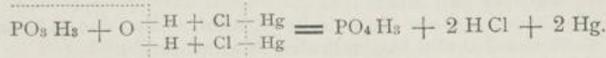
¹⁾ Schweflige Säure, SO_2 , wirkt nach folgenden Gleichungen:



Phosphorige Säure, PO_3H_3 , reducirt bei gewöhnlicher Temperatur die mit Salzsäure versetzten Lösungen von Quecksilberverbindungen langsam, aber vollständig zu Calomel, Cl Hg ; wichtig für die quantitative Bestimmung des Quecksilbers:



erst beim Erwärmen bildet sich metallisches Quecksilber:



²⁾ Man kann Quecksilberverbindungen auch daran erkennen, dass beim Eintauchen eines blanken Kupferblechs in deren Lösung letzteres sich mit einer Schicht metallischen Quecksilbers überzieht, die beim Reiben glänzend wird und beim Erhitzen verschwindet.