

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

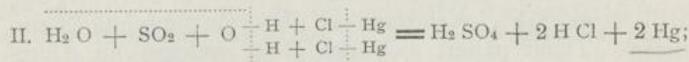
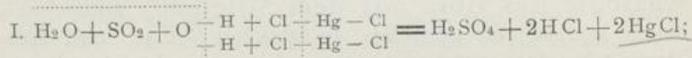
Alle Quecksilberverbindungen verflüchtigen sich beim Erhitzen — *charakteristisch für Hg* — und zwar meist unter Zersetzung; nur wenige, wie Calomel und Sublimat, verflüchtigen sich unzersetzt.

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, $\text{CO}_3\text{Hg} = \text{Hg} + \text{CO}_2 + \text{O}$.

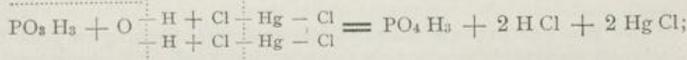
Der III. Gruppe gehören folgende Elemente an:



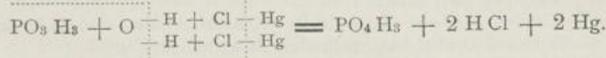
¹⁾ Schweflige Säure, SO_2 , wirkt nach folgenden Gleichungen:



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.

2. Bor,
 3. Aluminium,
 4. Scandium,
 5. Gallium,
 6. Yttrium,
 7. Indium,
 8. Lanthan,
 9. Erbium?¹⁾
 10. Ytterbium,
 11. Thallium.²⁾

Diese vorzugsweise dreiwertigen Elemente —
 III III
 Oxyde, R_2O_3 , Salze, RX_3 — stehen unter sich in ganz ähnlicher Beziehung, wie die Elemente der II. Gruppe; cf. pag. 124 f. Typisches Element ist das Bor. An dessen Oxyd, B_2O_3 , fällt vor Allem die Leichtigkeit auf, mit welcher dasselbe in Polyborsäuren, z. B. $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$, übergeht. Letztere Eigenschaft wiederholt sich beim Siliciumdioxid, SiO_2 , so dass schon dadurch die grosse Analogie des Bors mit dem Silicium³⁾ zum Ausdruck kommt; cf. pag. 24. In gleicher Weise zeigt das Verhalten der entsprechenden Fluorverbindungen, BF_3 resp. SiF_4 , vollkommene Uebereinstimmung (siehe diese). Dann nähert sich das Bor, welches im Allgemeinen metalloïden Charakter aufweist, in manchen Eigenschaften dem Aluminium,⁴⁾ cf. pag. 27, so dass es gewissermassen einen Uebergang von den Metalloïden zu den Metallen bildet.

¹⁾ Was das Erbium anbetrifft, so ist dessen Stellung im periodischen System noch ganz unsicher, um so mehr, als die elementare Natur des Körpers durchaus zweifelhaft erscheint; cf. nächste Seite, Anm. I.

²⁾ Vgl. pag. 37, Anm. 1.

³⁾ Ebenso gleicht das freie Bor dem Silicium, und da letzteres dem Kohlenstoff ähnlich ist, auch dem Kohlenstoff.

⁴⁾ Z. B. bildet das Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , Salze, die »Aluminate«, AlO_2K resp. AlO_2Na , die den »Metaboraten«, BO_2K resp. BO_2Na , entsprechen. Ausserdem geht das Bor mit Phosphorsäure die dem Aluminiumphosphat, PO_4Al , analoge Verbindung, PO_4B , ein. Wegen den Analogien des Aluminiums mit dem Beryllium hat das Bor natürlich auch gewisse Aehnlichkeit mit Beryllium.

Die paaren Reihen der III. Gruppe werden eingenommen von den Metallen der seltenen Erden¹⁾: Scandium,²⁾ Yttrium, Lanthan, Ytterbium, deren Oxyde noch ausgesprochen basischen Charakter besitzen. Ferner ist das Aluminium das Element »mit niedrigstem Atom-Gewicht« in den unpaaren Reihen, analog dem Magnesium in der II. Gruppe, ein Leichtmetall. Im Gegensatz zu den Oxyden der Scandium-Reihe, hat aber der basische Charakter des Aluminiumoxydes, Al_2O_3 , eine derartige Abschwächung erfahren, dass es *starken Basen, KOH, NaOH*, gegenüber sich wie eine *schwache Säure* verhält; cf. pag. 179 f. Die

¹⁾ In Folge der erdartigen Beschaffenheit ihrer Oxyde und ihres seltenen Vorkommens in den ebenso seltenen schwedischen resp. grönländischen Mineralien: Cerit, Euxenit, Gadolinit, Thorit etc., fasst man Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, ferner Erbium, Cer (IV. Gruppe), Didym (V. Gruppe), Holmium (Soret's Element X), Samarium, Terbium, Thulium, zusammen unter dem Namen »Metalle der seltenen Erden«. Diese Metalle zerfallen in zwei Klassen: I. Solche, deren Salzlösungen kein Absorptionsspectrum geben, wie Sc, Y, La, Yb, Ce, Tb, und II. Solche, deren Salzlösungen Absorptionsspectren hervorrufen, wie Di, Er, Ho, Sa, Tm. Alle diese Körper werden aus ihren Salzlösungen durch Oxalsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, gefällt (Analogie mit den alkalischen Erden) und liefern meist schwer-

lösliche Sulfate resp. Kalium-Doppelsulfate der Form $(\text{SO}_4)_3\text{R}_2 \cdot 3 \text{SO}_4\text{K}_2$ (Unterschied von Al, Ga, In). Mit den Elementen der »Aluminium-Reihe« haben sie die Eigenschaft gemeinsam, dass sie durch

Ammoniak, NH_3 , aus ihren Lösungen als Hydroxyde, $\text{R}(\text{OH})_3$, fällbar sind (Unterschied von den alkalischen Erden). Was nun die Körper selbst anbetrifft, so soll nochmals hervorgehoben werden, dass die »Absorptionsspectren-erzeugenden seltenen Erdmetalle« keine Elemente, sondern sehr wahrscheinlich Gemenge sind, was Auer von Welsbach bereits 1885 für das Didym sicher nachwies; vgl. pag. 4, Anm. 2. — Die Reindarstellung der seltenen Erden scheint noch dadurch erschwert zu sein, dass ein sicheres Kriterium dafür, ob eine Absorptionsspectren-erzeugende Erde mit Erden der I. Klasse verunreinigt ist, wohl kaum existirt.

²⁾ Das Scandium, $\text{Sc} = 44.0$, beansprucht als »*Ekabor*« Mendelejeff's besonderes Interesse; cf. pag. 33. Sein Kaliumdoppelsulfat, $(\text{SO}_4)_3\text{Sc}_2 \cdot 3 \text{SO}_4\text{K}_2$, ist unlöslich in Kaliumsulfatlösung, dagegen löslich in warmem Wasser. Sein Oxyd, Sc_2O_3 , gleicht im Aussehen der Magnesia; sein Hydroxyd, $\text{Sc}(\text{OH})_3$, wird durch Alkalilauge als gelatinöse Masse gefällt und ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich (Unterschied von Aluminium).

weiteren Glieder der »Aluminium-Reihe« das Gallium,¹⁾ Indium,²⁾ Thallium,³⁾ deren Oxyde sich gegen Alkalien

¹⁾ Ein eben solches Interesse, wie dem Scandium, gebührt dem Gallium, Ga = 69,8, als dem »Ekaaluminium« Mendelejeff's; cf. pag. 33. Lecoq de Boisbaudran entdeckte es bei einer spectroscopischen Untersuchung der Zinkblende von Pierrefitte (Pyrenäen); später fand er es noch in der gelben Blende von Asturien und in der schwarzen von Bensberg. Das Funkenspectrum seines Chlorids zeichnet sich durch zwei violette Linien aus. Gallium selbst ist ein weisses hartes Metall vom Schmelzp. 30,1° — spec. Gew. 5,9. Wie Aluminium löst es sich in Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung. Sein Oxyd, Ga₂O₃, bildet eine weisse Masse und löst sich, gleich dem Hydroxyd, Ga(OH)₃, das durch Alkalilaugen als flockiger Niederschlag fällt, leicht in Alkalien (Analogie mit Aluminium und Zink), weniger leicht in Ammoniak (Analogie mit Zink). Das Chlorid, GaCl₃, grosse farblose Krystalle, schmilzt bei 75°, siedet zwischen 215 bis 220°. An der Luft raucht es, ähnlich dem Aluminiumchlorid, und bildet unschwer basische Salze. Das Sulfat, (SO₄)₃Ga₂, liefert mit Ammonsulfat den »Alaun«, (SO₄)₃Ga₂ · SO₄(NH₄)₂ · 24 H₂O. Ausser dem Trichlorid existirt noch ein Dichlorid, GaCl₂, farblose Krystalle vom Schmelzp. 164° und Siedep. 535°. Schwefelwasserstoff fällt Gallium nur aus essigsaurer Lösung (Analogie mit Zink).

²⁾ Auch das Indium, In = 113,5, verdankt der Spectralanalyse seine Entdeckung. 1863 fanden es Reich und Richter in einer Freiburger Zinkblende. Sein Spectrum besteht aus einer intensiven, tief indigoblauen Linie, welche dem Metall den Namen gab, und einer schwächeren violetten Linie. Indium ist ein silberweisses, weiches, zähes Metall vom spec. Gew. 7,42 und dem Schmelzp. 176°. Sein Oxyd, In₂O₃, ist ein gelbes Pulver. Sein Hydroxyd, In(OH)₃, wird durch Alkalien gelatinös gefällt und ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich (Analogie mit Aluminium und Zink). Das Chlorid, InCl₃, farblose glänzende Blättchen, ist sehr zerfliesslich, lässt sich unzersetzt verdampfen und bildet leicht basische Salze. Das Sulfat gibt ebenfalls mit Ammonsulfat den »Alaun«, (SO₄)₃In₂ · SO₄(NH₄)₂ · 24 H₂O, reguläre Octaëder von Schmelzp. 36°. Indiumsulfid, In₂S₃, fällt durch Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag, der sich in Schwefelkalium zu dem Sulfosalz, In₂S₃ · SK₂ = 2 In $\overset{\text{S}}{\text{—}}$ SK, auflöst (Analogie mit Zinn). Indiumdichlorid, eine weisse Krystallmasse, zerfällt mit Wasser in Indium und Indiumtrichlorid: 3 InCl₂ = In + 2 InCl₃. Wegen einiger Analogien mit Zink hielt man früher das Indium für ein zweiwerthiges Element; cf. pag. 34.

³⁾ Gleich dem Gallium und Indium, wurde ferner das Thallium, Tl = 203,6, auf spectroscopischem Wege aufgefunden. Crookes entdeckte es 1861 im »Selenschlamm« der Schwefelsäurefabrik von Tilkerode am Harz und gab dem Element seinen Namen, abgeleitet von θάλλος (ein grüner Zweig), da es die nichtleuchtende Flamme prachtvoll grün färbt. Das Spectrum der Flamme besitzt eine

wie das Aluminiumoxyd verhalten, gehören jedoch, gleichfalls in Analogie mit den Elementen der »Magnesium-Reihe«: Zink, Cadmium, Quecksilber,¹⁾ zu den Schwermetallen; cf. pag. 125.

glänzend grüne Linie. Reines Thallium ist glänzend bläulich-weiss, ähnlich dem Blei, aber weicher als dieses Metall; sein spec. Gew. beträgt 11.8, es schmilzt bei 290°. In der Natur findet sich das Thallium spärlich, aber ziemlich verbreitet, wie in vielen Schwefel- und Kupferkiesen und einigen lithionhaltigen Glimmern, ferner in Soolen, von welchen die Nauheimer Mineralquelle erwähnt sei. Der Crookesit von Skrikerum enthält 17.25 Procent Thallium. An dem Thallium zeigt sich so recht der Einfluss des hohen Atom-Gewichtswerthes, cf. pag. 119. Thallium ist nicht allein dreiwertig in den *Thalliumverbindungen*, sondern es tritt auch noch einwertig auf: *Thallosalze*. Und die Eigenschaften der letzteren sind derart eigenthümlich, dass Dumas Thallium das »Schnabelthier der Metalle« nannte. Es löst sich nämlich das Thalloxyd, Tl_2O , ein schwarzes Pulver, in Wasser zu Thallohydroxyd, $TlOH$, dessen farblose Lösung stark alkalisch reagirt; eine weitere Analogie mit den Alkalien bildet die Löslichkeit des Thallocarbonates, CO_3Tl_2 , sowie des Thallosilicates, $Si_10O_{23}Tl_6$, in Wasser, und die Isomorphie der Thallophosphate, des Thallomagnesiumsulfates, $SO_4Mg \cdot SO_4Tl_2 \cdot 6H_2O$, und des sog. »Thalliumalauns«, $(SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4Tl_2 \cdot 24H_2O$, mit den entsprechenden Kaliumsalzen; dann ist das Thalloplatinchlorid, $PtCl_6Tl_2$, analog dem Kaliumplatinchlorid, in Wasser schwer löslich. Auf der anderen Seite gleicht aber das Thallochlorid, $ClTl$, welches durch Salzsäure als weisser, käsiger, am Licht violett werdender Niederschlag gefällt wird, das weisse, schwer lösliche Thallo-bromid, $BrTl$, und das Thallojodid, JTl , eine hellgelbe, sehr schwer lösliche Fällung, den entsprechenden Silber-Verbindungen. Ferner erzeugt Schwefelammon einen schwarzen Niederschlag von Thallosulfid, Tl_2S , der in Mineralsäuren leicht löslich ist, Thallosulfid wird auch aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt — Analogie mit Zink. Dazu kommt noch, dass das Thalliummetall in seinen physikalischen Eigenschaften sich dem Blei nähert, wodurch die Bezeichnung »Schnabelthier der Metalle« wohl gerechtfertigt erscheint. Das Thallioxyd, Tl_2O_3 , ist schwarz, das Hydroxyd, ein braunes Pulver, hat die Formel $TlO(OH)$. Thallchlorid, $TlCl_3$, krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen, sehr zerfliesslichen Prismen. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Thallhydroxyd in Kalilauge färbt sich dieselbe intensiv violett, wahrscheinlich in Folge der Bildung von thalliumsaurem Kalium. Alle Thalliumverbindungen sind giftig. Sie dienen zur Herstellung des »Thalliumglases«, welches noch stärker lichtbrechend ist als Bleiglas.

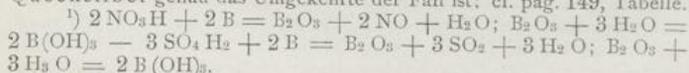
¹⁾ Aber es zeigt sich ein ganz bedeutender Unterschied im Verhalten der Metalle darin, dass in der Reihe Gallium, Indium, Thallium mit zunehmendem Atom-Gewicht auch der Schmelzpunkt sich erhöht: Ga = 69.8 schmilzt bei 30.1°, In = 113.5 bei 176°,

Bor.

$$B = 11.0.$$

Das Bor findet sich natürlich als Borsäure, $B(OH)_3$, ferner als Borax unter dem Namen »Tinkal«, $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$, als Borocalcit, $B_4O_7Ca \cdot 4H_2O$, und Boracit, $2B_8O_{15}Mg_3 \cdot MgCl_2$. Durch Glühen von Bortrioxyd mit Natrium bei Luftabschluss erhält man das *amorphe Bor*: $4B_2O_3 + 6Na = B_2 + 6BO_2Na$. Man zieht die Schmelze mit Wasser aus, wodurch das Natriumborat in Lösung geht und das Bor als grünlich braunes Pulver hinterbleibt. An der Luft verbrennt dieses amorphe Bor mit starkem Glanz zu Bortrioxyd, B_2O_3 , Salpeter- oder Schwefelsäure oxydiren es zu Borsäure,¹⁾ Alkalilaugen lösen es beim Kochen, analog dem Beryllium, Aluminium, Silicium, unter Wasserstoffentwicklung: $2B + 2KOH + 2H_2O = 2BO_2K + 3H_2$. *Krystallisirtes Bor* entsteht beim Glühen von Bortrioxyd mit Aluminium: $B_2O_3 + Al_2 = B_2 + Al_2O_3$. Das reducirte Bor löst sich im überschüssigen Aluminium und krystallisirt beim Erkalten der Schmelze aus. Man entfernt nun das noch vorhandene Aluminium durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure; hierbei resultirt das Bor in durchsichtigen, glänzenden quadratischen Krystallen²⁾ vom spec. Gew. 2.63, welche in Bezug auf Glanz, Lichtbrechungsvermögen und Härte³⁾ dem Diamant sehr ähnlich sind. Krystallisirtes Bor besitzt grössere Beständigkeit als amorphes;⁴⁾ beim Glühen wird es nicht oxydirt,

$Tl = 203.6$ bei 290° , während in der Reihe Zink, Cadmium, Quecksilber genau das Umgekehrte der Fall ist; cf. pag. 149, Tabelle.



²⁾ Gewöhnlich sind die Borkrystalle etwas gefärbt; sie enthalten meist Aluminium und Kohlenstoff als Verunreinigung.

³⁾ Nach Mohs unterscheidet man 10 Härtegrade: 1. Talk, 2. Steinsalz, 3. Kalkspath, 4. Flusspath, 5. Apathit, 6. Feldspath, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant; Härtescala.

⁴⁾ Amorphes Bor ist daher bedeutend reactionsfähiger; es vereinigt sich z. B. direct mit Stickstoff, wenn man es in einen Strom von Stickstoff oder Ammoniak erhitzt; der entstehende **Borstickstoff**, BN , bildet sich auch beim Glühen eines Gemenges von Bortrioxyd mit

Säuren greifen es kaum an, nur beim Schmelzen mit Aetzkalkalien liefert es, wie amorphes Bor, Metaborate, BO_2R .

Der metalloïde Charakter des Bors zeigt sich besonders in der Fähigkeit, mit Wasserstoff eine flüchtige Verbindung einzugehen; cf. pag. 31. Der **Borwasserstoff**, BH_3 , bildet sich beim Zersetzen von Bormagnesium, welches durch Erhitzen von Bor oder Bortrioxyd mit Magnesium erhalten wird, vermittelt Salzsäure. Er ist ein sehr unangenehm riechendes, wenig beständiges Gas und konnte noch nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Er verbrennt mit heller grüner Flamme unter Abscheidung von **Bortrioxyd**, B_2O_3 , Borsäureanhydrid, das in Wasser zu **Borsäure**, $\text{BO}_3\text{H}_3 = \text{B}(\text{OH})_3$, [Acidum boricum sive boracicum], sich auflöst. In der Natur findet sich die Borsäure als »Sassolin«, ferner in manchen Mineralwässern (Aachen, Wiesbaden), dann entströmt sie in den »Maremmen«¹⁾ Toscana's mit Wasserdämpfen — »Fumarolen«, »Suffionen« — aus Erdspalten, namentlich bei Monte Cerboli, und kommt auch in Form von Salzen vor; (siehe oben). In Toscana gewinnt man die Borsäure durch Einleiten der Fumarolen (Suffionen) in gemauerte, mit Wasser angefüllte Bassins (Lagunen). Diese sind derart angeordnet, dass die entstehende Borsäurelösung aus den höher gelegenen in die niedriger angelegten abfließen kann, so dass das letzte Bassin eine concentrirte Borsäurelösung enthält. Durch Verdampfen in Bleipfannen, deren Boden von heißen Fumarolen-Dämpfen erwärmt wird,²⁾ erhält man die rohe Borsäure, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Chemisch reine Borsäure wird dargestellt, indem man eine Lösung von Borax, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, in vier Theilen kochenden Wassers mit starker Salzsäure bis zur sauren Reaction

Kohle im Stickstoff oder in der Luft; er ist ein weisses amorphes Pulver, das beim Erhitzen mit glänzend grünlich-weissem Licht phosphorescirt. Leitet man über Borstickstoff bei 200° Wasserdampf, so zerfällt er in Borsäure und Ammoniak: $\text{BN} + 3\text{H}\cdot\text{OH} = \text{B}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$.

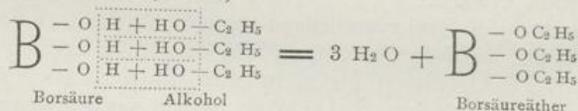
¹⁾ Auch in anderen vulkanischen Gegenden, wie in Californien, auf der Insel Volcano, enthält der ausströmende Wasserdampf Borsäure.

²⁾ Erst durch Benützung dieser natürlichen Wärmequelle wurde die Gewinnung der Borsäure in Toscana rentabel.

versetzt: $B_4O_7Na_2 + 2ClH = B_4O_7H_2 + 2NaCl$; $B_4O_7H_2 + 5H_2O = 4B(OH)_3$; beim Erkalten krystallisirt die Borsäure, $B(OH)_3$, als farblose, perlgänzende, fettig anzufühlende Schuppen aus, welche nochmals umkrystallisirt werden. Die Borsäure löst sich in 25 Theilen Wasser von 14^0 und 3 Theilen Wasser von 100^0 . Ihre Lösung reagirt auf Lackmuspapier nur schwach sauer, sie bräunt, aber erst nach dem Austrocknen,¹⁾ Curcumapapier: *charakteristisch für Borsäure*. Beim Kochen der Lösung verflüchtigt sich Borsäure mit den Wasserdämpfen. Auch in Alkohol ist Borsäure löslich; die alkoholische Lösung²⁾ brennt mit schön grüner Flamme. Die gleiche Flammenfärbung beobachtet man beim Einführen von Borsäure am Platindraht in die nichtleuchtende Flamme des Bunsen-Brenners; borsaure Salze müssen, um die »grüne Färbung« zu erzeugen, vor dem Einführen in die Flamme mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet werden: *Reactionen auf Borsäure und Borate.*³⁾ Erhitzt, verliert die Borsäure bei 100^0 ein Mol. Wasser und

¹⁾ Alkalien bräunen das gelbe Curcumapapier sofort, Säuren lassen aber die Braunfärbung wieder verschwinden, während die rothbraune Färbung durch Borsäure von Säuren nicht verändert und durch Alkalien blauschwarz wird! Diese Reaction auf Borsäure ist namentlich dann sehr charakteristisch, wenn man eine *schwach salzsaure Lösung* der Säure oder ihrer Salze dazu verwendet. Nur darf man nicht vergessen, dass auch concentrirte Schwefelsäure das gelbe Curcumapapier, wahrscheinlich in Folge einer Wasserentziehung, braun färbt.

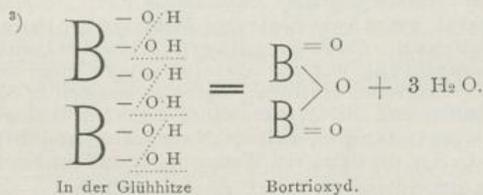
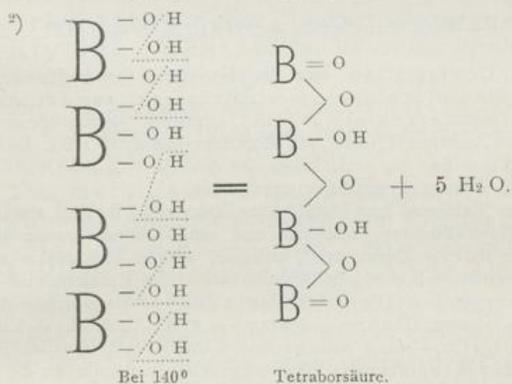
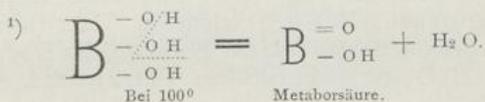
²⁾ Die alkoholische Lösung der Borsäure enthält Borsäure-Triäthyläther, $B(OC_2H_5)_3$:



Die analoge Bildung des Borsäuretrimethyläthers, $B(OCH_3)_3$, aus Borsäure und Methylalkohol (CH_3-OH), wird benützt zur Bestimmung der Borsäure, um die Borsäure quantitativ aus einer Lösung abzudestilliren.

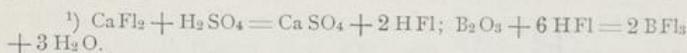
³⁾ Die freie Borsäure *unterscheidet* sich von den Boraten dadurch, dass sie in Alkohol sich auflöst, in welchem die Borate unlöslich sind, und, dass sie die nichtleuchtende Flamme direct grün färbt, während die Borate die grüne Flammenfärbung erst nach dem Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure hervorrufen!

geht über in *Metaborsäure*, BO_2H^1), welche bei 140° in *Tetraborsäure*, $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$,²⁾ verwandelt wird. Beim Glühen entsteht *Bortrioxyd*, B_2O_3 , Borsäureanhydrid³⁾ (siehe oben), als zähe Schmelze, die zu einer glasartigen, sehr hygroskopischen Masse vom spec. Gew. 1.8 erstarrt. Mengt man dasselbe innig mit Kohle und leitet über das glühende Gemenge Chlor, so bildet sich **Borchlorid**, BCl_3 , eine farblose Flüssigkeit; spec. Gew. 1.35, Siedep. 18.23° : $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3 + 3\text{CO}$. Es raucht an der Luft stark und zersetzt sich mit Wasser in Borsäure und Salzsäure: $\text{BCl}_3 + 3\text{H}\cdot\text{OH} = \text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{ClH}$. Beim Erwärmen eines Gemenges von Bortrioxyd mit Fluss-



Da das Bortrioxyd ziemlich feuerbeständig ist, so zersetzt es in der Glühhitze Carbonate, Nitrate, Sulfate, etc. unter Bildung von Boraten.

spath, CaFl_2 , und concentrirter Schwefelsäure entweicht **Borfluorid**, BFl_3 , als farbloses an der Luft stark rauchendes Gas,¹⁾ das sich mit Wasser in Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure,²⁾ BFl_4H , umsetzt: $4\text{BFl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{BFl}_4\text{H} + \text{B}(\text{OH})_3$. Die Bildungsweise und letztere Reaction des Borfluors beleuchtet treffend die Analogie des Bors mit dem Silicium. Das Auflösen von Bortrioxyd resp. Borsäure in Alkalien liefert nun nicht die normalen Borate, von denen nur das Magnesiumsalz, $(\text{BO}_3)_2\text{Mg}_3$, bekannt ist, sondern die **Tetraborate**, wodurch die Tendenz zur Bildung von Polyborsäuren, welche das Bor weiterhin dem Silicium an die Seite stellt, deutlich hervortritt; cf. pag. 168. So gehen auch die Alkalimetaborate, BO_2R ,³⁾ leicht in Tetraborate über und das gewöhnlichste Salz der Borsäure, der Borax,⁴⁾ $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ist gleichfalls ein Tetraborat.



²⁾ Die Constitution der Borfluorwasserstoffsäure ist analog jener der Goldchlorwasserstoffsäure; cf. pag. 121, Anm. 3.

³⁾ Kaliummetaborat, $\text{BO}(\text{OK})$, entsteht durch Zusammenschmelzen von Borsäure, $\text{B}(\text{OH})_3$, mit Kaliumcarbonat, CO_3K_2 . Es bildet undeutliche Krystalle, die sich leicht in das Tetraborat, $\text{B}_4\text{O}_7\text{K}_2$, welches mit 5 Wasser krystallisirt, verwandeln.

⁴⁾ Beim Erhitzen am Platindraht bläht sich Borax stark auf indem das Krystallwasser entweicht und eine lockere weisse Masse, gebrannter Borax (*Borax usta*), entsteht, welche bei stärkerem Erhitzen zu farblosem »Boraxglas« schmilzt und beim Erkalten eine Perle bildet: »Boraxperle«. Die meisten Metalloxyde lösen sich in diesem schmelzenden Glase zu Doppelboraten — z. B.: $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{CuO} = 2\text{BO}_2\text{Na} \cdot (\text{BO}_2)_2\text{Cu}$ — und manche unter ihnen ertheilen der Boraxperle eine charakteristische Färbung: *Cobaltoxyde* färben die Perle blau, *Kupferoxyd* smaragdgrün, *Kupferoxydul* roth, *Chromoxyde* grün, *Manganoxyd* amethystviolett, *Nickeloxyd* gelbbraun, *Eisenoxyd* rothbraun, *Uranoxyd* gelbgrün fluorescirend. — Concentrirte Boraxlösung gibt mit Calciumsalzen einen weissen Niederschlag von Calciumtetraborat, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ca}$, welcher in Säuren, Ammoniak, in Salzen und viel Wasser löslich ist. Mit concentrirter Silberlösung erhält man einen weissen Niederschlag von Silbertetraborat, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ag}_2$, der durch viel Wasser besonders beim Erwärmen braun wird, da sich Silberoxyd, Ag_2O , abscheidet: $\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{Ag}_2 + \text{O} \cdot \text{H}_2 = \text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$; $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{B}(\text{OH})_3$. In verdünnter Lösung bildet sich daher sofort Silberoxyd! Vgl. über Borax pag. 97 f.

Aluminium.

Al = 27.0

Das Aluminium ist nach dem Sauerstoff und Silicium auf unserem Planeten am weitesten verbreitet. Als Oxyd, Al_2O_3 , bildet es den Korund, Rubin, Saphir und, weniger rein, den Smirgel; Oxydhydrate sind der Diaspor, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Bauxit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Vorwiegend findet es sich aber, mit Kieselsäure verbunden, in einer grossen, fast unzählbaren Menge von Doppelsilicaten, unter welchen der Kalifeldspath oder Orthoklas, $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$, die erste Stelle einnimmt; derselbe ist ein Hauptbestandtheil des Granits, Gneises, Syenits, Porphyr etc. Durch Verwitterung derartiger feldspathführender und eisenhaltiger Gesteine entsteht der gewöhnliche Thon, durch Verwitterung des Feldspaths selbst der Porzellanthon oder Kaolin. Andere wichtige Doppelsilicate sind die Glimmer, die Granate u. s. w. Als Kryolith, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{FNa}$, ist Aluminium vorhanden in mächtigen Ablagerungen auf Grönland. — Trotz der grossen Verbreitung des Aluminiums im Boden enthalten nur wenige Pflanzen dies Element, welches im Thierkörper gar nicht vorkommt.

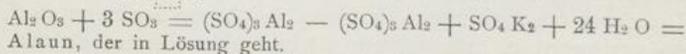
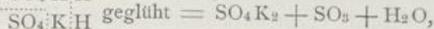
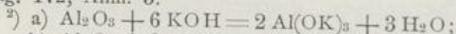
Das metallische Aluminium wurde früher durch Glühen von Aluminiumchlorid mit Natrium erhalten: $\text{AlCl}_3 + 3\text{Na} = \text{Al} + 3\text{ClNa}$, jetzt gewinnt man es durch Elektrolyse einer Lösung von Thonerde in geschmolzenem Kryolith und Flussspath, wobei die Thonerde glatt in Aluminium und Sauerstoff zerfällt. Aluminium ist ein fast silberweisses, glänzendes, dehnbares Metall vom spec. Gew. 2.6, das sich zu Draht ausziehen und in ganz dünne Blättchen schlagen lässt. Es schmilzt bei ungefähr 700° und verändert sich dabei kaum an der Luft; erhitzt man aber Aluminiumblättchen im Sauerstoff so verbrennt es mit hellem Licht. Aluminiumfolie zersetzt Wasser schon bei 100° . Salpetersäure wirkt auf Aluminium nicht ein, cf. pag. 124; concentrirte Schwefelsäure löst es beim Kochen;¹⁾ von Salzsäure wird es

¹⁾ $3\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Al}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_4\text{H}_2 = (\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

schon in der Kälte unter Wasserstoffentwicklung gelöst; auch in Alkalilaugen löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff; vgl. bei Zink, pag. 151, Anm. 1. Das Aluminium wird benützt zur Herstellung von wissenschaftlichen Apparaten, Schmucksachen etc., ob aber Aluminiumgefäße zur Aufbewahrung von Speisen, Getränken u. s. f. dienen können, muss weiteren Erfahrungen in der Praxis anheimgestellt bleiben. Die Aluminiumbronze, die sich durch grosse Härte, Beständigkeit, Glanz, goldähnliche Farbe auszeichnet, wurde bereits pag. 101, Anm. 1 erwähnt.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , welches wegen seines »erdartigen« Aussehens »Thonerde« genannt wird, bildet, durch Glühen von Aluminiumhydroxyd dargestellt, eine weisse, amorphe, nur im Knallgasgebläse schmelzbare Masse. Schwach geglüht löst es sich noch in Säuren und Alkalilaugen, nach starkem Glühen ist es aber darin unlöslich, analog der natürlich vorkommenden krystallisirten Thonerde: Korund,¹⁾ farblose, durchsichtige hexagonale Krystalle, und dessen Varietäten, Rubin (roth), Saphir (blau). Durch Schmelzen mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien resp. mit primärem Kaliumsulfat, SO_4KH , kann man jedoch das Aluminiumoxyd in lösliche Form überführen.²⁾ Die Thonerde ist der Repräsentant der »eigentlichen Erden«, indem die erdartigen Oxyde in ihrem Verhalten mehr oder weniger der Thonerde gleichen.³⁾

¹⁾ Korund ist nach dem Diamant der härteste Körper; cf. pag. 172, Anm. 3.



³⁾ Die Thonerde, Al_2O_3 , ist eine sehr schwache Base, so dass die Lösungen ihrer Salze, selbst ihrer basischen Salze, sofern dieselben nur in Wasser löslich sind, sauer reagiren. Beim Glühen verlieren die Thonerdesalze mit flüchtigen Säuren letztere vollständig und mit sehr schwachen Säuren, wie Kohlensäure, geht die Thonerde überhaupt keine Verbindung ein.

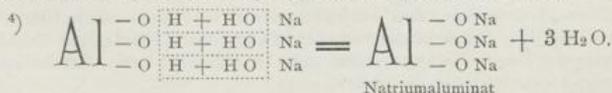
Ammoniak, NH_3 , fällt aus Thonerdesalzen **Aluminiumhydroxyd**, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Aluminium hydratum, als farblosen gequollenen, etwas durchscheinenden Niederschlag,¹⁾ der beim Trocknen hornartig, meist gelblich bis grau wird und auf Pflanzenfarben nicht reagirt.²⁾ In Säuren löst sich das Hydroxyd zu *Aluminiumsalzen*,³⁾ in Alkalilaugen zu den sog. *Aluminaten*,⁴⁾ in welchen

¹⁾ Aluminiumhydroxyd wird ausser durch Ammoniak aus Aluminiumsalzen auch noch gefällt durch Alkalien, welche, im Ueberschuss zugesetzt, das Hydroxyd auflösen, dann durch Schwefelammonium — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$; das gebildete *Aluminiumsulfid* wird aber durch Wasser sofort zersetzt: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$ — ferner durch Alkalicarbonat — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{SO}_4\text{Na}_2$; Aluminiumoxyd liefert jedoch mit Kohlendioxyd keine beständige Verbindung, so dass das Carbonat sofort weiter zerfällt: $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CO}_2$ — schliesslich durch geschlämmtes kohlen-saures Baryum, — $2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}_3\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{BaCl}_2 + 3\text{CO}_2$; *Trennung von Mangan und Zink*. Das geschlämmte kohlen-saure Baryum ist überhaupt ein Reagens auf dreiwertige Metalle,

da es in der Kälte nur Hydroxyde der Form $\text{R}(\text{OH})_3$ auszufällen vermag! — Alle diese Reactionen auf Aluminium treten jedoch nicht ein bei Gegenwart von Weinsäure; cf. pag. 183 f.

²⁾ Wird das überschüssige Ammoniak durch Kochen entfernt, dann ist die Fällung quantitativ.

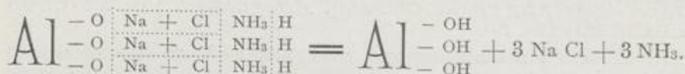
³⁾ Beim Lösen in Salzsäure und Abdampfen resultiren die weissen, zerfliesslichen Krystalle von **Aluminiumchlorid**, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die beim Erhitzen in Wasser, Salzsäure und Aluminiumoxyd zerfallen; cf. pag. 146. Das *wasserfreie Aluminiumchlorid* muss daher auf andere Weise dargestellt werden. Man erhält es analog den entsprechenden Chloriden von Bor, Silicium etc. durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Kohle und Aluminiumoxyd auf Weissgluth im Chlorstrom: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 6\text{Cl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$. Nach Seubert und Pollard entsteht es beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Aluminium. Es bildet weisse, zerfliessliche, hexagonale Blättchen, die gegen 183° sieden; an feuchter Luft stösst es Salzsäuredämpfe aus. Mit Alkalichloriden liefert es wohlcharakterisirte Doppelsalze, wie $\text{AlCl}_3 \cdot \text{ClNa}$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{ClK}$, welche am einfachsten als Salze einer *Aluminiumchlorwasserstoffsäure*, AlCl_4H , betrachtet werden; vgl. Goldchlorwasserstoffsäure, pag. 121.



Die Lösung des Aluminates ist beim Kochen beständig. Durch Erhitzen mit Salmiak, ClNH_4 , wird Aluminiumhydroxyd

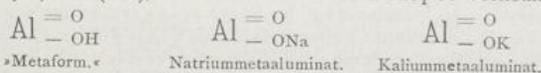
das Aluminiumhydroxyd die Rolle einer Säure spielt: *charakteristisch für Aluminium*. In einer wasserlöslichen Form erhält man Aluminiumhydroxyd durch *Dialyse*¹⁾ von basischem Aluminiumchlorid.²⁾

abgeschieden, indem zugleich Ammoniak, NH_3 , aus der Flüssigkeit entweicht:

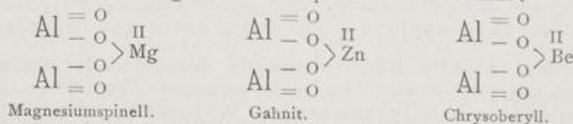


Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, H_2S , oder Kohlendioxyd, CO_2 , in die Aluminatlösung scheidet sich ebenfalls Aluminiumhydroxyd aus, da Schwefelalkali resp. kohlenensaures Alkali entsteht.

Häufig deriviren die Aluminate von dem wasserärmeren Hydroxyd, $\text{AlO}(\text{OH})$, das in der Natur als Diaspor vorkommt:



Diese »Metaform« liegt auch den Spinellen zu Grunde:



¹⁾ Graham's »Dialysator« ist ein weites cylinderförmiges Gefäss, dessen Boden aus thierischer Haut oder Pergamentpapier besteht. Nach dem Einfüllen der zu dialysirenden Lösung stellt man den Dialysator in ein grösseres Gefäss, das destillirtes Wasser enthält. In Folge von »Osmose« gehen nun Säuren, Salze, überhaupt alle krystallisirbaren löslichen Substanzen, die sog. »Krystalloide«, durch die thierische Haut, das Pergamentpapier in das äussere Gefäss, wofür Wasser in das innere Gefäss eintritt, während im Dialysator die nicht diffundirbaren Substanzen, die sog. »Colloide« zurückbleiben. Zu letzteren gehört vor allem der Leim, von dessen Namen colla die Bezeichnung »Colloid« abgeleitet wurde, Gelatine, Gummi, Eiweiss, Stärke, wie die meisten im Thier- und Pflanzenkörper vorkommenden Substanzen. Die mit Hilfe des Dialysators vorgenommene Trennung der Colloide von den Krystalloiden nennt man »Dialyse«. — Eine halbprocentige Lösung des durch Dialyse erhaltenen löslichen Thonerdehydrates — Graham hat derartige Körper »Hydrosole« genannt, im Gegensatz zu den gelatinösen Hydroxyden, den »Hydrogelen« — lässt sich kochen, ohne dass $\text{Al}(\text{OH})_3$ abgeschieden würde. Doch fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf Zusatz der geringsten Menge eines Alkalis, oder von Säuren resp. Salzen aus der Lösung des Thonerde-Hydrosols.

²⁾ Basische Salze d. h. die chemische Verbindung eines normalen Salzes mit seiner Base hat man aufzufassen als

Das gelatinöse Aluminiumhydroxyd hat die Eigenschaft, lösliche Substanzen, z. B. Farbstoffe, aus ihrer Lösung beim Ausfällen mit niedereisen resp. in frischgefälltem Zustande dieselben zu fixiren; darauf beruht die Anwendung der Aluminiumsalze zur Herstellung von »Lackfarben«, sowie ihre Verwendung als »Beizen« in der Färberei. Das normale Hydrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3$, findet sich in der Natur als Hydrargillit. Ausserdem kommt aber noch das Dihydrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (\text{HO})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_2$, und das Monohydrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}(\text{OH})$ natürlich vor; ersteres bildet, mit Eisenoxyd gemengt, das in Südfrankreich in grossen Ablagerungen auftretende Mineral Bauxit, letzteres den Diaspor, welcher durch vorsichtiges Erwärmen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ künstlich erhalten werden kann.

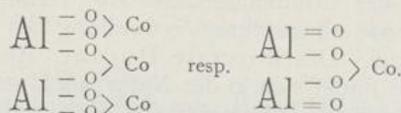
Durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure oder Zersetzen von Kaolin vermittelt Schwefelsäure und Krystallisation der klaren Lösung entsteht **schwefelsaures Aluminium**, $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, *Aluminiumsulfat* [Aluminium sulfuricum], in Form leicht löslicher, fettig anzufühlender, perlmutterglänzender Blättchen.¹⁾ In der Färberei führt das Aluminiumsulfat den Namen »schwefelsaure Thonerde« oder »concentrirter Alaun«. Mit Kaliumsulfat verbindet es sich, vgl.

Salze, deren Säurereste theilweise durch Hydroxyle ersetzt sind, was zugleich deren *Constitution* ergibt. Aus dieser Definition folgt auch, dass basische Salze nur bei mehrwerthigen Metallen existiren können. — Basische Aluminiumchloride, z. B. $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 = 3\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, entstehen beim Lösen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in einer Auflösung von AlCl_3 . In dem »Oxychlorid«, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$,

sind also »2 Cl« des $\text{Al} \begin{array}{l} - \text{Cl} \\ - \text{Cl} \\ - \text{Cl} \end{array}$ ersetzt durch »2 OH«: $\text{Al} \begin{array}{l} - \text{OH} \\ - \text{OH} \\ - \text{Cl} \end{array}$

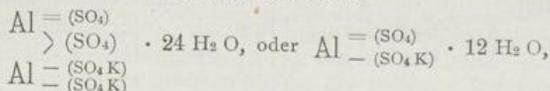
¹⁾ Das reine Aluminiumsulfat, $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, ist nicht hygroskopisch. Durch Verunreinigungen steigt der Wassergehalt des Salzes auf $18\text{H}_2\text{O}$, und dann ist das Salz hygroskopisch. Im Rohr erhitzt, gibt das Salz zuerst Wasser, hierauf Schwefelsäure ab; beim Erhitzen auf Kohle hinterbleibt reines Aluminiumoxyd, unschmelzbar, in der Glühhitze leuchtend; nach dem Befeuchten mit »Cobaltsolution« und nochmaligem Glühen resultirt eine blaue, unschmelzbare Masse, das »Thénard'sche Blau«, Cobaltoaluminat; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CoO}$, resp. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$; *Nachweis des Al:*

pag. 76, zu dem in farblosen regulären Octaëdern krystallisirenden Doppelsulfate, $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, dem **Aluminium-Kalium-Alaun** oder gewöhnlichen **Alaun**¹⁾ [Alumen],²⁾ der sich in 8 Theilen Wasser



Das Aluminiumsulfat liefert leicht basische Salze, z. B. $(\text{HO})_3\text{Al} \cdot (\text{SO}_4) \cdot \text{Al}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, welches in der Natur als »Aluminit« vorkommt und ebenfalls zur Darstellung von Alaun benützt wird.

¹⁾ Es werden daher die **Doppelsulfate**, $(\text{SO}_4)_3\text{R}_2 \cdot \text{SO}_4\text{M}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, welche in regulären Octaëdern krystallisiren, allgemein als „**Alaune**“ bezeichnet. Dabei ist $\text{R} = \text{Al, Cr, Fe, Mn, Ga, In, und, M} = \text{K, Rb, Cs, (NH}_4\text{), }^*\text{Na}$, ferner Ag, Tl, Neben dem Kaliumalaun, $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, sind die bekanntesten der schön krystallisirende, ebenfalls farblose **Ammoniumalaun**, $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, dann der dunkelviolette, fast schwarze **Chromalaun**, $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, und der blasse violette **Eisenammoniakalaun**, $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Ihre *Constitution* wird veranschaulicht durch:



wenn, wie dies häufig geschieht, die Alaun-Formel halbirt wird.

^{*)} Das einwerthige Radical »Ammonium«, NH_4 , besitzt dieselbe chemische Function wie *Kalium*, K ; siehe bei Stickstoff.

²⁾ Zur technischen Gewinnung des Alauns dienen folgende Methoden: 1. Alaunstein wird erhitzt und hierauf mit heissem Wasser ausgezogen; Alaun geht in Lösung, Aluminiumoxyd bleibt zurück; aus der so erhaltenen Lösung krystallisirt der Alaun in Combinationen des Octaëders mit dem Würfel — »Römischer Alaun«. 2. Alaunschiefer, ein Eisenkies (FeS_2) und Braunkohle führender, schiefriger Thon, wird geröstet, alsdann, mit Wasser durchfeuchtet, längere Zeit der Luft ausgesetzt; dadurch oxydirt sich das FeS_2 zu SO_4Fe und SO_4H_2 , welche letztere auf den Thon zersetzend einwirkt: $\text{FeS}_2 + 7\text{O} + \text{OH}_2 = \text{SO}_4\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2$; $(\text{SiO}_2)_3\text{Al}_2 + 3\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SiO}_2\text{H}_2$. Man laugt mit Wasser aus, zerstört das Eisensalz durch Abdampfen, setzt zur Lauge Kaliumsulfat und lässt krystallisiren. 3. Gepulverter Bauxit wird mit Soda erhitzt, das entstandene Natriumaluminat in Wasser gelöst, durch Einleiten von Kohlendioxyd in die geklärte Lösung Aluminiumhydroxyd abgeschieden, und die gebildete

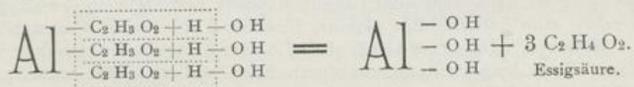
von mittlerer Temperatur resp. in $\frac{1}{3}$ kochendem Wasser löst; diese Lösung besitzt saure Reaction, cf. pag. 178, Anm. 3, und einen süßlich zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er in seinem Krystallwasser, verliert durch stärkeres Erhitzen unter Aufblähen alles Wasser und hinterlässt eine weisse poröse Masse, den gebrannten Alaun [Alumen ustum], der sich in Wasser nur langsam wieder auflöst. Fügt man zur heissen Lösung des Alauns wenig Alkalicarbonat, so dass der anfangs gebildete Niederschlag sich wieder löst, dann krystallisirt der Alaun beim Erkalten in Würfeln: »cubischer Alaun«. Mit mehr Alkalicarbonat entstehen basische Salze, zu welchen auch der natürlich vorkommende Alaunstein oder Alunit, $3[(HO)_2Al \cdot (SO_4) \cdot Al(OH)_2] \cdot SO_4K_2$, gehört. Letzterer findet sich bei Tolfa in der Nähe von Rom, in Ungarn und dient zur Alaun-Gewinnung.

Wird eine vermittelst Soda neutralisirte Aluminiumsalzlösung mit einem Ueberschuss von essigsauerm Natrium, $C_2H_3O_2Na$, versetzt und, nach dem Verdünnen, gekocht, so fällt alles Aluminium als Hydroxyd, $Al(OH)_3$,¹⁾ aus: *Trennung von Mangan und Zink.*

Weinsäure, $C_4H_6O_6$, fällt Aluminiumsalze nicht; ist Weinsäure, Citronensäure und ähnliche Substanzen in genügender Menge vorhanden, so wird das Aluminium

Soda wiedergewonnen; vgl. die Verarbeitung von Kryolith auf Soda, pag. 96 f. Das Aluminiumhydroxyd löst man hierauf in Schwefelsäure, und krystallisirt nach Zusatz von Kaliumsulfat.

¹⁾ Z. B. $AlCl_3 + 3NaC_2H_3O_2 = Al(C_2H_3O_2)_3 + 3ClNa$; das zuerst gebildete Aluminiumacetat, $Al(C_2H_3O_2)_3$, das aus diesem Grunde auch in der Färberei vielfach Verwendung findet, wird durch Kochen mit Wasser oder durch Wasserdampf zersetzt:



In der gleichen Weise verhalten sich noch die Acetate des dreiwertigen Chroms und Eisens, während die Acetate des zweiwertigen Mangans und Zinks beim Kochen ihrer Lösung keine Zersetzung erleiden.

durch die gewöhnlichen Fällungsmittel¹⁾ nicht mehr niedergeschlagen!

Phosphorsaures Natrium, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, erzeugt einen weissen, voluminösen Niederschlag von **phosphorsaurem Aluminium**, $\text{PO}_4\text{Al} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Aluminiumphosphat*, welches in Mineralsäuren und Alkalien leicht löslich ist.

Wie pag. 177 erwähnt, bilden sich durch Verwitterung der natürlich vorkommenden Aluminiumdoppelsilicate, z. B. Leucit, $(\text{SiO}_3)_2\text{AlK}$, Albit, $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlNa}$, Orthoklas, $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$, Glimmer u. s. w., die Thonlager, indem unter dem Einfluss der Atmosphärien (Wasserdampf, Kohlendioxyd) die Alkalimetalle als Silicate, die alkalischen Erden als Bicarbonate gelöst und vom Wasser weggeführt werden, wodurch das unlösliche Aluminiumsilicat als »Thon« zurückbleibt. Reines **kieselsaures Aluminium**, *Aluminiumsilicat* [Bolus alba, Argilla], $2(\text{SiO}_4\text{AlH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{SiO}_3)_3\text{Al}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$, ist weiss und führt den Namen Porzellanthon, Kaolin. Thon bildet, mit Wasser angerührt, eine plastische Masse, welche getrocknet und bei hoher Temperatur gebrannt, zusammensintert, hart, aber porös wird. Um die Poren des Thons auszufüllen, setzt man dem feineriebenden Thon ein schmelzbares Silicat z. B. Feldspath zu; bei starkem Glühen schmilzt der Feldspath und, indem er in die Poren des Thons einfliesst, entsteht so eine durchscheinende, glänzende Masse, das *Porzellan*.²⁾

¹⁾ Nicht einmal Schwefelammon vermag aus einer solchen Lösung das Aluminium abzuscheiden. Um das Aluminium unter diesen Umständen nachweisen zu können, ist es nöthig, die organische Substanz durch nicht zu starkes Glühen zu zerstören, bevor man weiter auf Aluminium prüft!

²⁾ Das Steinzeug nähert sich dem Porzellan insofern, als es ebenfalls aus Thon mit einem Flussmittel zusammengesetzt ist. — Fayence ist nach dem ersten Brennen porös und klebt an der Zunge; es erhält eine durchsichtige Glasur, bestehend aus Borax, Quarz, Soda und Bleioxyd. Die gewöhnliche Töpferwaare wird nur aus unreinem Thon hergestellt und ist durch Eisenoxyd etc. gelb, braun, roth gefärbt; sie erhält meist eine leicht schmelzbare Bleiglasur. Aus Thon fertigt man noch die sog. hessischen Tiegel, Chamotte-Tiegel u. s. f., ferner die Passauer Schmelztiegel (mit einem Zusatz von Graphit) und schliesslich die verschiedenen Arten Ziegel. — Unglasirtes Porzellan heisst »Biscuit-Porzellan«.

Cement ist wahrscheinlich ein Doppelsilicat von Calcium und Aluminium; cf. pag. 128, Anm. 1.

Auch der blaue Lasurstein, *lapis lazuli*, ist ein Doppelsilicat von Aluminium mit Natrium, das ausserdem noch Schwefel enthält; seine Constitution kennt man bis jetzt noch nicht. Er wird als Edelstein sehr geschätzt und sein schön blaues Pulver kam früher unter dem Namen »Ultramarin« als kostbare Substanz in den Handel. Gegenwärtig stellt man letzteres künstlich dar durch Erhitzen eines Gemenges von Thon, Soda oder Natriumsulfat, Schwefel und Holzkohle.¹⁾

Bei den Elementen der IV. Gruppe:

- | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------|---------------|
| | 2. Kohlenstoff, | | 3. Silicium, |
| | | | 5. Germanium, |
| 4. Titan, | | 7. Zinn, | |
| 6. Zirconium, | | 11. Blei, | |
| 8. Cer, ²⁾ | | | |
| 12. Thorium, ³⁾ | | | |

¹⁾ Zuerst wird bei Luftabschluss erhitzt, wobei eine grüne Masse — das »grüne Ultramarin« entsteht. Dies wäscht man mit Wasser und erhitzt es nach dem Trocknen mit Schwefelpulver bei Luftzutritt gelinde bis zum Auftreten der gewünschten Blaufärbung — »blaues Ultramarin«. Salzsäure zersetzt das Ultramarin, indem die blaue Farbe unter Abscheidung von Schwefel und Freiwerden von Schwefelwasserstoff verschwindet, weshalb im Ultramarin neben dem Natriumaluminiumsilicat noch die Existenz eines Natriumpolysulfides angenommen wird. Auch »violette« und »rothes Ultramarin« lässt sich darstellen, wenn man über das gewöhnliche Ultramarin zwischen 100 bis 150° Luft und Chlorwasserstoff leitet.

²⁾ Das Cer, $Ce = 141.1$, bildet, entsprechend der für die IV. Gruppe charakteristischen Oxydform, RO_2 , das Dioxyd, CeO_2 , ein weisses, schwach gelbstichiges Pulver, dessen Salze, die Cerisalze, roth oder gelb sind. Vom Cer kennt man noch das Oxyd, Ce_2O_3 , ein bläulich graues Pulver, das mehr basische Natur besitzt als das Dioxyd und die Cerosalze liefert; vgl. auch pag. 169, Anm. 1.

³⁾ Vgl. pag. 37, Anm. 1.